



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



CSIC  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA  
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA

# **Zeolitas y metales soportados como catalizadores para la obtención de productos de Química Fina a partir de la Biomasa**

Tesis doctoral

*Presentada por*

ANDREA GARCÍA ORTIZ

*Dirigida por*

DRA. SARA IBORRA CHORNET

DRA. MARÍA JOSÉ CLIMENT OLMEDO

Valencia, Septiembre de 2019



A ti, mi estrella. ¡Siempre conmigo, siempre juntas!



# Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer al Instituto de Tecnología Química como institución y más concretamente a las personas responsables que me otorgaran la beca predoctoral Severo Ocho “La Caixa” la cual, me ha permitido llevar a cabo el desarrollo de mi Tesis Doctoral. Extender este agradecimiento a la entidad de La Caixa por su programa de becas.

A mis directoras de Tesis, las profesoras Sara Iborra Chornet y Maria Jose Climent Olmedo, de las que simplemente diré que, si volviera a empezar la presente Tesis y pudiera elegir, las elegiría a ellas. Gracias por el continuo apoyo, ayuda, comprensión y un largo etcétera. Con ellas siempre me he sentido valorada, siempre han escuchado mis propuestas, aunque fueran un sin sentido y me han transmitido los conocimientos necesarios para desarrollar la presente Tesis. Además, a nivel personal ha sido un placer trabajar con ellas llegando a romper la barrera Directora-Doctoranda, por todo ello mi más sincero agradecimiento.

Me gustaría agradecer a todos mis compañeros del ITQ que de una forma u otra han intervenido y me han ayudado en mi Tesis Doctoral. A todos los técnicos que día a día realizan las pruebas de caracterización. Al servicio de microscopía de la Universidad Politécnica de Valencia por su ayuda en las “largas” estancia en el TEM.

A mis compañeros del 1B1, 1B2 y 1B3 que han pasado por ellos durante estos 5 años. A Pablo y Carmen dos personas que siempre han estado dispuestos a ayudarme con una gran sonrisa y poca queja, dos personas con las que además es imposible no “echarse” unas risas. A Borja y Lina, el mejor compañero de laboratorio que pude tener y a la mejor compañera de risas y lloros. A Karen, una buena persona y gran compañera que no hace falta acabar la frase para que ya te conteste que Sí que ella te ayuda.

A mis flamings, Sebas, Chema y Alejandro, a Rosa y José Ramón. ¿Qué decir de ellos? Pues simplemente decirles gracias y gracias, gracias por las comidas

distendidas, divertidas de esas que, aunque durasen 15min te hacían desconectar de una forma increíble, gracias por las risas, pero sobre todo gracias por apoyarme, ayudarme y ser los oídos que escuchaban en miles de momentos mis desahogos. Me gustaría acordarme de Clara que gracias a ella aguanté al principio.

A Javi, mi segundo Ceutí favorito, si alguien me ha ayudado en el ITQ, si sólo pudiera decir un nombre sin lugar a dudas diría el suyo, ya que además de ayudarme laboralmente ha sido un gran apoyo personal durante los momentos más difíciles, además siempre ha sabido sacarme una sonrisa para darme fuerzas para seguir, es una grandísima persona que en muchísimas ocasiones ha mirado antes por mí que por el mismo, así que no hay palabras para darle las gracias.

A mi mitad, Lau, simplemente diré que “A la mejor compañera de risas, jergas y fatigas que vivan las amigas”. Aunque nos estemos haciendo viejas, nos queremos igual e incluso más. Ella es esa persona con la no hay secretos con la que puedo ser yo al 110%. Gracias por estar a mi lado nena.

A toda mi familia, mi pilar fundamental en la vida, sin ellos nada de esto hubiera ocurrido, OS QUIERO. A mi primo. A mi tía, por su apoyo, comprensión, por los ratitos de piscina desahogándome de la vida en general, uno de mis grandes apoyos en el día a día.

¡A mi padre y mi hermana, no sé ni que decir de ellos, son el motor que me ha ido empujando, tenemos la medalla de oro en apoyarnos e intentar tirar “palante”, siempre han creído en mi de una forma que ni yo misma hacía, y aunque me desesperéis de vez en cuando... OS QUIERO MUCHISIMO!

A mi yaya, la mujer más fuerte y valiente que conozco. A la que la vida le ha puesto muchas zancadillas, incluyendo la peor que podría haberle puesto, y ella se levanta y sigue luchando por y para los que aún estamos aquí dándonos amor incondicional y sin pedir nada a cambio. Y aunque se lo digo a diario lo haré una vez más TE QUIERO YAYA.

A “mi marido”, “mi chico”, “mi compañero”, “mi”, “mi”, “mi”, no me hacen falta etiquetas para ti eres mi todo, Javi. Si alguien ha estado conmigo apoyándome, pasando conmigo los malos tiempos, levantándome tras cada batacazo para seguir, para mirar atrás sólo con alegría y una sonrisa, quedándonos sólo con lo bueno esa persona has sido tú. Gracias por aguantarme, soportar mi mal genio, mis contestaciones, mi difícil día a día, en fin, gracias por todo y gracias al destino porque hace más de 7 años te cruzaras en mi camino. Porque te debo tanto que no se ni como decirlo y sé que te voy a seguir debiendo más y más cada día. ¡Gracias por dejarme pasar la vida a tu lado, TE AMO!

Me gustaría nombrar a un gran hombre, un hombre que estaba lleno de vitalidad, jamás he conocido ni conoceré otro hombre igual, una graaaandísima persona que nos trasmitía alegría a todas las personas que estábamos a su lado, que tiraba del carro de todo y con todos...incluso de mi primo, mi hermana y de mi subidos los tres en una carretilla, gracias yayo, aunque ya no estés hoy con nosotros siempre te tenemos presente. Junto a mi yaya formaban el combo perfecto y a los que les debemos tanto que nunca podríamos agradecerérselo ni en 3 vidas.

Y por último y más importante para mí, quiero darle las gracias a la persona más importante de mi vida, mi madre, mi estrella, mi guía. Simplemente con mirarnos lo sabíamos todo, reíamos sin hablar, llorábamos sin hablar, somos cómplices, amigas, madre e hija. Una relación tan especial que no se ni explicar. Hoy en día soy la persona que soy gracias a ti. Tu es todo lo que me gustaría llegar a ser. La persona más especial que se me va a cruzar en la vida jamás. El hueco que has dejado en mi es tan grande que nunca se va a poder llenar. Así que te dedico esta tesis y todo lo que consiga en mi vida, porque TE QUIERO, tanto que estas palabras me parecen necias para lo que te mereces. A TI MI ESTRELLA, sigue guiándome....

*Agradecimientos*

---



# ÍNDICE

<b>Agradecimientos</b> .....	<b>III</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	<b>1</b>
1. Desarrollo sostenible.....	<b>4</b>
1.1. Química Sostenible y Química Verde.....	<b>4</b>
1.2. Economía atómica y Factor E.....	<b>6</b>
1.3. Química Fina.....	<b>8</b>
1.4. Catálisis.....	<b>10</b>
1.4.1. Catálisis heterogénea.....	<b>11</b>
1.4.2. Zeolitas.....	<b>13</b>
1.4.3. Materiales Mesoporosos.....	<b>24</b>
1.4.4. Catalizadores Soportados.....	<b>26</b>
1.4.5. Problemática del empleo de catalizadores heterogéneos.....	<b>29</b>
1.5. Procesos Multietapa.....	<b>29</b>
2. Biomasa.....	<b>30</b>

---

3. Bibliografía.....	47
<b>Objetivos.....</b>	<b>59</b>
<b>Capítulo 2. Valorización simultánea de 5-Hidroximetilfurfural y glicerina en la preparación de dioles útiles como monómeros empleando catalizadores ácidos heterogéneos.....</b>	<b>63</b>
2.1 Introducción.....	65
2.2 Resultados y discusión.....	72
2.2.1 Optimización de las condiciones de reacción.....	72
2.2.2 Alcance de la reacción.....	90
2.3 Conclusiones.....	92
2.4 Sección experimental.....	93
2.4.1 Preparación y caracterización de los catalizadores.....	93
2.4.2 Procedimiento experimental.....	95
2.5 Bibliografía.....	97
<b>Capítulo 3. Síntesis de Surfactantes no iónicos por reacción de 5-Hidroximetilfurfural, glicerina y alcoholes grasos mediante un proceso multietapa empleando catalizadores ácidos heterogéneos.....</b>	<b>103</b>
3.1 Introducción.....	105
3.2 Resultados y discusión.....	110
3.2.1 Estudio de la acetalización del 5-(octiloximetil)furfural con glicerina empleando zeolita Beta.....	111

3.2.2	Síntesis de gliceril acetales del 5-(octiloximetil)furfural mediante un proceso multietapa. . . . .	125
3.2.3	Generalidad del proceso multietapa. . . . .	128
3.3	Propiedades de los surfactantes. . . . .	130
3.4	Conclusiones. . . . .	132
3.5	Sección Experimental. . . . .	134
3.5.1	Preparación y caracterización de los catalizadores. . . . .	134
3.5.2	Procedimiento experimental. . . . .	134
3.5.3	Datos espectroscópicos de los compuestos obtenidos. . . . .	137
3.6	Bibliografía. . . . .	140
<b>Capítulo 4. Síntesis selectiva de Furfuril aminas N-sustituidas mediante un proceso multietapa de Aminación Reductiva de Aldehídos Furánicos con aminas o nitroderivados. . . . .</b>		<b>143</b>
4.1	Introducción. . . . .	145
4.2	Resultados y discusión . . . . .	150
4.2.1	Efecto del tamaño de cristal en la actividad catalítica de catalizadores de Pd/C en la aminación reductiva de HMF. . . . .	164
4.2.2	Estudio de la estabilidad y reusabilidad del catalizador. . . . .	169
4.2.3	Alcance de la reacción de aminación reductiva. . . . .	171
4.2.4	Reacción de aminación reductiva en cascada a partir de nitroderivados. . . . .	173
4.3	Conclusiones. . . . .	175
4.4	Sección Experimental. . . . .	176
4.5.1	Reactivos. . . . .	176

---

4.5.2 Procedimiento general de la reacción de aminación reductiva. . . . .	176
4.5.3 Aminación reductiva de HMF con amoníaco. . . . .	177
4.5.4 Preparación y caracterización de los catalizadores . . . . .	177
4.6 Bibliografía. . . . .	179
<b>Capítulo 5. Síntesis quimioselectiva de surfactantes y biolubri-</b>	
<b>cantes derivados del ácido levulínico y cetonas mediante eteri-</b>	
<b>ficación reductiva. . . . .</b>	<b>183</b>
5.1 Introducción. . . . .	185
5.2 Resultados y discusión. . . . .	190
5.2.1 Efecto del tamaño de las nanopartículas metálicas en la activi-	
dad catalítica. . . . .	194
5.2.2 Optimización de las condiciones de reacción. . . . .	200
5.2.3 Alcance de la reacción de eterificación reductiva. . . . .	202
5.2.4 Estabilidad y reusabilidad del catalizador Pd/C. . . . .	204
5.3 Propiedades surfactantes de las sales sódicas del ácido 4-	
alcoxipentanoico. . . . .	207
5.4 Conclusiones. . . . .	209
5.5 Sección Experimental. . . . .	210
5.5.1 Reactivos. . . . .	210
5.5.2 Preparación y caracterización de los catalizadores. . . . .	210
5.5.3 Procedimiento general de la reacción de eterificación reductiva.	
. . . . .	210
5.5.4 Determinación de mmoles de paladio superficiales. . . . .	211

5.5.5 Características de los compuestos obtenidos. . . . .	213
5.6 Bibliografía. . . . .	217
<b>Capítulo 6. Conclusiones y Publicaciones. . . . .</b>	<b>221</b>
<b>Capítulo 7. Anexos. . . . .</b>	<b>227</b>
<b>Resumen . . . . .</b>	<b>259</b>
<b>Resum. . . . .</b>	<b>263</b>
<b>Abstract. . . . .</b>	<b>267</b>
<b>Índice de Figuras. . . . .</b>	<b>271</b>
<b>Índice de Esquemas. . . . .</b>	<b>281</b>
<b>Índice de Tablas. . . . .</b>	<b>287</b>
<b>Abreviaturas. . . . .</b>	<b>293</b>



# Capítulo 1

# Introducción





La química es la ciencia que se dedica al estudio de la materia y su estructura, concretamente las propiedades, composición y su transformación. Se dice que es posible considerar a la química actual como una evolución de la antigua alquimia.

La química, a grandes rasgos se dedica por un lado al estudio de la materia, de cómo está compuesta, sus propiedades, estructura, así como los cambios térmicos y químicos que puede sufrir como consecuencia de las reacciones químicas. Los procesos o reacciones químicas pueden tener como finalidad la transformación de la energía química liberada durante el proceso en otro tipo de energía, como ocurre en el caso concreto de la combustión de hidrocarburos (reacción exotérmica) que nos permite obtener energía calorífica y mecánica. Además, permite obtener nuevos productos (sintéticos). Concretamente la industria química se encarga de transformar las materias primas, naturales o sintéticas, en compuestos más complejos de gran interés, tales como surfactantes, medicamentos, combustibles, plásticos, aditivos alimentarios, colorantes, etc [1].

Con el paso de los años, es en esta última faceta donde más ha evolucionado la química ya que ha habido cada vez una mayor conciencia de los problemas medioambientales en los se encuentra el planeta. De forma que, la industria química ha ido adaptándose a las demandas de la sociedad. Debido a esto, se ha debatido a nivel mundial cómo cambiar nuestra forma de vida para reducir su impacto sobre el medio ambiente con el fin de promover el desarrollo económico y mejorar el bienestar social. Para conseguir esto, ha surgido un concepto conocido como Desarrollo Sostenible, concepto que engloba la Química Sostenible.

## 1. Desarrollo Sostenible

Este concepto fue introducido por primera vez por la *Comisión Mundial para el Medio Ambiente y Desarrollo (World Commission on Environment and Development)* en 1987, también conocido como informe de Brundtland [2] que indica:

*“El desarrollo sostenible es aquel que satisface las necesidades actuales sin poner en peligro la capacidad de las generaciones futuras de satisfacer sus propias necesidades.” [2, 3]*

### 1.1. Química Sostenible y Química Verde

Según la Química Sostenible, que se centra fundamentalmente en mantener y continuar con el desarrollo ecológico, se encuentra el concepto de “Química Verde”, la cual se basa en el diseño de procesos y productos químicos que permitan reducir y/o eliminar, en la medida de lo posible, la generación y el uso de sustancias químicas peligrosas. La Química Verde surgió durante los años 90 en Estados Unidos. Este término que fue utilizado por primera vez en 1991 por Anastas y Warner, fue definido de la siguiente forma:

*“La Química Verde es la utilización de los principios establecidos que reduce o elimina el uso o generación de sustancias peligrosas en el diseño, manufactura y aplicación de productos químicos” [4]*

Actualmente, los principios de la Química Verde, descritos por Anastas y Warner, constituyen las herramientas para conseguir la sostenibilidad de un proceso químico [5]. Este concepto se ha convertido en la industria en una guía práctica que se compone de doce principios básicos para el desarrollo sostenible de procesos químicos.

A continuación, se desglosan los 12 principios de la Química Verde:

1. **Prevención.** Es mejor prevenir la formación de residuos que tratar de eliminarlos tras su formación.
2. **Eficiencia atómica.** Los métodos sintéticos deben ser diseñados para conseguir la máxima incorporación en el producto final de todas las materias usadas en el proceso.
3. **Síntesis segura.** Siempre que sea posible, se deben diseñar metodologías sintéticas para el uso y la generación de sustancias con escasa toxicidad humana y ambiental.
4. **Productos seguros.** Se deben diseñar productos químicos que, preservando la eficacia de su función, presenten una mínima toxicidad.
5. **Disolventes seguros.** Las sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.) deben reducirse o eliminarse en lo posible y, cuanto menos, deben ser inocuas.
6. **Eficiencia energética.** Las necesidades energéticas deben ser consideradas en relación a sus impactos ambientales y económicos. Los métodos sintéticos deben ser llevados a temperatura y presión ambientales.
7. **Fuentes renovables.** Las materias primas de partida deben ser renovables y no extinguidas, en la medida que esto resulte posible técnica y económicamente.
8. **Evitar derivados.** La formación innecesaria de derivados (bloqueo de grupos, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos) debe ser evitada siempre que sea posible.
9. **Catalizadores.** Los métodos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son superiores a los estequiométricos.
10. **Biodegradabilidad.** Los productos químicos han de ser diseñados de manera que, al final de su función, no persistan en el ambiente, sino que se fragmenten en productos de degradación inertes.

11. **Desarrollar metodologías analíticas para la monitoreo en tiempo real.** Se deben desarrollar las metodologías analíticas que permitan la monitorización a tiempo real durante el proceso y el control previo a la formación de sustancias peligrosas.
12. **Prevención de accidentes.** Las sustancias y las formas de su uso en un proceso químico, deben ser elegidas de manera que resulte mínima la posibilidad de accidentes.

Una vez establecidos los 12 principios que implica una “*Química Verde*” su implantación y seguimiento, en la medida de lo posible, por la industria química y por la sociedad en general, tendrá un gran impacto medioambiental. Por ello se han creado innumerables organismos, instituciones y programas educativos relacionados con la misma.

Aunque se sabe que, es complicado cumplir todos los requisitos que se defienden de forma simultánea, es de vital importancia seguir sus directrices con rigurosidad. Relacionado con ello, Trost y col. en 1991 introdujeron el concepto de “Economía atómica” [6] que, hace referencia a la cantidad de átomos de los reactivos que son introducidos en los productos.

### 1.2. Economía atómica y Factor E

La economía atómica (EA) de un proceso se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$\text{economía atómica} = \frac{\text{Peso molecular del producto final}}{\sum \text{Peso molecular de todas las sustancias}} \times 100$$

Como se puede observar en la fórmula no se incluyen otros parámetros como el empleo de disolventes, por ello el químico Sheldon en 1992 [7] introdujo un nuevo concepto más relacionado con los procesos reales que tienen lugar en la industria química. Así, se definió el factor E, el cual tiene en

cuenta la cantidad de material de desecho generado durante un proceso, es decir, la cantidad en kilogramos de subproductos generados por kilogramo de producto obtenido. La expresión matemática que nos permite el cálculo del factor E de un proceso químico es:

$$\text{Factor } E = \frac{\text{Masa residuos (Kg)}}{\text{Masa productos (Kg)}}$$

Por lo tanto, el factor E es capaz de medir de forma indirecta la cantidad de residuos (disolventes, sales, etc.) que se producen en las industrias químicas. En la Tabla 1.1 se muestra el factor E correspondiente a diferentes sectores de la industria:

**Tabla 1.1:** Factor E en diferentes sectores de la Industria química [7, 8].

Sector Industrial	Producción (Tm/año)	Factor E
<b>Petroquímica</b>	$10^6 - 10^8$	< 0.1
<b>Química a gran escala</b>	$10^4 - 10^6$	1 - 5
<b>Química Fina</b>	$10^2 - 10^4$	5 - 50
<b>Química Farmacéutica</b>	$10 - 10^3$	50 - 100

Evidentemente se desearía que un proceso químico tuviera un factor E de cero lo cual implicaría que todos los materiales de partida que intervienen en el proceso quedarían integrados en el producto final. Tal y como se puede observar las industrias de Química Fina y Farmacéutica son las que más residuos generan, es decir, poseen el valor más elevado del Factor E. De la expresión matemática del factor E se puede deducir que cuanto más elevado es mayor será la cantidad de desechos que se producen. Sin embargo, no sólo es importante considerar el volumen de residuos generados, sino también, su naturaleza y su grado de toxicidad, así como, de los reactivos empleados. Debido a las legislaciones tan exigentes de los países desarrollados en cuanto a los residuos sólidos, vertido, almacenamiento, transporte y uso de reactivos peligrosos y/o nocivos tanto para el ser humano como para el

medio ambiente, se define también un concepto más “verídico” conocido como Factor Medioambiental EQ [9], que resulta del producto obtenido de la multiplicación del Factor E por un valor arbitrario Q el cual, gradúa la agresividad hacia el medio ambiente del reactivo.

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

El factor Q se determina a partir de las frases R de cada uno de los compuestos empelados en un proceso químico, así como del impacto medioambiental que supone su producción. Por lo tanto, un aspecto importante del desarrollo sostenible es que los precios de los productos finales deben reflejar todos los costes, no sólo económicos sino también medioambientales y sociales [10].

Otro factor importante a considerar en un proceso químico es lo que se conoce como Factor Climático o Factor C, introducido por Christensen en 2008 [11], dicho factor relaciona la cantidad de CO<sub>2</sub> producido por la cantidad de producto formado, obteniendo así, un número que revela su renovabilidad:

$$\text{Factor } C = \frac{CO_2 \text{ (Kg)}}{\text{Producto (Kg)}}$$

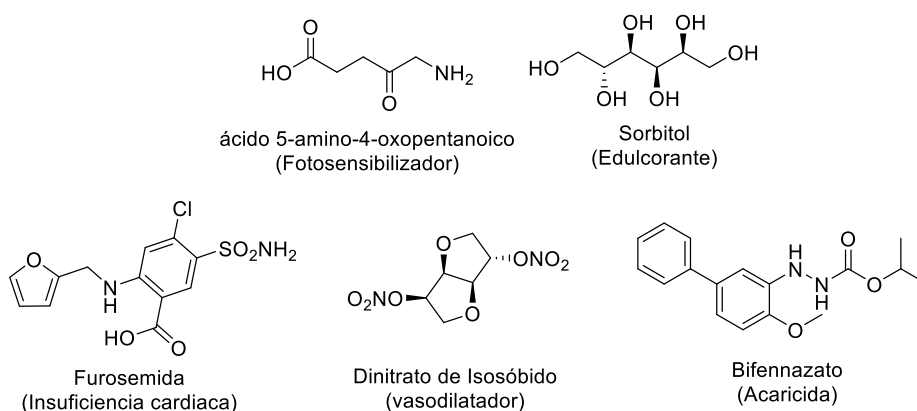
### 1.3. Química Fina

Como se ha comentado anteriormente (Tabla 1.1), la industria de la Química Fina produce una gran cantidad de residuos. La Química Fina se puede definir como un sector de la química que se basa en la obtención de compuestos químicos con un alto valor añadido, normalmente se trata de productos con volúmenes de producción limitado entorno a las 20-400 Tm/año y un elevado precio. Son compuestos orgánicos, habitualmente, que poseen estruc-

turas complejas, que suelen contener heteroátomos, varios grupos funcionales, etc. Se trata de moléculas como fármacos, perfumes, saborizantes, tensioactivos, pigmentos, pesticidas, colorantes, agroquímicos, etc [8, 12].

La manufactura de los productos de Química Fina presenta una serie de características [13] que se resumen a continuación.

- Requieren síntesis con múltiples etapas (de 5 a 10 según productos).
- Son moléculas orgánicas de estabilidad limitada (isómeros, moléculas funcionalizadas).
- Son productos con una vida media corta en el mercado.
- Síntesis realizadas en disolución, a presión ambiente y temperaturas bajas. Se suele trabajar en reactores discontinuos con volúmenes relativamente pequeños (0.5-10 m<sup>3</sup>).
- Los productos finales deben tener una pureza extremadamente alta.
- Alto valor añadido de los productos finales para lograr justificar los altos costes del proceso de producción.
- Generación de grandes cantidades de subproductos que deben ser tratados o reciclados en la medida de lo posible.



**Esquema 1.1.** Estructuras químicas de productos de Química Fina.

En el Esquema 1.1 se incluyen algunos compuestos comerciales de la industria de la Química Fina, cuya síntesis implica varias etapas, e incluso en algunas de ellas se requieren el uso de catalizadores en cantidades estequiométricas y como se ha mencionado con anterioridad se suelen generar una gran cantidad de residuos. Una posible solución de este problema sería la utilización de procesos catalizados enzimáticamente, catálisis homogénea o heterogénea.

#### **1.4. Catálisis**

Como se ha comentado anteriormente la utilización de la catálisis para la síntesis de productos de Química Fina no es un hecho aislado. Hoy en día, alrededor del 80 % de los procesos químicos que se realizan dependen de una u otra manera de la catálisis [14], es por ello que se está realizando un gran esfuerzo en el desarrollo de nuevos procesos catalíticos.

Un catalizador se define como una sustancia que es capaz de aumentar la velocidad de una reacción sin ser consumido durante el proceso, y proporcionan un camino de reacción alternativo y menos energético. Su presencia conlleva una menor energía de activación, por lo que, se pueden llevar a cabo procesos con un menor aporte energético. Por otro lado, la presencia de un catalizador durante el proceso químico puede conllevar a una menor generación de residuos, debido a que los catalizadores tienen la capacidad de influir incrementando la selectividad de la reacción hacia el producto deseado. Es por esto que el empleo de la catálisis juega un papel fundamental en la síntesis de productos de Química Fina que poseen un Factor E elevado (Tabla 1.1).

Se definen dos tipos de catálisis en función de las fases que estén presentes en el proceso. Así, si todos los componentes se encuentran disueltos en el medio de reacción se trata de un proceso de catálisis homogénea. Por el contrario, la catálisis heterogénea implica la presencia de dos fases, donde



el catalizador no se encuentra disuelto con los reactivos y puede ser fácilmente separado del medio de reacción. Habitualmente los catalizadores homogéneos poseen mayor actividad que los heterogéneos, sin embargo, el empleo de la catálisis heterogénea posee grandes ventajas, como es la posibilidad de separación del catalizador del medio de reacción de forma sencilla y la posible reutilización del mismo, lo que conlleva una menor generación de residuos. En la tabla siguiente se muestran las principales características de los catalizadores homogéneos y heterogéneos.

**Tabla 1.2.** Comparativa catalizadores homogéneos y heterogéneos.

	<i>Catálisis homogénea</i>	<i>Catálisis heterogénea</i>
<b>Centros activos</b>	Todos los átomos	Átomos superficiales
<b>Selectividad</b>	Alta	Variable
<b>Problemas de difusión</b>	Nulos	Presentes
<b>Condiciones de reacción</b>	Media	Severas
<b>Aplicabilidad</b>	Limitada	Extensa
<b>Pérdida de actividad</b>	Irreversible	Reversible
<b>Estructura</b>	Definida	Indefinida
<b>Estabilidad térmica</b>	Baja	Alta
<b>Separación</b>	Laboriosa	Fácil
<b>Vida del catalizador</b>	Variable	Larga
<b>Costes por pérdida</b>	Alta	Baja
<b>Mecanismo</b>	Asequible	Menos asequible

#### 1.4.1. Catálisis heterogénea

Debido a las grandes ventajas que presenta el empleo de la catálisis heterogénea frente a la homogénea [15-17], actualmente a la hora de diseñar y

desarrollar un proceso que sea “verde” se potencia el empleo de la catálisis heterogénea.

Es de resaltar que el empleo de catalizadores heterogéneos en el sector de la Industria Química es un pilar fundamental para reducir el factor E, sin embargo, únicamente 3-5 % de los procesos de Química Fina utilizan catalizadores heterogéneos, mientras los procesos de refinería o en la Industria Petroquímica [18], son habitualmente, llevados a cabo mediante catálisis heterogénea.

Una de las grandes ventajas que presenta la catálisis heterogénea frente a la homogénea es que se puede realizar una modificación o ajuste de las propiedades fisicoquímicas del catalizador (distribución de fuerza ácida/básica, número de centros activos, polaridad) con el fin de obtener máxima selectividad al producto deseado, siendo posible diseñar el catalizador apropiado dependiendo de las necesidades concretas de una reacción específica. Otra ventaja importante que presentan es la posibilidad de diseñar catalizadores heterogéneos multifuncionales, con varios centros activos (ácidos, básicos o metálicos) que pueden actuar de forma independiente o cooperativa. Estos catalizadores permiten que se puedan llevar a cabo diferentes etapas en un mismo sistema de reacción (procesos multietapa) evitando etapas de separación y purificación con el consiguiente beneficio económico y medioambiental.

Sin embargo a pesar de las grandes ventajas que presenta la catálisis heterogénea, la catálisis homogénea, que utiliza catalizadores como los ácidos inorgánicos ( $H_2SO_4$ , HCl, HF) o bases como los hidróxidos metálicos (NaOH, KOH) o amoníaco siguen siendo los catalizadores más empleados para la manufactura de productos químicos [19].

A continuación, se describen los principales catalizadores heterogéneos empleados para el desarrollo de la presente tesis doctoral.

### 1.4.2. Zeolitas

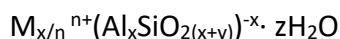
Las zeolitas se definen como aluminosilicatos o silicatos cristalinos microporosos de origen natural o sintético. Sus estructuras están formadas por una red de tetraedros de silicatos  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  y aluminosilicatos  $[\text{AlO}_4]^{-5}$  conectados entre sí mediante átomos de oxígeno compartiendo vértices [20-22]. Dichos tetraedros constituyen lo que se conoce como unidades estructurales primarias, de forma que al unirse dan lugar a distintos poliedros formando las estructuras secundarias (o SBU's), cuya combinación da lugar a una gran variedad de diferentes zeolitas [23]. La distribución regular de dichos tetraedros ocasiona una distribución regular de poros y/o cavidades de dimensión molecular que dan lugar a estructuras cristalinas tanto mono como multidimensionales. En las cavidades mencionadas anteriormente se encuentran los correspondientes cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. La porosidad formada por la red cristalina se encuentra abierta al exterior de forma que la difusión de moléculas más pequeñas que las dimensiones específicas de los poros es muy efectiva.

Como se puede observar en la Tabla 1.3, las zeolitas se pueden clasificar en función del tamaño de poro que poseen, es decir, pequeño, medio, grande y extragrande lo cual hace referencia al número de oxígenos puente que las constituyen, siendo estos de ocho, diez, doce y dieciocho respectivamente. Además, también es posible clasificarlas atendiendo a los microporos que presentan, mono, bi o tridireccionales [24].

**Tabla 1.3:** Clasificación de las zeolitas según su tamaño de poro.

Clasificación zeolitas	Número átomos Oxígeno	Tamaño poro (Å)	Ejemplos
<b>Poro pequeño</b>	8	4	Ferrierita
<b>Poro medio</b>	10	5-5.5	ZSM-5, ZSM-11
<b>Poro grande</b>	12	7-8	Beta e Y (3D), Mordenita (1D)
<b>Poro extragrande</b>	18	>9	ITQ-33, ITQ-54

La composición química de una zeolita viene definida por la siguiente fórmula:



Donde M representa el correspondiente catión generalmente alcalino o alcalinotérreo de valencia n, y la relación y/x puede estar comprendido entre 2 e infinito.

Se puede encontrar en internet una base de datos, <http://www.iza-online.org/>, la cual, contiene información acerca de las diferentes características de las zeolitas como por ejemplo en cuanto a su simetría, átomos de coordinación.

Las zeolitas se encuentran ampliamente distribuidos en la corteza terrestre y existen más de 50 tipos de zeolitas de origen natural, sin embargo, la gran mayoría de zeolitas que existen hoy en día son de origen sintético, ya que, debido a la gran aplicabilidad que presentan este tipo de materiales el interés por el desarrollo de nuevas estructuras zeolíticas es una línea de investigación muy activa.

Las zeolitas son catalizadores ampliamente empleados en la industria química, debido fundamentalmente a las principales propiedades que presentan, que radican en su morfología, topología y composición química. Debido

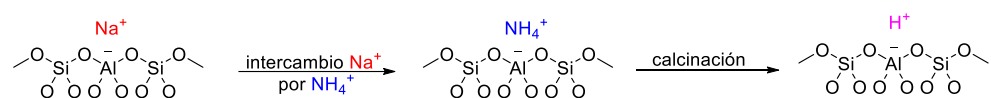
a ellas, las zeolitas poseen una elevada área superficial, una alta capacidad de adsorción que puede ser modificada variando la hidrofiliicidad o hidrofobicidad de los materiales, presentan una gran estabilidad mecánica, térmica e hidrotermal [25]. Además la composición química de las zeolitas puede variarse de forma fácil y eficaz, modificando la naturaleza de la red, es decir introduciendo diferentes átomos (B, Al, Ga, Sn, etc) de forma que se pueden generar centros ácidos de distinta fuerza, distinta naturaleza (Brönsted o Lewis) y concentración, pudiendo adaptarse a los requerimientos de un proceso concreto.

Por otro lado, la estructura porosa que presentan dichos materiales les confiere una propiedad muy interesante como es la llamada *selectividad de forma*. Dicha propiedad permite a las zeolitas “reconocer” determinadas estructuras tanto de reactivos, estados de transición, intermedios o productos, de forma que se pueden emplear como tamices moleculares. Esta propiedad ha hecho de estos materiales unos grandes aliados en el refinado del petróleo y procesos petroquímicos [26].

Muchos autores [26] consideran que selectividad de forma es la principal responsable de la actividad y selectividad que poseen las zeolitas, ya que, la mayor parte de los centros activos en este tipo de catalizadores se encuentran en el interior de la estructura porosa y la difusión de los reactivos y la formación de los productos se encuentra limitado por las dimensiones de los microporos. Únicamente moléculas con dimensiones determinadas podrán entrar y tener acceso a los centros activos.

Atendiendo a la acidez de las zeolitas, cuando se producen cambios isomórficos de átomos de Silicio por átomos de Aluminio da lugar a la aparición de una carga negativa en la red, la cual debe ser compensada con cationes. Si este catión es un protón se tienen zeolitas con propiedades ácidas.

Un ejemplo muy habitual de intercambio catiónico se produce al sustituir un catión  $\text{Na}^+$  por uno  $\text{NH}_4^+$  de forma que, tras calcinar el material zeolítico se generan protones como cationes de compensación de forma que se obtendrá un material con propiedades ácidas (Esquema 1.2).



**Esquema 1.2:** Ejemplo intercambio catiónico en zeolitas.

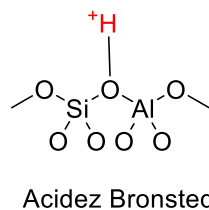
En cuanto a las propiedades ácidas de las zeolitas hay que tener presente una serie de parámetros como son la tipología de los centros ácidos (Lewis o Brønsted), su densidad, la posible accesibilidad a esos centros ácidos así como su fortaleza y distribución.

Como se ha comentado con anterioridad la sustitución de un Si por un Al ocasiona una carga negativa en la red cristalina, por lo tanto, la relación Si/Al en las zeolitas es un parámetro que presenta una gran importancia ya que, determina el número total de cargas negativas presentes en la zeolita y, por lo tanto, el número de cationes presentes.

Existen estructuras en las cuales la relación Si/Al se puede modificar directamente en el proceso de síntesis de los materiales. En otros casos se modifica mediante un tratamiento postsintético. Por ejemplo, la zeolita Beta se puede sintetizar directamente con diferentes relaciones Si/Al. En aquellos casos en los que la relación Si/Al debe ser modificada postsíntesis se puede realizar una extracción de aluminio o bien una extracción de aluminio con un aporte simultáneo de silicio, de esta forma es posible obtener zeolitas con una alta relación molar Si/Al.

Por otra parte, la densidad de átomos de aluminio en el interior de los microporos, define una mayor o menor polaridad de las cavidades intercristalinas, de forma que mediante el control de la relación Si/Al se puede controlar la hidrofiliidad-hidrofobicidad de los materiales (propiedades de adsorción) [27, 28]. Así, generalmente la hidrofobicidad de una zeolita, aumenta a medida que aumenta la relación Si/Al, además al desaluminizarse la zeolita (mayor Si/Al) también se observa un aumento en la estabilidad tanto térmica como química.

En las estructuras de las zeolitas se puede encontrar dos tipos de centros ácidos diferentes dependiendo de la naturaleza de los mismos, centros tipo Lewis o centros ácidos Brönsted. Cuando la compensación de la carga que se origina en la red cristalina durante el intercambio isomórfico se produce por protones los centros que se originan son del tipo Brönsted (Esquema 1.3).

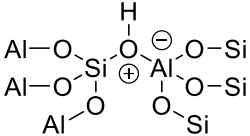
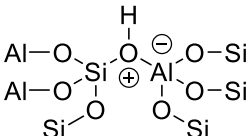
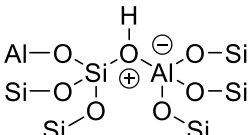
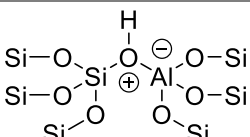


**Esquema 1.3.** Centros ácidos Lewis y Brönsted en zeolitas.

Como se puede observar en el esquema 1.3, los centros ácidos Brönsted están asociados a los protones que pertenecen a estructura puente Al(OH)Si, y la fuerza ácida de los mismos depende de la composición en las segundas esferas de coordinación [29]. La fortaleza de los centros ácidos está estrechamente relacionada con la relación Si/Al, ya que es bien conocido que un centro ácido es tanto más fuerte cuanto menor sea el número de aluminios presentes en la segunda esfera de coordinación [30, 31]. Por lo tanto, la acidez resulta máxima cuando el número de aluminios de la segunda esfera de

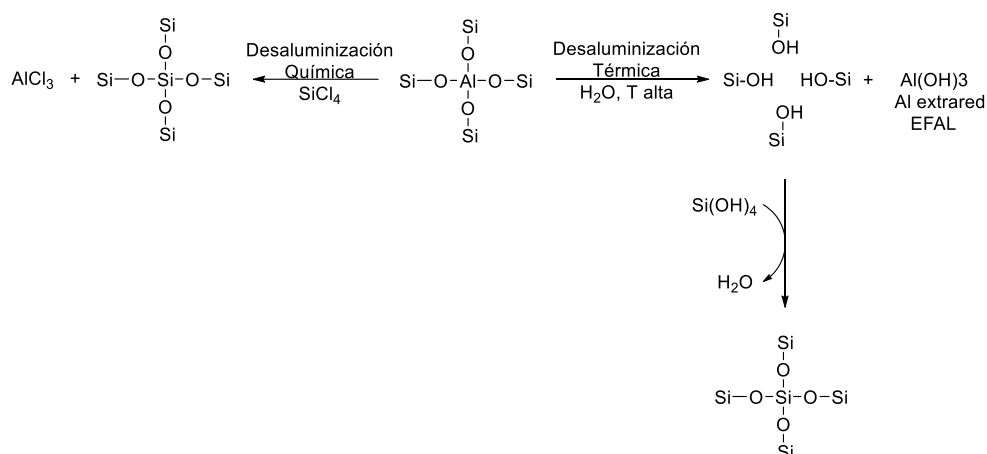
coordinación es cero. Así, una disminución del número de aluminios de red produce un menor número de centros ácidos, pero estos poseen una mayor fuerza ácida (Tabla 1.4).

**Tabla 1.4.** Relación acidez de una zeolita en función del número de aluminios en la segunda esfera de coordinación.

qH	Centro ácido	nº Al NNN	Si/Al
0.37		3	1:1
0.38		2	5:3
0.39		1	6:2
0.40		0	7≥1

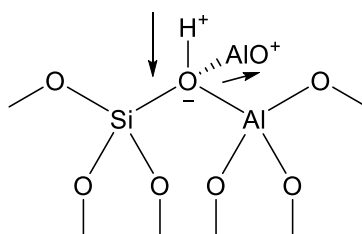
Además de la acidez tipo Brönsted, las zeolitas pueden presentar también acidez tipo Lewis debida a la presencia de aluminos extrared (EFAL) en forma de polialuminios oligoméricos, los cuales se forman mediante la desaluminización térmica de la zeolita. Existen dos métodos por los cuales se puede llevar a cabo la eliminación de aluminio de la red de una zeolita, de forma térmica (eliminando aluminio) o química (incorporando silicio, por reacción de la zeolita con  $\text{SiCl}_4$  o  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ), en el primero de ellos la estructura de la zeolita permanece inalterada mientras que en la desaluminización química la estructura cambia (Esquema 1.4).





**Esquema 1.4.** Métodos de variación de la relación Si/Al de la red de una zeolita.

La presencia de aluminios extrared (EFAL) influye aumentando la fuerza ácida de los centros Brønsted por efectos de polarización [32, 33] (Esquema 1.5).



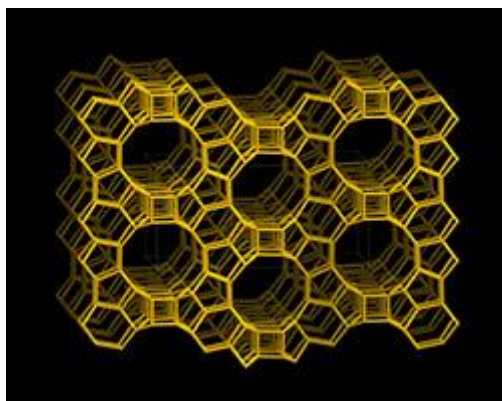
**Esquema 1.5.** Efectos de polarización de los centros ácidos de Brønsted ocasionada por los aluminios extrared (EFAL).

El método más extendido y empleado para cuantificar la cantidad de centros ácidos tanto de tipo Brønsted como Lewis en las zeolitas ácidas se realiza mediante espectroscopia infrarroja (IR) empleando como molécula sonda la piridina [19, 34].

A continuación, se indican con mayor detalle las características físico-químicas más relevantes de las zeolitas y el material mesoporoso (MCM-41) empleados para el desarrollo de esta tesis doctoral.

### **Zeolita Beta**

La zeolita Beta fue descrita por primera vez en una patente estadounidense licenciada por la empresa Mobil Oil Corporation en 1967 [35]. Presenta una estructura tipo BEA, además posee dos tipos de canales delimitados por anillos de 12 miembros interconectados [36] (Figura 1.1).



**Figura 1.1.** Estructura de la zeolita Beta.

Las dimensiones de los canales de una zeolita Beta son  $6.5 \times 7.6 \text{ \AA}$ , en donde los canales de mayor tamaño se encuentran en una sola dimensión y los de menor tamaño en las otras dos dimensiones del espacio [37].

La fórmula empírica de la zeolita Beta es la siguiente:



Donde TEA hace mención al catión tetrametilamonio, el cual actúa como agente director de estructura,  $x$  típicamente tiene un valor de 0.4 pero

puede ser  $x \leq 10$ , y se encuentra entre 5 y 100 aunque habitualmente posee un valor de 10, por último,  $w \leq 4$ .

La zeolita Beta es un material que presenta un gran interés debido a que se puede sintetizar en un amplio rango de relaciones Si/Al, pudiendo llegar a valores elevados. Además, la zeolita Beta puede sintetizarse o en un medio que contenga iones hidroxilo (OH<sup>-</sup>) o en un medio con aniones fluoruro (F<sup>-</sup>) como agentes mineralizantes. Sin embargo, la síntesis en medio fluoruro produce materiales con pocos defectos estructurales y por lo tanto con pocos grupos Si-OH [36]. Ambas síntesis pueden llevarse a cabo con diferentes relaciones Si/Al, inclusive en ausencia de aluminio de forma que en este caso se obtienen zeolitas pura sílice, formada únicamente por tetraedros de silicatos SiO<sub>4</sub>.

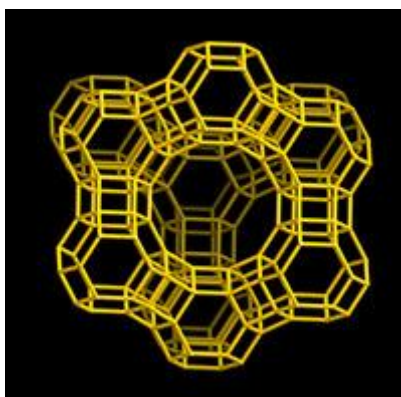
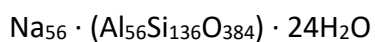
Es posible obtener zeolitas las cuales presenten diferente grado de polaridad, ya que, está viene determinada tanto por la relación Si/Al así como por la presencia de grupos Si-OH en la superficie de la red tridimensional. De manera que para una misma relación Si/Al la hidrofobicidad de las zeolitas sintetizadas en medio fluoruro es mayor debido a la menor concentración de grupos silanoles. Así, por ejemplo, un material totalmente hidrófobo sería el obtenido al llevar cabo la síntesis de una zeolita pura sílice en medio fluoruro.

Por otra parte, las muestras obtenidas en medio fluoruro mantienen mejor su cristalinidad tras la calcinación a 580 °C, necesaria en su proceso de síntesis, que las zeolitas sintetizadas en medio hidroxilo. Lo cual, se debe a que el tamaño de cristal de las zeolitas obtenidas en medio fluoruro es generalmente mayor.

## Zeolita Y

La zeolita Y es un aluminosilicato sintético isoestructural, que presenta la estructura de una zeolita de origen natural poco abundante denominada faujasita (FAU). Está constituida por una red tridimensional de poros perpendiculares. Dichos poros poseen una apertura de 7.4 Å definida por anillos de 12 miembros, que se entrecruzan dando lugar a una supercavidad de 12 Å de diámetro en cuya superficie se hallan situados centros ácidos accesibles a sustratos orgánicos (Figura 1.2).

La fórmula empírica de la zeolita Y es la siguiente:



**Figura 1.2.** Estructura de la zeolita Y.

Generalmente, para su síntesis se parte de aluminatos como fuente de aluminio y de sílica coloidal mezclados en una disolución alcalina (NaOH). De esta forma se obtendrá una zeolita con iones amonio como iones de compensación. Su calcinación produce la zeolita en forma ácida, ya que se libera  $\text{NH}_3$  en dicho proceso. Sin embargo, se trata de una zeolita poco estable, por ello se realiza una desaluminización parcial de la red mediante una corriente

de vapor de agua, de forma que se obtiene una zeolita Y ultraestable denominada USY.

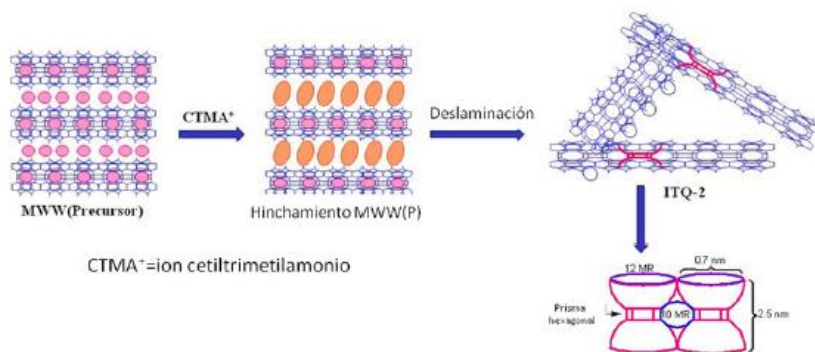
### **Zeolita ITQ-2**

La zeolita ITQ-2 se trata de una zeolita de estructura laminar, que exhibe elevada superficie externa ( $>800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) y reducida microporosidad.

Este material, además de las ventajas de las zeolitas como son la gran fuerza ácida, que puede ser controlable, elevada estabilidad tanto térmica como química, se caracteriza por presentar una gran accesibilidad de los sustratos a los centros activos debido a su estructura.

La preparación de este tipo de materiales se lleva a cabo mediante la modificación de precursores zeolíticos, los cuales son deslaminados con el fin de obtener la zeolita, que presenta propiedades muy diferentes al material de partida. La zeolita deslaminada ITQ-2 fue la primera que se sintetizó en el año 1997 [38, 39].

La síntesis de la zeolita ITQ-2 se llevó a cabo inicialmente a partir de una zeolita MWW, concretamente a partir del precursor MCM-22 al cual, se le realiza una etapa de hinchamiento seguida de un proceso de deslaminación mediante ultrasonidos. Sin embargo es interesante destacar que recientemente se ha descrito la síntesis directa de este material [40]. La zeolita resultante (ITQ-2) está formada por láminas individuales de aproximadamente 2.5 nm de espesor, así como, una elevada área superficial, superior a los  $800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .



**Figura 1.3.** Preparación y estructura de la zeolita ITQ-2.

Las láminas o monocapas de esta zeolita presentan una distribución hexagonal de copas, que se componen de dos semi-cavidades de 12 miembros (12 MR) de 0.7 x 0.7 nm, conectados por el lado opuesto mediante anillos de 6 miembros con conformación de prisma hexagonal, de forma que se definen canales sinusoidales de 10 miembros (10 MR) (Figura 1.3).

#### 1.4.3. Materiales mesoporosos (MCM-41)

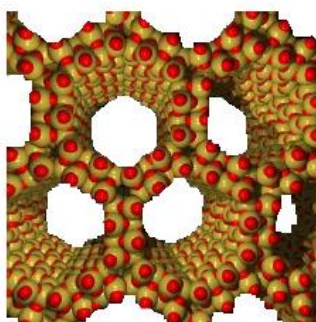
Durante mucho tiempo una de las limitaciones del uso de zeolitas microporosas en Química Orgánica, era que estaban limitadas a la preparación de compuestos orgánicos de un tamaño inferior al diámetro de poro de las zeolitas.

Debido a la necesidad de disponer de catalizadores que permitieran la mejor accesibilidad de moléculas de gran tamaño a los centros activos durante la década de los 90 surgieron una serie de nuevos materiales mesoporosos, con diámetro de poro entre 2 y 50 nm [41].

La síntesis de los primeros materiales estuvo limitada puesto que presentaban una baja estabilidad térmica. Sin embargo, la empresa Mobil Oil Company desarrolló una nueva familia de materiales llamada M41S, más estables térmicamente, empleando surfactantes como agentes directores de estructura. Entre ellos, se encuentra el material mesoporoso MCM-41 [42] (Figura 1.4).

### Material mesoporoso MCM-41

Se trata del material mesoporoso más empleado en catálisis ácida. Presenta una estructura hexagonal y una distribución unidireccional de poros no interconectados y uniforme (Figura 1.4) [25].



**Figura 1.4.** Estructura del material mesoporoso MCM-41.

Una desventaja que presentan este tipo de materiales es que sus paredes no presentan orden a corta distancia, y sus propiedades se asemejan más a las que presenta una sílice-alúmina amorfa que a las propias de una zeolita. Por lo tanto, presentan una menor acidez en comparación a la que presentan los materiales zeolíticos.

#### **1.4.4. Catalizadores basados en metales soportados**

Los catalizadores soportados, normalmente metálicos, junto a los sólidos ácidos comentados anteriormente, forman el grupo de catalizadores heterogéneos más ampliamente empleados tanto en procesos industriales como en el refinado del petróleo, y en la industria de la Química Fina. Los catalizadores soportados están formados por una especie activa, que, se encuentra dispersada sobre la superficie de un soporte poroso, que, puede contribuir en la catálisis o bien actuar como material inerte.

##### **1.4.4.1. Nanopartículas metálicas soportadas**

Este tipo de catalizadores están presentes en una amplia variedad de áreas científicas que comprende desde la química a la física, hasta la nanotecnología.

Las nanopartículas soportadas se encuentran muy implementadas en la vida actual, pudiendo encontrarlas en industrias tan comunes como la industria del automóvil, en la refinería, petroquímica, etc [43].

Durante el siglo XX el desarrollo de la catálisis heterogénea empleando nanopartículas soportadas ha mostrado un continuo auge, desde que se concediera en 1912 el Premio Nobel de Química a Paul Sabatier por el empleo en reacciones de hidrogenación con metales de pequeño tamaño. En los últimos años, y en parte gracias a la nanotecnología, las nanopartículas han sido objeto de numerosos estudios, de forma que se han podido sintetizar de forma muy controlada, en cuanto a su forma, tamaño y composición [44].

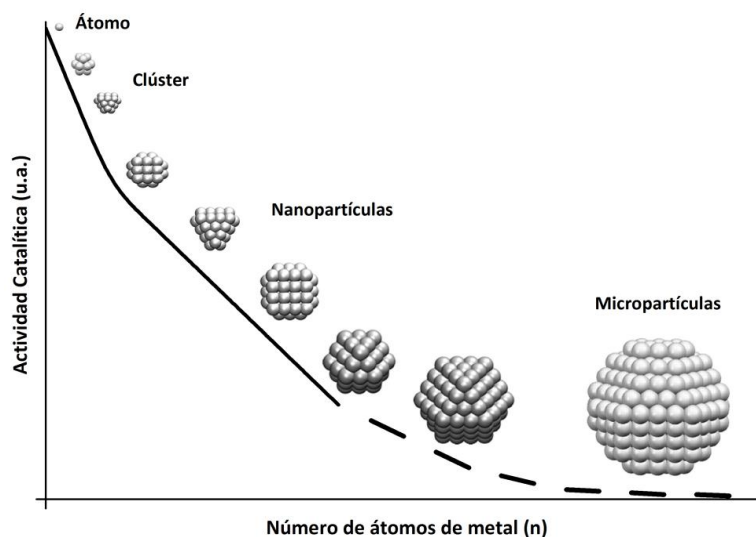
Como se ha comentado, cuando se utilizan estos catalizadores metálicos se puede encontrar dos situaciones, una en la que únicamente el metal posea la actividad catalítica (una gran variedad de catalizadores heterogéneos muestran este comportamiento) [45]. Una segunda situación se observa



cuando el metal y el soporte actúan de forma sinérgica (catalizador bifuncional) [46, 47].

En general, lo ideal es buscar soportes que posean una elevada área superficial y porosidad, con el fin de que la difusión tanto de reactivos como de productos se vea favorecida, así como poseer una elevada área activa por unidad de volumen. La interacción entre el soporte y la nanopartícula metálica proporciona una gran versatilidad a este tipo de catalizadores.

En la actualidad el término nanopartícula metálica es un término muy amplio que hace referencia desde pequeños clústeres hasta agregados de miles de átomos. Es conocido que cuando el tamaño de la nanopartícula disminuye se tienen nuevas propiedades tanto físicas como químicas y, por lo tanto, muestran diferente actividad catalítica. De hecho al disminuir el tamaño de las nanopartículas metálicas aumenta el número de vértices y esquinas por unidad de superficie aumentando la proporción de átomos más insaturados con respecto a los más saturados que se sitúan en las caras del cristal. Puesto que el grado de insaturación controla las propiedades electrónicas del metal, el control del tamaño de la partícula metálica resulta un parámetro en muchos casos decisivo en la actividad catalítica [48]. Como se muestra en la Figura 1.5 la actividad catalítica puede depender del tamaño de cristal del metal activo (Figura 1.5).

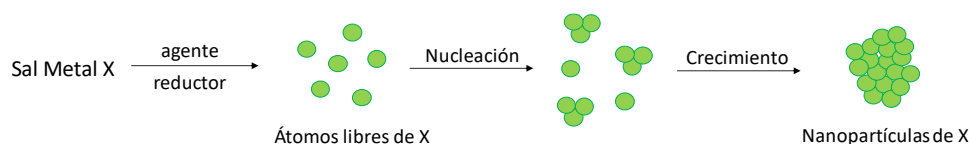


**Figura 1.5.** Actividad catalítica frente al número de átomos del metal.

El tamaño de partícula no sólo afecta a la actividad catalítica o a la velocidad inicial del proceso, sino que también, puede tener una gran influencia sobre la selectividad a los productos. Cuando las partículas metálicas son muy pequeñas se tienen muchos átomos con un número de coordinación muy bajo, por ello, la partícula será muy reactiva, sin embargo puede ser inestable ya que presentará tendencia a la desactivación por sinterización [49]. Por otro lado, presentar tamaños de partícula muy pequeños puede conllevar un menor efecto de las nanopartículas a expensas de un mayor efecto del soporte. Sin embargo, si el tamaño es demasiado grande puede haber presente mucha cantidad de metal que no sea accesible a los reactivos ya que gran cantidad del metal se encontrará en el interior de la partícula.

Comúnmente las nanopartículas metálicas se obtienen mediante reacciones de reducción de iones metálicos procedentes de la sal correspondiente, seguido de un proceso de autonucleación, en el cual se forman agrupaciones

o núcleos del metal por sobresaturación de los átomos (Figura 1.6). Por último, una vez formados estos núcleos crecen rápidamente dando lugar a las nanopartículas metálicas [50].



**Figura 1.6.** Proceso de obtención de nanopartículas metálicas.

#### 1.4.5. Problemática del empleo de catalizadores heterogéneos

La mayor desventaja que presenta el empleo de catalizadores heterogéneos es su posible desactivación a lo largo del proceso. Atendiendo al tipo de catalizador heterogéneo que se esté empleando la casuística de la desactivación será diferente. A grandes rasgos las desactivaciones más comunes son el envenenamiento por adsorción de alguno de los componentes del proceso químico (reactivos y/o productos), coquización (formación de coque en el centro activo), degradación mecánica, etc. En los catalizadores metálicos soportados la desactivación se debe fundamentalmente a la sinterización de las nanopartículas, la migración de las especies activas desde el catalizador al medio de reacción (lixiviado), así como, el posible proceso de oxidación-reducción del metal empleado.

Por todo ello, el estudio de las posibles causas de la desactivación del catalizador es fundamental para llevar a cabo el diseño de un proceso óptimo, donde sea posible recuperar también la actividad catalítica [51].

#### 1.5. Procesos multietapa

Como se ha comentado, la Química Fina aspira al desarrollo de procesos químicos que permitan obtener el producto deseado con un alto rendimiento y

la máxima selectividad posible y al mismo tiempo reducir al máximo la formación de residuos.

Generalmente los productos de Química Fina se obtienen mediante varias etapas sintéticas por lo tanto sería interesante evitar los procesos de aislamiento y purificación de productos intermedios de cada etapa de forma que la eficiencia del proceso sea lo más elevada posible. En este sentido, el empleo de procesos denominados multietapa o en cascada, donde la síntesis de un producto se lleva a cabo a través de varias etapas consecutivas en un mismo reactor sin necesidad de aislar los intermedios son de gran interés. En este tipo de procesos se reduce así el número de etapas de separación y purificación, lo que conlleva un gran beneficio no sólo medioambiental si no también económico [52]. Estos procesos resultarían de gran utilidad en la síntesis de productos de Química Fina, puesto que como se ha comentado con anterioridad generan una gran cantidad de residuos (Tabla 1.1).

En el desarrollo de procesos multietapa el empleo de catalizadores heterogéneos presenta una gran importancia, ya que se puede diseñar un catalizador con unas propiedades fisicoquímicas concretas para un determinado proceso, es decir, a medida para un proceso determinado. Así, la catálisis heterogénea permite diseñar catalizadores multifuncionales capaces de llevar a cabo reacciones de distinta índole que pueden ser empleados en procesos en cascada. Un ejemplo muy conocido son los catalizadores ácido-metal empleados en el hidrocraqueo.

## **2. Biomasa**

En las últimas décadas ha surgido una creciente preocupación por el estado actual del planeta, debido a la explotación masiva y creciente de materias primas fósiles que son nuestra principal fuente de energía y productos químicos. Además de la preocupación de la gran dependencia del uso de esta materia fósil, finita y no renovable, cabe destacar la elevada concentración

de CO<sub>2</sub> en el ambiente asociado al cambio climático que se genera como consecuencia de los procesos de combustión. Actualmente, se estima que el 98 % de todos los productos químicos orgánicos que utilizamos en nuestra vida diaria tales como polímeros, fármacos, aditivos alimentarios, productos agroquímicos, surfactantes, colorantes, etc provienen del petróleo.

Cabe recordar que el séptimo Principio de la Química Verde enuncia lo siguiente:

***“Fuentes renovables.** Las materias primas de partida deben ser renovables y no extingüibles, en la medida que esto resulte plausible técnica y económicamente”*

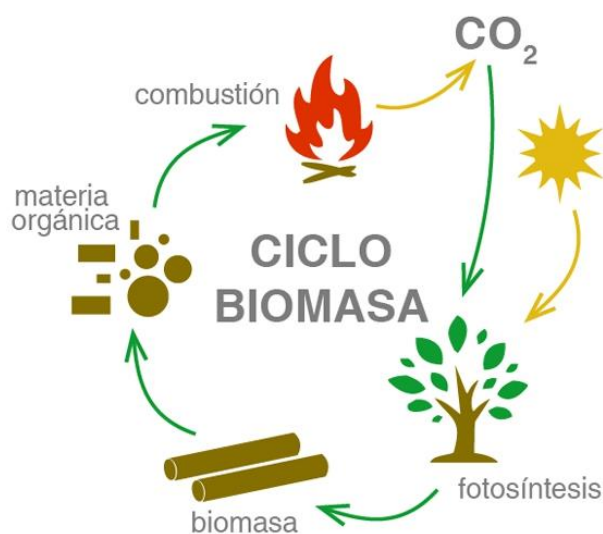
Por todo ello, durante los últimos años ha surgido un creciente interés en el empleo de la biomasa como fuente renovable de carbono para la producción de combustibles fósiles [53, 54] y productos químicos [55, 56] que disminuiría nuestra dependencia actual del petróleo.

Se entiende por biomasa a la fracción biodegradable de los productos, de desechos y residuos tanto de origen vegetal, animal, industriales e incluso municipales [57, 58].

Las grandes ventajas del empleo de la biomasa como materia prima son:

- Es una fuente de energía y compuestos químicos de origen renovable.
- Puede convertir residuos en recursos.
- Fuente de energía no contaminante y respetuosa con el medio ambiente.
- Colabora con la eliminación de residuos forestales, evitando incendios, la erosión y degradación del suelo.
- Es abundante y se encuentra distribuida por todo el mundo.

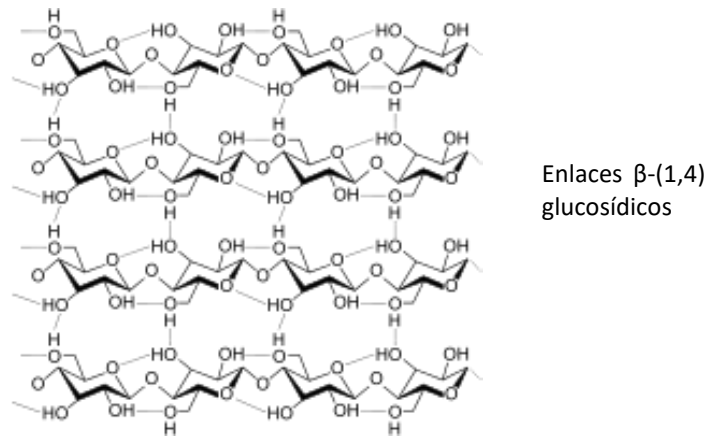
La biomasa vegetal se genera mediante el proceso de fotosíntesis de las plantas, a partir de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y energía solar. La naturaleza produce alrededor de 200 billones de toneladas métricas de biomasa al año, que puede ser empleada como materia prima renovable (Figura 1.7).



**Figura 1.7.** Ciclo biomasa

La biomasa lignocelulósica es la más abundante, barata y además de crecimiento rápido. Está constituida principalmente por polímeros de celulosa, hemicelulosa y lignina [54, 59-61]. Químicamente es un material fibroso muy complejo que forma las paredes celulares de las plantas.

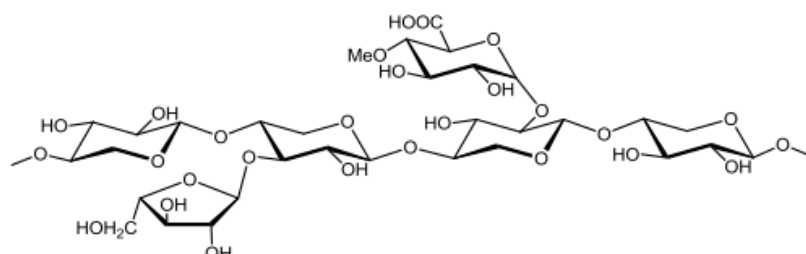
La celulosa (Figura 1.8, [62]) cuya fórmula molecular es  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  donde,  $n$  tiene al menos un valor de 200, es un polisacárido lineal, constituido únicamente por moléculas de glucosa unidas mediante enlaces glicosídicos del tipo  $\beta$ -(1,4), además también presenta en su estructura numerosos enlaces por puente de hidrógeno lo que le otorga una estructura rígida y cristalina.



**Figura 1.8.** Fragmento de la estructura química de la celulosa.

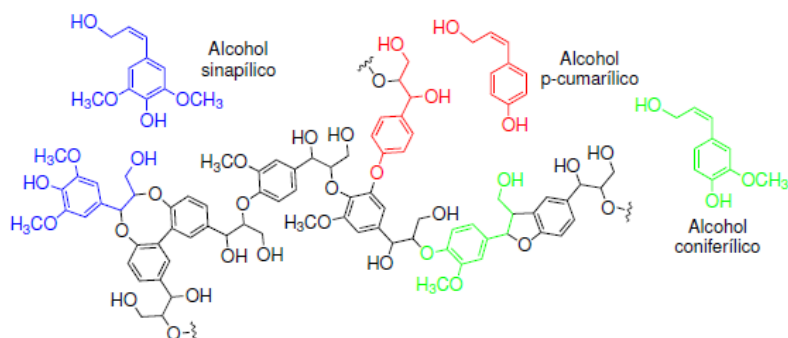
Cuando se lleva a cabo la hidrólisis ácida de la celulosa esta se fragmenta en porciones más pequeñas dando lugar a glucosa, celobiosa, celotriosa y celotetrosa, dímero, trímero y tetramero de la glucosa respectivamente.

La hemicelulosa [63] es un heteropolisacárido formado por azúcares de 5 y 6 carbonos. Su fórmula molecular es  $(C_6H_{10}O_5)_n$  o  $(C_5H_8O_4)_n$ . Es una red polimérica heterogénea, ramificada y amorfa, basada en pentosas (xilosa y arabinosa), hexosas (glucosa, manosa y galactosa) y ácidos (glucurónico y galacturónico). El xilano es el polímero mayoritario y consiste en monómeros de xilosa unidos por enlaces 1,4-glucosídicos (Figura 1.9).



**Figura 1.9.** Estructura de un fragmento de la hemicelulosa.

Por último, la lignina [63] es un biopolímero de estructura aromática compleja, amorfo, compuesta por fenilpropano metoxilado con estructuras tales como alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y alcohol cumarílico (Figura 1.10). Cuya fórmula molecular es  $(C_9H_{10}O_2(OCH_3)_n)_n$ .

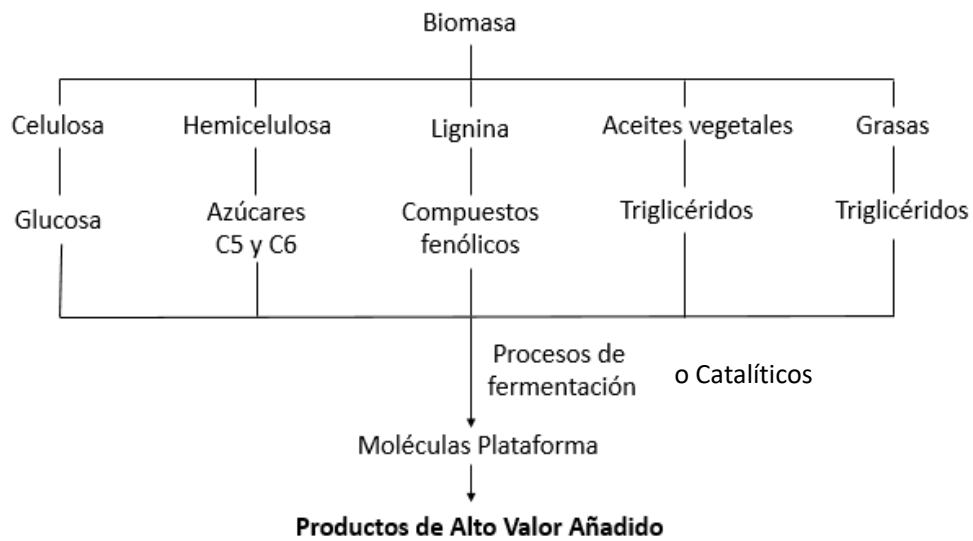


**Figura 1.10.** Estructura de un fragmento de la lignina.

Se encuentra en las paredes secundarias de las células de las plantas. Se trata del polímero orgánico más abundante en el mundo vegetal después de los polisacáridos. Para poder usarla se puede quemar directamente para producir energía en forma de calor y electricidad. Aunque también, puede emplearse como materia prima para producir resinas fenólicas o biocombustibles.



Otros componentes importantes derivados también de la biomasa son los aceites vegetales y las grasas, constituidos principalmente por triglicéridos, ésteres de ácidos grasos con glicerina (Figura 1.11).



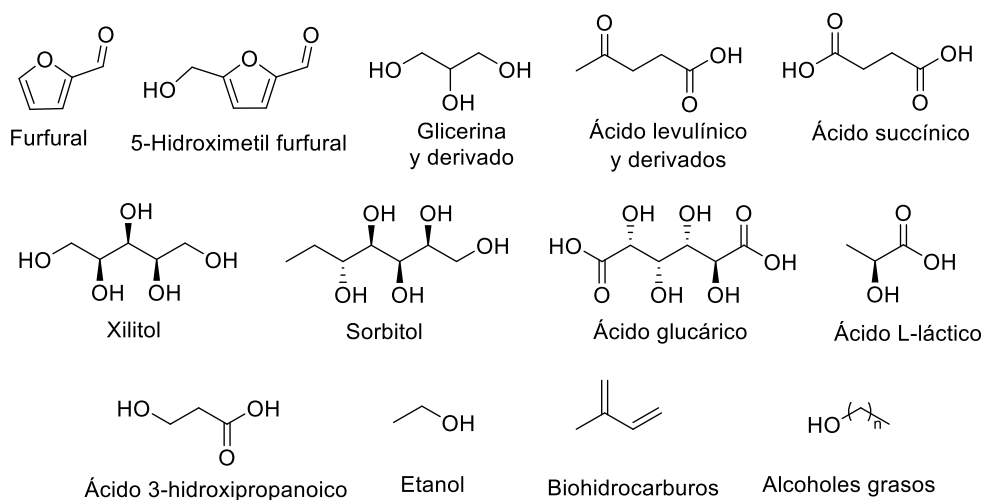
**Figura 1.11.** Principales componentes de la biomasa.

Aunque hoy en día los mayores esfuerzos se centran en la transformación de la biomasa para obtención de biocombustibles [54, 64, 65], la biomasa también presenta un elevado potencial para ser convertida en productos químicos de alto valor añadido, debido principalmente a su alto grado de funcionalización (Figura 1.11). Además, una gran ventaja que presentan los productos químicos obtenidos a partir de la biomasa, que no presentan los obtenidos a través del petróleo, es su biodegradabilidad y biocompatibilidad.

A partir de biomasa lignocelulósica y aceites vegetales se pueden obtener mediante procesos térmicos o catalíticos una serie de moléculas derivadas de gran interés que pueden ser transformadas en productos químicos de alto valor añadido, así como en biocombustibles a las que se les conoce

como “moléculas plataforma”. Estas moléculas (o *building blocks*) se caracterizan por poseer entre 2 y 6 átomos de carbono son claramente polares y presentan una alta relación O/C. La selección de dichas moléculas se realizó en un primer momento por el Departamento de Energía de EE.UU. (DOE) en el año 2004 y contemplaba 12 compuestos sobre los que se deberían incidir en futuras investigaciones para su transformación [66]. Con posterioridad se han ido adicionando o eliminado diferentes compuestos a dicha lista siguiendo una serie de criterios [67].

En el esquema 1.6 se presentan algunas de las moléculas plataforma de gran interés en la actualidad.

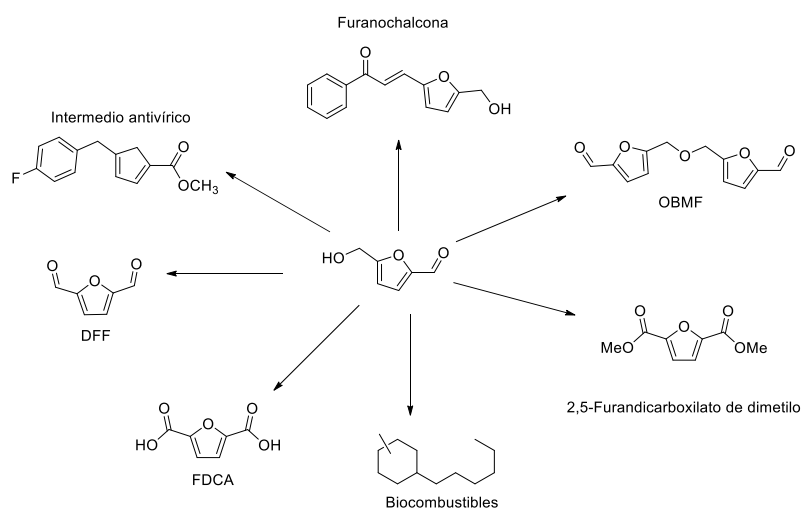


**Esquema 1.6.** Moléculas plataforma derivadas de la biomasa.

A continuación, se comentarán y describirán las principales moléculas plataforma empleadas como materiales de partida en este estudio.

## 5-Hidroximetilfurfural (HMF)

El 5-Hidroximetilfurfural es una molécula plataforma con un alto potencial para ser transformado en productos farmacéuticos, antifúngicos, precursores de polímeros, etc [55] debido a la versatilidad que presenta. Hoy en día la gran mayoría de transformaciones sintéticas que se realizan a partir del HMF se llevan a cabo en presencia de catalizadores homogéneos [68]. Nuestro grupo de investigación ha empleado la catálisis heterogénea para realizar diferentes transformaciones sintéticas de HMF (Esquema 1.7) para la obtención de biocombustibles y productos de alto valor añadido. Así, por ejemplo, se han obtenido moléculas derivadas del HMF útiles como materiales monoméricos mediante transformaciones como autoeterificación del HMF (síntesis de 5,5'-(oxi-bis(metilen))bis-2-furfural (OBMF)) [69], oxidaciones (síntesis de 2,5-diformilfurano (DFF)) [70] y ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) [71] y esterificación oxidativa (síntesis de 2,5-furanodicarboxilato de dimetilo) [72]. Más recientemente se han llevado a cabo diferentes transformaciones del HMF que han permitido obtener surfactantes biodegradables aniónicos y neutros, con propiedades tensioactivas similares a los procedentes del petróleo [73] (Esquema 1.7), fármacos (intermedios de la síntesis del antivírico S-1360, y furanochalconas) [74] y biocombustibles con propiedades similares al keroseno [75].



**Esquema 1.7.** Ejemplos de transformaciones sintéticas del HMF realizadas en nuestro grupo de investigación.

El 5-Hidroximetilfurfural se obtiene por deshidratación ácida de hexosas, tanto glucosa como fructosa. Desde un punto de vista medioambiental y económico lo óptimo sería obtener el HMF en medio acuoso, sin embargo, bajo estas condiciones las selectividades que se obtienen son muy bajas debido a que se obtienen una gran cantidad de subproductos. El HMF en medio ácido acuoso se hidrata fácilmente, dando lugar a ácido levulínico y fórmico, además de productos poliméricos debido a la autocondensación.

Otro medio empleado para la obtención de HMF es utilizar sistemas bifásicos, es decir, agua-disolvente orgánico, empleando catálisis homogénea [76] y heterogénea [77-79]. Se ha descrito que empleando estos sistemas se facilita la disolución de los azúcares en el medio acuoso y mientras se favorece la extracción del HMF al medio orgánico. Se ha encontrado que zeolitas hidrofóbicas, con una alta relación Si/Al, resultan catalizadores muy efectivos para la deshidratación de fructosa en un medio bifásico formado por una mezcla de agua-metil isobutil cetona [77].

Más recientemente han surgido nuevos métodos de deshidratación de hexosas para la obtención de HMF, en los que se emplean una mezcla de líquidos iónicos y catalizadores homogéneos [80] o líquidos iónicos y catalizadores heterogéneos [81]. Los principales inconvenientes que presentan estos métodos es la necesidad de tener que trabajar con bajas concentraciones del carbohidrato, así como, el elevado costo y la dificultad de purificación del líquido iónico empleado.

Por otro lado, la obtención de HMF a partir de la fructosa es más eficiente que partiendo de la glucosa ya que, el paso limitante es la enolización del grupo aldehído de la glucosa, y, este azúcar enoliza en baja proporción. Por otra parte, cabe destacar que la glucosa es más abundante y económica que la fructosa, por eso, aunque la mayoría de los procesos descritos en la bibliografía utilizan la fructosa, existe un gran interés en desarrollar procesos catalíticos eficientes para la obtención de HMF a partir de la glucosa.

Takagaki y colaboradores han descrito un proceso en cascada que permite la obtención de HMF a partir de glucosa. El proceso implica una primera etapa de isomerización de glucosa en fructosa (empleando un catalizador básico) seguida de, la deshidratación de fructosa empleando una resina sulfónica como catalizador sólido ácido [82]. Posteriormente Moliner y colaboradores [83] describieron un proceso muy efectivo para la isomerización de glucosa a fructosa, empleando zeolita Beta con centros estaño incorporados en la red, lo cual permitiría la obtención de HMF a partir de glucosa de forma mucho más eficaz.

En 2014 la empresa *AVA Biochem* anunció la puesta en marcha del primer proceso de obtención de HMF a gran escala a partir de biomasa. La empresa anunció la producción comercial de 20 Tm de HMF anuales con diferentes grados de pureza, hasta el 99 %. Con la preparación a gran escala del HMF

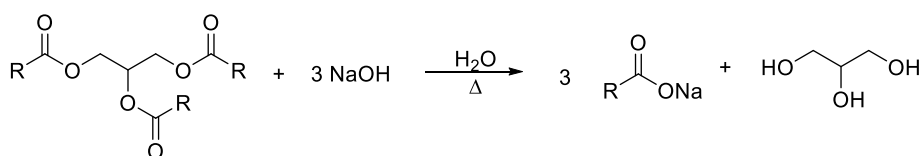
se potenciaría aún más su uso para la producción de biocombustibles y productos químicos con un alto valor añadido.

### Glicerina

La glicerina o 1,2,3-propanotriol fue descubierta por Karl Wilhem Scheele en 1783 [84]. Se trata de una molécula plataforma derivada de la biomasa de gran interés en la Industria Química ya que posee una amplia variedad de usos.

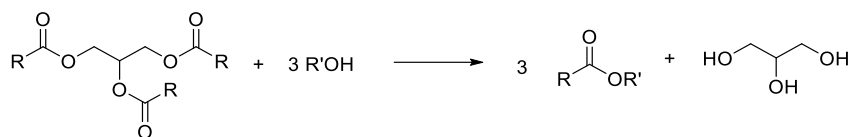
La presencia en su estructura de tres grupos hidroxilos le otorga su gran poder de retención de agua y elevada viscosidad lo que hace que posea muchas aplicaciones industriales.

Tradicionalmente se ha obtenido como subproducto en la fabricación de jabón mediante la saponificación de triglicéridos (Esquema 1.8), en la producción y ésteres grasos [85] mediante fermentación microbiana [86].



**Esquema 1.8.** Obtención de la glicerina mediante la reacción de saponificación en la fabricación de jabón.

Actualmente en los países industrializados la mayor parte de la glicerina proviene de la obtención de biodiesel a través de la transesterificación de aceites vegetales con metanol o etanol. En los últimos años el excedente de glicerina proveniente de la obtención del biodiesel ha hecho que su precio descienda drásticamente (Esquema 1.9). Es por ello que en las últimas décadas han surgido numerosos procesos dirigidos a su valorización [87, 88].

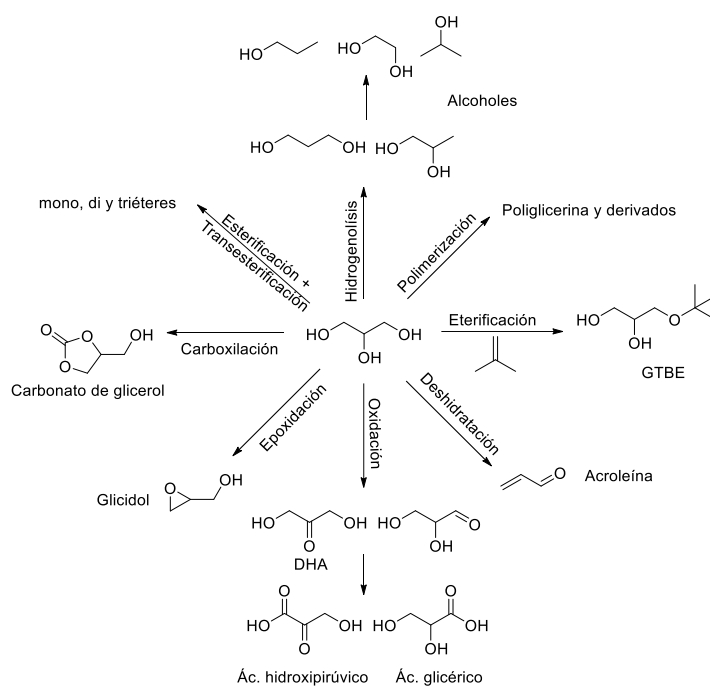


**Esquema 1.9.** Obtención de glicerina como subproducto en la obtención de biodiesel.

Hoy en día en la mayoría de las industrias dedicadas a la obtención de biodiesel emplean catalizadores homogéneos, tales como hidóxidos de metales alcalinos. La glicerina así obtenida contiene una gran variedad de impurezas, por ejemplo, metanol, agua, sales inorgánicas, ácidos grasos libres, mono-, di- y triglicéridos sin reaccionar, ésteres metílicos, etc, dependiendo del proceso. La glicerina se suele obtener con una pureza próxima al 50 % y presenta un bajo valor para ser utilizada directamente. Los tratamientos adicionales para su purificación generalmente implican una neutralización, así como eliminación del exceso de metanol y jabones. De esta forma se pueden alcanzar purezas comprendidas entre el 80-95 %, aunque mediante purificaciones posteriores es posible alcanzar purezas de hasta el 99.7 % [85].

La glicerina también puede producirse comercialmente mediante la fermentación de azúcares (glucosa y fructosa), ya sea directamente [89] o como un subproducto de la conversión industrial de lignocelulosa en etanol [90].

Debido a sus propiedades, la glicerina puede competir con el propilenglicol en la industria alimentaria, farmacéutica, cosmética, en la fabricación de detergentes líquidos y anticongelantes, así como, con el sorbitol para ser empleado en pasta de dientes y como humectante y edulcorante. Por otro lado, la glicerina también es un intermedio en la síntesis de un gran número de compuestos utilizados en la industria [55]. Como se puede observar en el Esquema 1.10 la glicerina puede dar lugar a una gran variedad de productos químicos mediante reacciones tales como hidrogenólisis, oxidación, deshidratación, esterificación, carboxilación, acetalización y cloración [91].



**Esquema 1.10.** Posibles transformaciones de la glicerina [55].

Así, por ejemplo, la oxidación de la glicerina da lugar a intermedios que pueden emplearse en la obtención de productos de Química Fina [92, 93], tal como la dihidroxiacetona (DHA), empleado habitualmente en la industria cosmética, en productos de autobronceado, en la industria vinícola, así como en suplementos nutricionales.

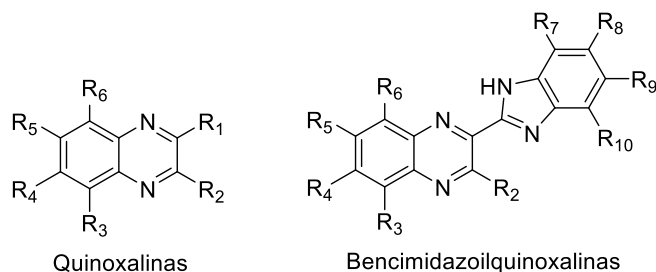
La esterificación de la glicerina con terbutanol da lugar al gliceril tert-butil éter (GTBE) el cual resulta en un aditivo para la formulación del diésel [94]. Se trata de un combustible oxigenado con gran potencial para sustituir al metil-terbutil éter (MTBE), debido a su toxicidad.



Además, es posible obtener, mediante hidrogenólisis, dioles y alcoholes que se emplean en la Industria Química [95], y mediante su deshidratación acroleína, la cual se destina mayoritariamente a la fabricación de ácido acrílico siendo además un versátil intermedio en la Industria Química [91, 96, 97].

También, es posible obtener a partir de la glicerina surfactantes no iónicos, lubricantes y emulgentes [55, 98]. El carbonato de glicerol es otro producto de interés derivado de la glicerina con una gran variedad de aplicaciones. Así por ejemplo se ha utilizado en la preparación de espumas de poliuretano [99], surfactantes [100, 101], como reactivo no volátil para varios tipos de materiales, componente en recubrimientos, pinturas y detergentes.

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha sido capaz de llevar a cabo la síntesis de compuestos con interés farmacológico como Quinoxalinas y Bencimidazoilquinoxalinas (Esquema 1.11) a partir de glicerina como compuestos derivados de la misma (dioles vecinales y gliceraldehído) y diaminas aromáticas [102].



**Esquema 1.11.** Estructura de Quinoxalinas y Bencimidazoilquinoxalinas

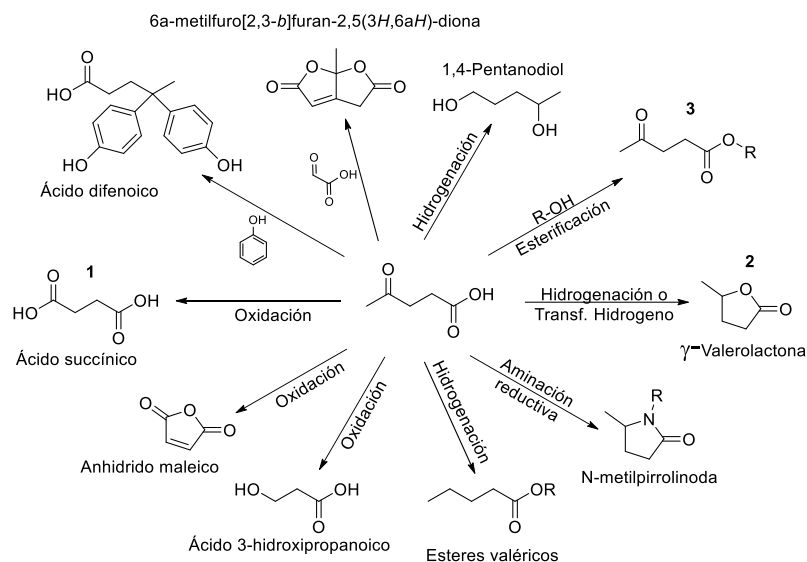
### Ácido Levulínico

El ácido levulínico o ácido 4-oxopentanoico ha sido clasificado por el Departamento de Energía de los Estados Unidos como una de las doce moléculas plataforma más prometedoras. Se considera como un buen intermedio para

la síntesis de diferentes productos químicos con aplicaciones tan diversas como, aditivos para combustibles, fragancias, disolventes, plásticos y productos farmacéuticos [103-105]. El ácido levulínico contiene un grupo cetona y un grupo ácido carboxílico, estos dos grupos funcionales permiten que su transformación en un amplio número de compuestos químicos sea posible [106], tales como levulinatos (ésteres),  $\gamma$ -valerolactona, ácido acrílico, 1,4-pentadiol, 2-methyltetrahidrofurano, etc [107].

La biomasa lignocelulósica, especialmente la biomasa residual, es la principal fuente para la producción de ácido levulínico [108]. La obtención de ácido levulínico a partir de celulosa requiere un proceso inicial de despolimerización que consiste en la hidrólisis de la celulosa en monómeros de glucosa seguido de una etapa de deshidratación de la glucosa a HMF [109]. Esta etapa requiere la isomerización de glucosa en fructosa y una posterior deshidratación en medio ácido que produce HMF. Finalmente la hidrólisis del HMF en condiciones ácidas produce el ácido levulínico.

Debido a su estructura química el ácido levulínico se puede transformar en una gran variedad de compuestos químicos algunas de ellas se presentan en el Esquema 1.12.



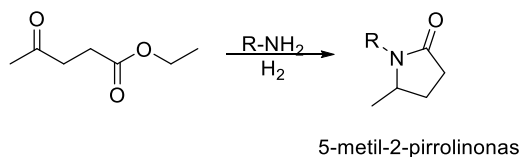
**Esquema 1.12.** Posibles transformaciones del Ácido Levulínico.

Por ejemplo, el ácido levulínico puede hidrogenarse a  $\gamma$ -valerolactona, ésteres de valerato, 2-metiltetrahidrofurano (MTHF), 1,4-pentanodiol, etc. Mediante oxidación el ácido levulínico puede dar lugar a diversos ácidos orgánicos (por ejemplo, anhídrido maleico y ácido succínico), también, mediante aminación reductiva del ácido levulínico pueden obtenerse pirrolidinonas [110].

Dado que en la presente tesis se emplea como material de partida el levulinato de metilo nos centraremos en la obtención de ésteres levulínicos **3** (Esquema 1.12).

Los ésteres levulínicos se pueden producir a partir del ácido levulínico mediante la esterificación con un alcohol, sin embargo, el ácido levulínico puede ser extraído eficientemente del medio de reacción (disoluciones acuosas ácidas) en forma de ésteres alquílicos mediante extracción reactiva

con diferentes alcoholes, u olefinas [104, 111-113]. Por ello los ésteres levulínicos representan un material de partida de interés para la valorización del ácido levulínico. Por ejemplo, recientemente nuestro grupo de investigación ha descrito la síntesis de 5-metil-2-pirrolidonas N-sustituidas (Esquema 1.13) mediante aminación reductiva de levulinato de etilo con diferentes aminas. Estos compuestos tienen aplicación como surfactantes, productos farmacéuticos, intermedios para fármacos, dispersantes para combustibles, así como en la manufactura de agroquímicos [114-116], con lo que se muestra el potencial que presentan los levulinatos como moléculas plataforma.



**Esquema 1.13.** Derivados del levulinato de etilo.

Además, los ésteres del ácido levulínico tienen aplicaciones potenciales en las industrias de aromas y fragancias y como aditivos para combustibles diésel y biodiésel [117-119]. El levulinato de metilo, por ejemplo se puede utilizar como aditivo de la gasolina, mientras que los levulinatos de cadena más larga se pueden utilizar como aditivos del diésel y biodiésel [120].

En esta Tesis Doctoral se presenta un estudio de la valorización de las moléculas plataforma aquí descritas en productos de alto valor añadido mediante la utilización de catalizadores heterogéneos.

### 3. Bibliografía

1. Heaton, C.A., *The Chemical Industry*. 1994, Springer Netherlands :: Dordrecht :
2. *Press, W.C.o.E.a.D.O.c.f.O.U.*, 1987.
3. Holden, E., Linnerud, K., and Banister, D., *Sustainable development: Our Common Future revisited*. Global Environmental Change, 2014. **26**: p. 130-139.
4. P. T. Anastas, J.C.W., in *Green Chemistry, Theory and Practice*. Oxford university press, 2000.
5. Warner, J.C., Cannon, A.S., and Dye, K.M., *Green chemistry*. Environmental Impact Assessment Review, 2004. **24**(7): p. 775-799.
6. Trost, B.M., *The atom economy--a search for synthetic efficiency*. Science, 1991. **254**(5037): p. 1471.
7. Sheldon, R.A., *The E Factor: fifteen years on*. Green Chemistry, 2007. **9**(12): p. 1273-1283.
8. Sheldon, R.A. and Dakka, J., *Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals*. Catalysis Today, 1994. **19**(2): p. 215-245.
9. Wilson, K., R. A. Sheldon, I. Arends and U. Hanefeld. *Green chemistry and catalysis*. Wiley-VCH, 2007, 448 pp; ISBN 978-3-527-30715-9 (Hardcover). Applied Organometallic Chemistry, 2007. **21**(11): p. 1002-1002.
10. Sheldon, R.A., *The E factor 25 years on: the rise of green chemistry and sustainability*. Green Chemistry, 2017. **19**(1): p. 18-43.
11. Christensen, C.H., Rass-Hansen, J., Marsden, C.C., Taarning, E., and Egeblad, K., *The Renewable Chemicals Industry*. ChemSusChem, 2008. **1**(4): p. 283-289.
12. Sheldon, R.A., Van Bekkum, H., *Fine chemicals through heterogeneous catalysis*. John Wiley & Sons, 2008.
13. Blaser, H.-U., *Heterogeneous catalysis for fine chemicals production*. Catalysis Today, 2000. **60**(3): p. 161-165.
14. Delidovich, I. and Palkovits, R., *Catalytic versus stoichiometric reagents as a key concept for Green Chemistry*. Green Chemistry, 2016. **18**(3): p. 590-593.

15. Climent, M.J., Corma, A., and Iborra, S., *Mono- and Multisite Solid Catalysts in Cascade Reactions for Chemical Process Intensification*. ChemSusChem, 2009. **2**(6): p. 500-506.
16. Climent, M.J., Corma, A., and Iborra, S., *Heterogeneous Catalysts for the One-Pot Synthesis of Chemicals and Fine Chemicals*. Chemical Reviews, 2011. **111**(2): p. 1072-1133.
17. José Climent, M., Corma, A., and Iborra, S., *Homogeneous and heterogeneous catalysts for multicomponent reactions*. RSC Advances, 2012. **2**(1): p. 16-58.
18. Hoelderich, W.F., *Environmentally benign manufacturing of fine and intermediate chemicals*. Catalysis Today, 2000. **62**(1): p. 115-130.
19. Corma, A., *Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions*. Chemical Reviews, 1995. **95**(3): p. 559-614.
20. Dyer, A., *An introduction to zeolite molecular sieves*. New York, John Wiley and Sons Inc., 1988.
21. Barrer, R.M., *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic, 1978, pag. 496.
22. B. Van, E.M.F., J. C. Jansen, Editors, *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 58: Introduction to Zeolite Science and Practice*. Elsevier, 1991, pag. 754.
23. W.M. Meier, D.H.O., *Atlas of Zeolite Structure Types, Structure Commission of the International Zeolite Association*. Oxford University Press, 1978.
24. Newsam, J.M., *The Zeolite Cage Structure*. Science, 1986. **231**(4742): p. 1093.
25. Corma, A., *From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis*. Chemical Reviews, 1997. **97**(6): p. 2373-2420.
26. Degan, T.F., *The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries*. Journal of Catalysis, 2003. **216**(1): p. 32-46.
27. Llewellyn, P.L., Grillet, Y., and Rouquerol, J., *Effect of T(III) zoning in MFI-type zeolites on the adsorption isotherm and differential enthalpies of adsorption at 77 K*. Langmuir, 1994. **10**(2): p. 570-575.

28. Omegna, A., van Bokhoven, J.A., and Prins, R., *Flexible Aluminum Coordination in Alumino–Silicates. Structure of Zeolite H–USY and Amorphous Silica–Alumina*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(34): p. 8854-8860.
29. Uytterhoeven, J.B., Christner, L.G., and Hall, W.K., *Studies of the Hydrogen Held by Solids. VIII. The Decationated Zeolites*. The Journal of Physical Chemistry, 1965. **69**(6): p. 2117-2126.
30. Pine, L.A., Maher, P.J., and Wachter, W.A., *Prediction of cracking catalyst behavior by a zeolite unit cell size model*. Journal of Catalysis, 1984. **85**(2): p. 466-476.
31. Corma, A., *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2(1):63, 75, 1997.
32. Garralón, G., Fornés, V., and Corma, A., *Faujasites dealuminated with ammonium hexafluorosilicate: Variables affecting the method of preparation*. Zeolites, 1988. **8**(4): p. 268-272.
33. Corma, A., Fornes, V., Martinez, A., Melo, F., and Pallota, O., *Influence of the Method of Dealumination of Y Zeolites on its Behaviour for Cracking N-Heptane and Vacuum Gas-Oil*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, P.J. Grobet, et al., Editors. 1988, Elsevier. p. 495-503.
34. Corma, A., Rodellas, C., and Fornes, V., *Characterization of acid surfaces by adsorption of 2,6-dimethylpyridine*. Journal of Catalysis, 1984. **88**(2): p. 374-381.
35. R. Wadlinger, G.K., E. Rosinski, *Catalytic composition of a crystalline zeolite*. US Patent 3.308.069, 1967.
36. A. Camblor, M., Corma, A., and Valencia, S., *Synthesis in fluoride media and characterisation of aluminosilicate zeolite beta*. Journal of Materials Chemistry, 1998. **8**(9): p. 2137-2145.
37. Haw, J.F., *Zeolite acid strength and reaction mechanisms in catalysis*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2002. **4**(22): p. 5431-5441.
38. A. Corma, V.F.e., *WO 9717290A1*. S.B.C. Pergher, 1997.
39. Corma, A., Fornes, V., Pergher, S.B., Maesen, T.L.M., and Buglass, J.G., *Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts*. Nature, 1998. **396**(6709): p. 353-356.

40. Margarit, V.J., Díaz-Rey, M.R., Navarro, M.T., Martínez, C., and Corma, A., *Direct Synthesis of Nano-Ferrierite along the 10-Ring-Channel Direction Boosts Their Catalytic Behavior*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018. **57**(13): p. 3459-3463.
41. Grün, M., Lauer, I., and Unger, K.K., *The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41*. *Advanced Materials*, 1997. **9**(3): p. 254-257.
42. J.S. Beck, C.T.C., I.D. Johnson, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, *US 5108725*. 1992.
43. Kamat, P.V., *Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002. **106**(32): p. 7729-7744.
44. Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B., and Skrabalak, S.E., *Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?* *Angewandte Chemie International Edition*, 2009. **48**(1): p. 60-103.
45. Astruc, D., Lu, F., and Aranzaes, J.R., *Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005. **44**(48): p. 7852-7872.
46. Allen, A.E. and MacMillan, D.W.C., *Synergistic catalysis: A powerful synthetic strategy for new reaction development*. *Chemical Science*, 2012. **3**(3): p. 633-658.
47. Barbaro, P., Liguori, F., Linares, N., and Marrodan, C.M., *Heterogeneous Bifunctional Metal/Acid Catalysts for Selective Chemical Processes*. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012. **2012**(24): p. 3807-3823.
48. *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*. The Royal Society, 2004.
49. da Silva, A.L.M., den Breejen, J.P., Mattos, L.V., Bitter, J.H., de Jong, K.P., and Noronha, F.B., *Cobalt particle size effects on catalytic performance for ethanol steam reforming – Smaller is better*. *Journal of Catalysis*, 2014. **318**: p. 67-74.
50. Vasiliadou, E.S., Heracleous, E., Vasalos, I.A., and Lemonidou, A.A., *Ru-based catalysts for glycerol hydrogenolysis—Effect of support and*



- metal precursor*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **92**(1): p. 90-99.
51. Argyle, D.M. and Bartholomew, H.C., *Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review*. Catalysts, 2015. **5**(1).
  52. Tietze, L.F., *Domino Reactions in Organic Synthesis*. Chemical Reviews, 1996. **96**(1): p. 115-136.
  53. Climent, M.J., Corma, A., and Iborra, S., *Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels*. Green Chemistry, 2014. **16**(2): p. 516-547.
  54. Huber, G.W., Iborra, S., and Corma, A., *Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering*. Chemical Reviews, 2006. **106**(9): p. 4044-4098.
  55. Corma, A., Iborra, S., and Velty, A., *Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals*. Chemical Reviews, 2007. **107**(6): p. 2411-2502.
  56. Climent, M.J., Corma, A., and Iborra, S., *Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts*. Green Chemistry, 2011. **13**(3): p. 520-540.
  57. Perego, C. and Bianchi, D., *Biomass upgrading through acid–base catalysis*. Chemical Engineering Journal, 2010. **161**(3): p. 314-322.
  58. Perego, C. and Bosetti, A., *Biomass to fuels: The role of zeolite and mesoporous materials*. Microporous and Mesoporous Materials, 2011. **144**(1): p. 28-39.
  59. Mäki-Arvela, P., Holmbom, B., Salmi, T., and Murzin, D.Y., *Recent Progress in Synthesis of Fine and Specialty Chemicals from Wood and Other Biomass by Heterogeneous Catalytic Processes*. Catalysis Reviews, 2007. **49**(3): p. 197-340.
  60. Lange, J.-P., *Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2007. **1**(1): p. 39-48.
  61. Petrus, L. and Noordermeer, M.A., *Biomass to biofuels, a chemical perspective*. Green Chemistry, 2006. **8**(10): p. 861-867.
  62. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., and Bohn, A., *Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(22): p. 3358-3393.

63. Huber, G.W. and Dumesic, J.A., *An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery*. *Catalysis Today*, 2006. **111**(1): p. 119-132.
64. Bond, J.Q., Alonso, D.M., Wang, D., West, R.M., and Dumesic, J.A., *Integrated Catalytic Conversion of  $\gamma$ -Valerolactone to Liquid Alkenes for Transportation Fuels*. 2010. **327**(5969): p. 1110-1114.
65. Lange, J.-P., Price, R., Ayoub, P.M., Louis, J., Petrus, L., Clarke, L., and Gosselink, H., *Valeric Biofuels: A Platform of Cellulosic Transportation Fuels*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010. **49**(26): p. 4479-4483.
66. T. Werpy, G.P., 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.
67. Bozell, J.J. and Petersen, G.R., *Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited*. *Green Chemistry*, 2010. **12**(4): p. 539-554.
68. Rosatella, A.A., Simeonov, S.P., Frade, R.F.M., and Afonso, C.A.M., *5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications*. *Green Chemistry*, 2011. **13**(4): p. 754-793.
69. Casanova, O., Iborra, S., and Corma, A., *Chemicals from biomass: Etherification of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) into 5,5'(oxybis(methylene))bis-2-furfural (OBMF) with solid catalysts*. *Journal of Catalysis*, 2010. **275**(2): p. 236-242.
70. Navarro, O.C., Canós, A.C., and Chornet, S.I., *Chemicals from Biomass: Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde into Diformylfurane Catalyzed by Immobilized Vanadyl-Pyridine Complexes on Polymeric and Organofunctionalized Mesoporous Supports*. *Topics in Catalysis*, 2009. **52**(3): p. 304-314.
71. Casanova, O., Iborra, S., and Corma, A., *Biomass into Chemicals: Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-Furandicarboxylic Acid with Gold Nanoparticle Catalysts*. *ChemSusChem*, 2009. **2**(12): p. 1138-1144.

72. Casanova, O., Iborra, S., and Corma, A., *Biomass into chemicals: One pot-base free oxidative esterification of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-dimethylfuroate with gold on nanoparticulated ceria*. Journal of Catalysis, 2009. **265**(1): p. 109-116.
73. Arias, K.S., Climent, M.J., Corma, A., and Iborra, S., *Biomass-Derived Chemicals: Synthesis of Biodegradable Surfactant Ether Molecules from Hydroxymethylfurfural*. ChemSusChem, 2014. **7**(1): p. 210-220.
74. Arias, K.S., Climent, M.J., Corma, A., and Iborra, S., *Chemicals from Biomass: Synthesis of Biologically Active Furanochalcones by Claisen-Schmidt Condensation of Biomass-Derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF) with Acetophenones*. Topics in Catalysis, 2016. **59**(13): p. 1257-1265.
75. Arias, K.S., Climent, M.J., Corma, A., and Iborra, S., *Synthesis of high quality alkyl naphthenic kerosene by reacting an oil refinery with a biomass refinery stream*. Energy & Environmental Science, 2015. **8**(1): p. 317-331.
76. Román-Leshkov, Y., Chheda, J.N., and Dumesic, J.A., *Phase Modifiers Promote Efficient Production of Hydroxymethylfurfural from Fructose*. Science, 2006. **312**(5782): p. 1933.
77. Moreau, C., Durand, R., Pourcheron, C., and Razigade, S., *Preparation of 5-hydroxymethylfurfural from fructose and precursors over H-form zeolites*. Industrial Crops and Products, 1994. **3**(1): p. 85-90.
78. Moreau, C., Durand, R., Razigade, S., Duhamet, J., Faugeras, P., Rivalier, P., Ros, P., and Avignon, G., *Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-mordenites*. Applied Catalysis A: General, 1996. **145**(1): p. 211-224.
79. Lima, S., Antunes, M.M., Fernandes, A., Pillinger, M., Ribeiro, M.F., and Valente, A.A., *Acid-Catalysed Conversion of Saccharides into Furanic Aldehydes in the Presence of Three-Dimensional Mesoporous Al-TUD-1*. Molecules, 2010. **15**(6).
80. Yong, G., Zhang, Y., and Ying, J.Y., *Efficient Catalytic System for the Selective Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose and Fructose*. Angewandte Chemie, 2008. **120**(48): p. 9485-9488.

81. Qi, X., Watanabe, M., Aida, T.M., and Smith, J.R.L., *Efficient process for conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural with ionic liquids*. *Green Chemistry*, 2009. **11**(9): p. 1327-1331.
82. Takagaki, A., Ohara, M., Nishimura, S., and Ebitani, K., *A one-pot reaction for biorefinery: combination of solid acid and base catalysts for direct production of 5-hydroxymethylfurfural from saccharides*. *Chemical Communications*, 2009(41): p. 6276-6278.
83. Moliner, M., Román-Leshkov, Y., and Davis, M.E., *Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010. **107**(14): p. 6164.
84. Smeaton, W.A., *Carl Wilhelm Scheele (1742–1786)*. *Endeavour*, 1986. **10**(1): p. 28-30.
85. Zhou, C.-H., Beltramini, J.N., Fan, Y.-X., and Lu, G.Q., *Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals*. *Chemical Society Reviews*, 2008. **37**(3): p. 527-549.
86. Wang, Z., Zhuge, J., Fang, H., and Prior, B.A., *Glycerol production by microbial fermentation: A review*. *Biotechnology Advances*, 2001. **19**(3): p. 201-223.
87. Behzadi, S. and Farid, M.M., *Review: examining the use of different feedstock for the production of biodiesel*. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2007. **2**(5): p. 480-486.
88. Zheng, Y., Chen, X., and Shen, Y., *Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock*. *Chemical Reviews*, 2008. **108**(12).
89. Gong, C.S., Du, J.X., Cao, N.J., and Tsao, G.T., *Coproduction of ethanol and glycerol*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2000. **84**(1): p. 543-559.
90. Rogers, P.L., Jeon, Y.J., and Svenson, C.J., *Application of Biotechnology to Industrial Sustainability*. *Process Safety and Environmental Protection*, 2005. **83**(6): p. 499-503.
91. Sun, D., Yamada, Y., Sato, S., and Ueda, W., *Glycerol as a potential renewable raw material for acrylic acid production*. *Green Chemistry*, 2017. **19**(14): p. 3186-3213.

92. Carrettin, S., McMorn, P., Johnston, P., Griffin, K., Kiely, C.J., and Hutchings, G.J., *Oxidation of glycerol using supported Pt, Pd and Au catalysts*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003. **5**(6): p. 1329-1336.
93. Gätgens, C., Degner, U., Bringer-Meyer, S., and Herrmann, U., *Biotransformation of glycerol to dihydroxyacetone by recombinant *Gluconobacter oxydans* DSM 2343*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2007. **76**(3): p. 553-559.
94. Klepáčová, K., Mravec, D., Kaszonyi, A., and Bajus, M., *Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene*. *Applied Catalysis A: General*, 2007. **328**(1): p. 1-13.
95. Xiu, Z.-L. and Zeng, A.-P., *Present state and perspective of downstream processing of biologically produced 1,3-propanediol and 2,3-butanediol*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008. **78**(6): p. 917-926.
96. A. Neher, T.H., D. Arntz, H. Klenk, W. Girke, U.S. Patent No. 5,387,720. Washington, DC., 1995.
97. Ott, L., Bicker, M., and Vogel, H., *Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production*. *Green Chemistry*, 2006. **8**(2): p. 214-220.
98. Corma, A., Hamid, S.B.A., Iborra, S., and Velty, A., *Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides*. *Journal of Catalysis*, 2005. **234**(2): p. 340-347.
99. Rik, R.D.D.V., *Novel chemical blowing agent*. European Patent (EP 419114), 1991.
100. M. Weuthen and U. Hees, t.H.K.-G.a.A., Ger. Pat. (DE 4335947), 1995.
101. Climent, M.J., Corma, A., Iborra, S., Martínez-Silvestre, S., and Velty, A., *Preparation of Glycerol Carbonate Esters by using Hybrid Nafion–Silica Catalyst*. *ChemSusChem*, 2013. **6**(7): p. 1224-1234.
102. Climent, M.J., Corma, A., Iborra, S., and Martínez-Silvestre, S., *Gold Catalysis Opens Up a New Route for the Synthesis of Benzimidazolquinoxaline Derivatives from Biomass-Derived Products (Glycerol)*. *ChemCatChem*, 2013. **5**(12): p. 3866-3874.

103. Serrano-Ruiz, J.C. and Dumesic, J.A., *Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(1): p. 83-99.
104. Gürbüz, E.I., Alonso, D.M., Bond, J.Q., and Dumesic, J.A., *Reactive Extraction of Levulinic Esters and Conversion to  $\gamma$ -Valerolactone for Production of Liquid Fuels*. ChemSusChem, 2011. **4**(3): p. 357-361.
105. Lange, J.-P., van de Graaf, W.D., and Haan, R.J., *Conversion of Furfuryl Alcohol into Ethyl Levulinate using Solid Acid Catalysts*. ChemSusChem, 2009. **2**(5): p. 437-441.
106. Isikgor, F.H. and Becer, C.R., *Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers*. Polymer Chemistry, 2015. **6**(25): p. 4497-4559.
107. Pileidis, F.D. and Titirici, M.-M., *Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass*. ChemSusChem, 2016. **9**(6): p. 562-582.
108. Gallezot, P., *Conversion of biomass to selected chemical products*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(4): p. 1538-1558.
109. Chheda, J.N., Román-Leshkov, Y., and Dumesic, J.A., *Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides*. Green Chemistry, 2007. **9**(4): p. 342-350.
110. Xue, Z., Liu, Q., Wang, J., and Mu, T., *Valorization of levulinic acid over non-noble metal catalysts: challenges and opportunities*. Green Chemistry, 2018. **20**(19): p. 4391-4408.
111. Peng, L., Lin, L., Li, H., and Yang, Q., *Conversion of carbohydrates biomass into levulinic esters using heterogeneous catalysts*. Applied Energy, 2011. **88**(12): p. 4590-4596.
112. Ayoub, P.M., Lange, Jean-Paul, *Process for converting levulinic acid into pentanoic acid*. WO/2008/142127, 2008.
113. Fagan, P.J., Manzer, L.E., *Preparation of levulinic acid esters and formic acid esters from biomass and olefins*. US7153996, 2006.
114. Vidal, J.D., Climent, M.J., Corma, A., Concepcion, D.P., and Iborra, S., *One-Pot Selective Catalytic Synthesis of Pyrrolidone Derivatives from Ethyl Levulinate and Nitro Compounds*. ChemSusChem, 2017. **10**(1): p. 119-128.

115. Vidal, J.D., Climent, M.J., Concepcion, P., Corma, A., Iborra, S., and Sabater, M.J., *Chemicals from Biomass: Chemoselective Reductive Amination of Ethyl Levulinate with Amines*. ACS Catalysis, 2015. **5**(10): p. 5812-5821.
116. García-Ortiz, A., Vidal, J.D., Climent, M.J., Concepción, P., Corma, A., and Iborra, S., *Chemicals from Biomass: Selective Synthesis of N-Substituted Furfuryl Amines by the One-Pot Direct Reductive Amination of Furanic Aldehydes*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. **7**(6): p. 6243-6250.
117. Hayes, D.J., *An examination of biorefining processes, catalysts and challenges*. Catalysis Today, 2009. **145**(1): p. 138-151.
118. Joshi, H., Moser, B.R., Toler, J., Smith, W.F., and Walker, T., *Ethyl levulinate: A potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties*. Biomass and Bioenergy, 2011. **35**(7): p. 3262-3266.
119. Démolis, A., Essayem, N., and Rataboul, F., *Synthesis and Applications of Alkyl Levulinates*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014. **2**(6): p. 1338-1352.
120. Windom, B.C., Lovestead, T.M., Mascal, M., Nikitin, E.B., and Bruno, T.J., *Advanced Distillation Curve Analysis on Ethyl Levulinate as a Diesel Fuel Oxygenate and a Hybrid Biodiesel Fuel*. Energy & Fuels, 2011. **25**(4): p. 1878-1890.





# Objetivos



El objetivo general de la presente Tesis Doctoral es la obtención de productos químicos de un alto valor añadido a partir de moléculas plataforma derivadas de la biomasa, en particular de 5-hidroximetilfurfural (HMF), glicerina, alcoholes grasos y ácido levulínico, empleando catalizadores heterogéneos, siguiendo en todos los casos las directrices de la Química Sostenible.

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

En primer lugar estudiar procesos para la valorización del HMF y glicerina mediante su conversión en dioles útiles como monómeros a través de un proceso de acetalización utilizando aluminosilicatos micro y mesoporosos como catalizadores ácidos heterogéneos.

Como segundo objetivo se pretende diseñar la síntesis de nuevos surfactantes no iónicos mediante el acoplamiento de tres moléculas plataforma, el HMF, alcoholes grasos y glicerina, a través de un proceso multietapa. El proceso implica la eterificación selectiva del HMF con alcoholes grasos seguida de la acetalización del 5-alcoximetilfurfural intermedio con glicerina en presencia de una zeolita ácida como único catalizador para ambas etapas.

En el tercer objetivo de esta Tesis se llevará a cabo la obtención de 5-hidroximetilfurfural aminas N-sustituidas de interés en farmacología mediante aminación reductiva directa entre el HMF y aminas primarias utilizando nanopartículas de Pd soportadas e hidrógeno como agente reductor. Además, se llevará a cabo un proceso en cascada partiendo de nitroderivados en vez de aminas.

Finalmente, se obtendrán moléculas precursoras de surfactantes (tanto iónicos como neutros) mediante un proceso de eterificación reductiva del levulinato de metilo con alcoholes grasos utilizando nanopartículas de Pd soportadas e hidrógeno como agente reductor. Además, se pretende preparar

también biolubricantes mediante eterificación reductiva de cetonas con alcoholes, todos ellos provenientes de la biomasa.

En todos los casos se llevará a cabo la optimización del catalizadores y condiciones de reacción, se estudiará la estabilidad y reusabilidad del catalizador y la generalidad del proceso.

## **Capítulo 2**

# **Valorización simultánea de 5-Hidroximetilfurfural y gliceria en la preparación de dioles útiles como monómeros empleando catalizadores ácidos heterogéneos**



## **2.1 Introducción**

Hoy en día la conversión de moléculas plataforma derivadas de la biomasa en energía, combustibles líquidos y productos químicos con un alto valor añadido constituye un área de investigación muy activa. Esto es debido principalmente, al elevado consumo del petróleo y por lo tanto, a la disminución de sus reservas además del problema medioambiental que se produce durante su combustión [1, 2]. En este sentido, se está realizando un gran esfuerzo en desarrollar procesos para transformar la biomasa lignocelulósica que no compite con la alimentación en biocombustibles, sin embargo, su transformación en productos químicos está menos desarrollada. Así, existe un interés en la producción de productos químicos derivados de la biomasa, que puedan sustituir a los compuestos provenientes del petróleo que posean propiedades fisicoquímicas iguales o mejoradas [3, 4].

Para ello, se requiere transformar los carbohidratos, principales componentes de la biomasa lignocelulósica, en moléculas plataforma mediante procesos químicos y fermentativos y posteriormente, su transformación en productos químicos de alto valor añadido [5, 6].

Así por ejemplo, el 5-Hidroximetilfurfural (HMF) y el furfural son moléculas plataforma fácilmente accesibles ya que se pueden obtener mediante la deshidratación de hexosas y pentosas respectivamente, empleando catalizadores ácidos [7, 8].

Por otro lado, los aceites vegetales constituyen también una fuente de moléculas plataforma de interés. Por ejemplo, la glicerina es una molécula plataforma cuya producción se ha incrementado considerablemente en los últimos años, dado que se obtiene como subproducto en la obtención de biodiesel. De hecho, se obtiene un kilogramo de la misma por cada 10 kilogramos de biodiesel [9]. Así, se predice una producción de glicerina de 36.9 millones de toneladas para el año 2020 [10]. Este incremento en su produc-

ción y lógicamente su bajo precio, ha llevado a los investigadores a desarrollar nuevos procesos catalíticos capaces de transformar la glicerina en productos químicos con un alto valor añadido [11-14].

Así, se han desarrollado nuevos procesos para valorizar la glicerina transformándola en diferentes productos químicos, como en aditivos para combustibles, asegurando de esta forma la sostenibilidad del proceso de producción de biodiesel [11, 15, 16].

De acuerdo con los objetivos generales, en este capítulo se presenta el estudio de un proceso para la valorización de HMF y glicerina en monómeros utilizando catalizadores ácidos heterogéneos y se comparan los resultados con los obtenidos empleando catálisis homogénea. Además, se aplicará el proceso propuesto a otros compuestos furánicos y otros glicoles procedentes de la biomasa.

Como se ha comentado anteriormente la glicerina, el furfural y el HMF son moléculas plataforma que poseen un gran potencial para producir productos químicos, y biocombustibles líquidos mediante diferentes transformaciones químicas [7, 17-19].

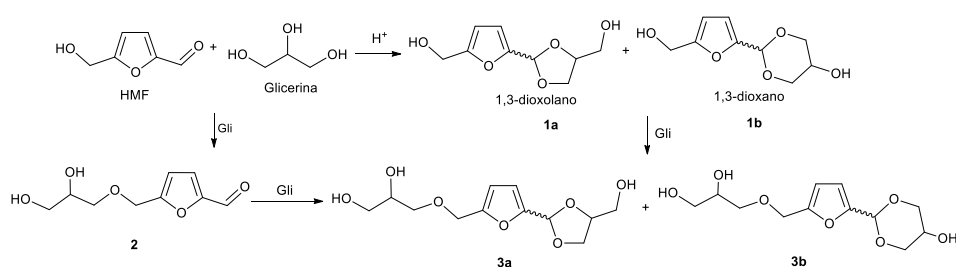
Un proceso interesante descrito para valorizar la glicerina es la reacción de acetalización con diferentes compuestos carbonílicos, obteniéndose de esta forma los correspondientes acetales cíclicos los cuales poseen un amplio rango de aplicaciones en la industria farmacéutica [20], de detergentes [21], perfumes [22] así como su empleo como aditivos de combustibles [23], entre los que cabe destacar al solketal [24].

En el caso de los aldehídos furánicos, una interesante ruta para valorizar tanto el HMF como el furfural es la producción de acetales mediante la reacción de los mismos con glicerina. Dichos compuestos presentan aplicaciones como aditivos de biodiesel ya que son capaces de mejorar su viscosidad y las propiedades de flujo a bajas temperaturas [25]. Los gliceril acetales del HMF,



así como sus diferentes derivados tales como éteres, diéteres, ésteres y diésteres, pueden ser empleados como disolventes, lubricantes, anticongelantes, en productos de cuidado personal, y particularmente como monómeros en la manufactura de polímeros bio y fotodegradables con una alta estabilidad térmica (Tg) [26].

En la literatura se puede encontrar una amplia variedad de catalizadores ácidos, tanto homogéneos como heterogéneos, para llevar a cabo la reacción de acetalización de diferentes aldehídos y cetonas con glicerina. En esta reacción se obtienen los correspondientes acetales cíclicos, los isómeros, 1,3-dioxolanos y 1,3-dioxanos, observándose que la proporción entre ambos isómeros depende no solo de las condiciones experimentales sino también del catalizador empleado [14].



**Esquema 2.1.** Productos obtenidos en la reacción de acetalización del HMF con glicerina en presencia de catalizadores ácidos.

Mientras la acetalización de furfural con glicerina en presencia de catalizadores ácidos tanto homogéneos como heterogéneos del tipo Brönsted o Lewis, ha sido anteriormente descrita en diferentes artículos (Tabla 2.1), la acetalización de HMF con glicerina ha sido escasamente estudiada. En la bibliografía se puede encontrar una patente, donde se presenta la acetalización de HMF con glicerina empleando catalizadores ácidos tanto homogéneos como heterogéneos (resinas ácidas tales como Lewoit o IR20) [26], sin embargo, no se proporcionan datos acerca de la metodología del proceso ni

de los rendimientos alcanzados. Únicamente se encuentra un ejemplo descrito por Mallesham y col. [27] sobre la obtención de los gliceril acetales del HMF en presencia una mezcla de  $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$  como catalizador heterogéneo en el que se indica que el rendimiento máximo de los productos deseados es del 63 %.

Estos antecedentes indicaban que la producción selectiva de los gliceril acetales del HMF no era una tarea sencilla. De hecho, el HMF es una molécula altamente reactiva ya que presenta un grupo aldehído y un grupo alcohol los cuales, mediante catálisis ácida pueden reaccionar con la glicerina para dar lugar a los correspondientes acetales **1** y éter **2** respectivamente (Esquema 2.1), existiendo además la posibilidad de producirse reacciones de polimerización consecutivas. Por otra parte hay que considerar que durante la reacción de acetalización se produce agua en el medio de forma que el HMF puede ser hidrolizado dando lugar a la formación de ácido fórmico y ácido levulínico. Por todo ello, es necesario realizar un diseño adecuado del catalizador, así como, del proceso para llevar a cabo dicha reacción y evitar las reacciones no deseadas.

**Tabla 2.1.** Resultados de la acetalización de furfural (FAL) con glicerina descritos en la bibliografía.

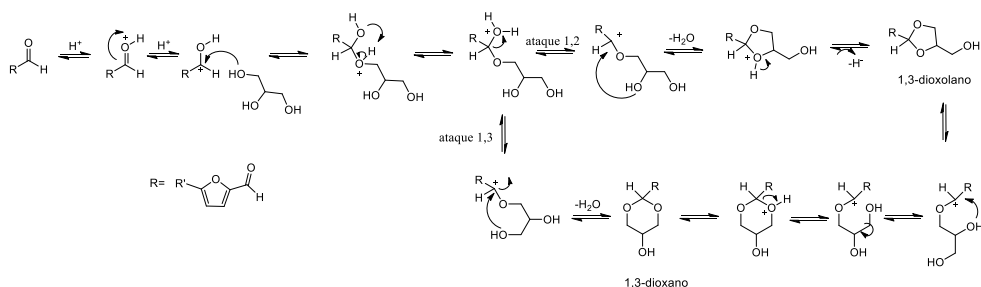
Catalizador	Disolv. /T(°C)/mg catalizador	FAL:Gli (mmol:mmol)	t (h)	Rto (%)	Diox- olano: dioxano	Ref.
PTSA	Benz/90/11	1:1	3	75	75:25	[28]
AlCl <sub>3</sub>	-/100/10 <sup>b</sup>	20:4	0.5	70	70:30	[25]
Oxorenio (V) oxazolina	-/100/50	5:1	4	80	70:30	[29]
Clay 6/BBnU/6	-/60/50	1:2	1	69	54:46	[30]
Grafeno	-/120/12	10:1	2	85	68:32	[31]
Montmoril- lonita K-10	-/100/10 <sup>a</sup>	5:1	2	79	70:30	[25]
MCM-41 <sup>c</sup>	-/100/4 <sup>b</sup>	2:1	1	80	70:30	[25]
Al-SBA-15	-/100/100	1:1	12	74	68:32	[32]
FeAlSBA-15	-/100/50	1.5:1	12	95	60:40	[32]
MoO <sub>3</sub> /SnO <sub>2</sub>	-/TA/5 <sup>a</sup>	(HMF) 1:1	2	99	66:34	[27]

Arcilla de bentonita activada con ácido (6 / BBnU / 6); <sup>a</sup> % en peso de catalizador; <sup>b</sup> % en peso de catalizador respecto a la glicerina; <sup>c</sup> SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 79.

Debido a la gran diversidad de aplicaciones que presentan los gliceril acetales del HMF y concretamente a nuestro interés en la obtención de monómeros basados en derivados furánicos [33], unido a la escasez de estudios previos para su obtención con buenos rendimientos y selectividades, nos planteamos la posibilidad de estudiar el proceso de obtención de los acetales cíclicos del HMF y glicerina utilizando aluminosilicatos micro y mesoporosos como catalizadores ácidos heterogéneos.

La reacción de acetalización catalizada por ácidos ocurre cuando un grupo carbonílico reacciona con un grupo hidroxilo. En el caso concreto de la acetalización del HMF con glicerina en primer lugar ocurre la formación de un hemiacetal por el ataque nucleofílico de un grupo hidroxilo primario de la glicerina al grupo carbonílico protonado del HMF, a continuación, se elimina una molécula de agua dando lugar al correspondiente carbocatión (Esquema 2.2). En la siguiente etapa dependiendo de si se produce el ataque del grupo hidroxilo primario de la glicerina al carbocatión o bien el ataque del hidroxilo secundario, se obtendrá, el isómero 1,3-dioxano (ciclo de seis carbonos) o el 1,3-dioxolano (anillo de cinco carbonos) respectivamente (Esquema 2.2). Es conocido, que tanto factores estéricos como electrónicos afectan de forma severa a la reacción de acetalización, así como que la etapa limitante de la velocidad es la formación del correspondiente carbocatión formado a partir de la protonación del hemiacetal [34]. Por lo tanto, para favorecer la formación del hemiacetal protonado, el medio de reacción debe ser lo suficientemente ácido para promover la protonación, a la vez que lo suficiente polar como para estabilizar el intermedio catiónico [34].

Debido a la capacidad que poseen las zeolitas de estabilizar carbocationes, se decidió emplear estos materiales para comenzar con nuestro estudio. Además, estos materiales son catalizadores muy estables, fáciles de preparar y ofrecen la posibilidad de modular la acidez, polaridad, topología y dimensiones de poro por lo que podrían ser catalizadores apropiados para este proceso.



**Esquema 2.2.** Mecanismo de la formación de acetales cíclicos de aldehídos con glicerina y su isomerización.

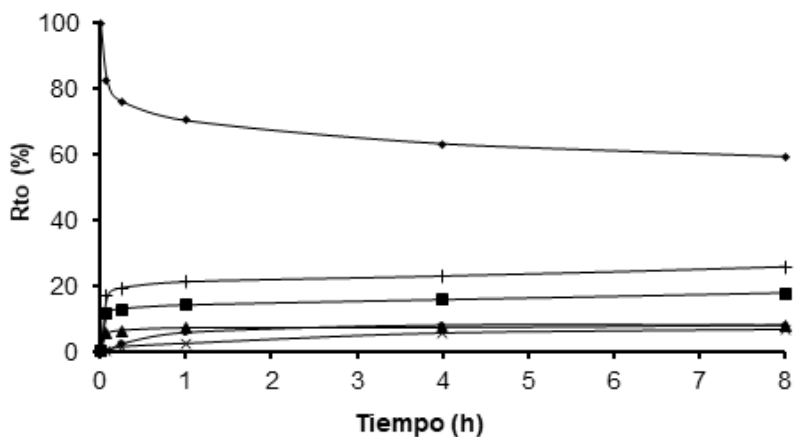
Por lo tanto el principal objetivo de este trabajo ha sido la síntesis de dioles útiles como nuevos materiales poliméricos mediante la reacción de acetalización entre la glicerina y 5-hidroximetilfurfural empleando aluminosilicatos micro y mesoporosos como catalizadores ácidos heterogéneos.

## 2.2 Resultados y discusión

### 2.2.1 Optimización de las condiciones de reacción

Se decidió comenzar el estudio de la reacción de acetalización empleando la zeolita HBeta ya que se trata de una zeolita tridireccional de poro grande, puesto que *a priori* parecía un catalizador adecuado que favorecería la formación y difusión de los productos. Por otra parte, se trata de una zeolita fácilmente accesible, mientras que la densidad de centros ácidos y la polaridad de su superficie se puede modular por síntesis directa. Por ello, se seleccionó en primer lugar la zeolita HBeta comercial con una relación molar Si/Al de 12. La reacción se llevó a cabo empleando una relación molar HMF:glicerina de 1:2, acetonitrilo como disolvente a la temperatura de reflujo (83°C) y con el fin de eliminar el agua formada durante el proceso se acopló al sistema de reacción un equipo Dean-Stark. Después de 8 h de reacción se observó un 41 % de conversión del HMF (Tabla 2.2) con un 27 % de rendimiento total de la mezcla formada por los isómeros E,Z del acetal cíclico de cinco carbonos, (E+Z)-(2-(5-hidroximetil-2-furfuril)-1,3-dioxolan-4-il) **1a** y del acetal cíclico de seis carbonos (E+Z)-(2-(5-hidroximetil-2-furfuril)-1,3-dioxan-5-ol) **1b** (Esquema 2.1).

Como se puede observar en la Figura 2.1 los isómeros del 1,3-dioxolano **1a** se forman más rápidamente que los isómeros 1,3-dioxano **1b**, lo que concuerda con resultados precedentes de acetalización de otros compuestos carbonílicos, benzaldehído y acetona, con glicerina donde se observó que la formación del anillo dioxolano se encuentra favorecido cinéticamente [35].



**Figura 2.1.** Curva cinética de la acetalización de HMF con glicerina en presencia de zeolita HBeta y ACN como disolvente: HMF (◆), acetal **1a** (■), acetal **1b** (▲) acetales **1 (1a+1b)** (+), **2** (●), **3** (x)

También, se detectaron en menor proporción, los subproductos correspondientes a la eterificación entre el alcohol primario de la glicerina y el grupo hidroxilo del HMF **2** así como, sus correspondientes acetales **3a** y **3b** (Esquema 2.1). Sin embargo, no se detectó en el medio de reacción el producto debido a la autoeterificación del hidroximetilfurfural (5,5'-(oxi-bis-(metileno)bis-2-furfural, OBMF) así como el ácido levulínico ni levulinato de glicerina en las condiciones estudiadas.

**Tabla 2.2.** Resultados de la acetalización de HMF con glicerina en presencia de la zeolita HBeta empleando diferentes mezclas de disolventes.

Entrada	Dis. (mL) (TFT:ACN)	$r^o$ (mol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	t (h)	Conv (%)	Rto (%) 1	Sel. (%) 1	1a/1 b	Rto (%) 2:3
1	0:5	0.08	2	32	21	66	2.0	4:7
			8	41	27	66	2.2	8:7
			24	55	40	73	2.2	5:10
2	2:3	0.09	2	51	39	76	2.6	7:5
			8	68	51	75	2.5	5:12
			24	79	57	72	2.4	4:18
3	2.5:2.5	0.12	2	53	51	96	3.2	-:2
			8	60	56	93	2.8	-:4
			24	82	61	74	2.6	-:21
4	3:2	0.06	2	51	44	86	3.0	2:5
			8	59	45	76	2.5	3:11
			24	80	58	73	3.0	1:21

HMF (1 mmol), glicerina (2 mmol), 20% en peso de catalizador con respecto a HMF, 83°C, aparato Dean-Stark,  $r^o$  (mol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>): velocidad inicial de formación de acetales **1**. El balance de masa de los experimentos fue > 95%.

Los resultados presentados en la Tabla 2.2 muestran que se alcanza un rendimiento máximo a los acetales del 40 % tras 24 h de reacción (entrada 1), y prácticamente no se incrementa tras 30 h de reacción. Los bajos rendimientos obtenidos y los datos de la curva cinética de la reacción (Figura 2.1) indicaban una fuerte desactivación del catalizador durante la reacción de acetalización. Para comprobar esta hipótesis, se llevó a cabo un reúso del catalizador tras lavarlo con etanol, observándose un descenso de la conversión desde un 55 % hasta 40 %.

De hecho, cuando el catalizador después del primer uso se sometió a una extracción sólido-líquido mediante un equipo Soxhlet, se comprobó que el 95 % de la materia orgánica extraída correspondía a la glicerina adsorbida, lo cual explica la gran desactivación que sufre el catalizador. A continuación,

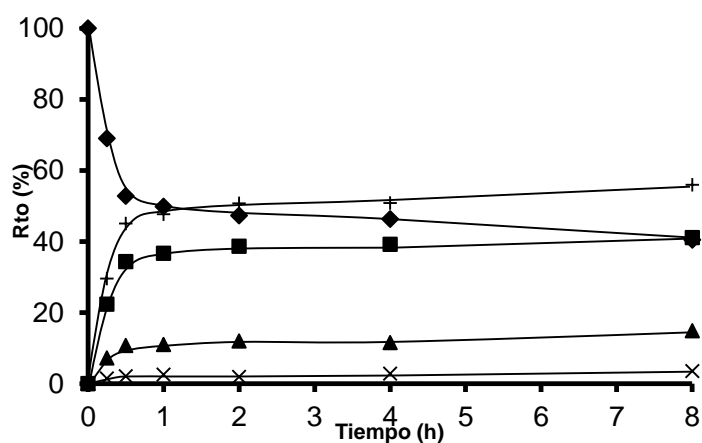


se utilizó de nuevo el catalizador extraído, sin embargo, pese a que la conversión se incrementó hasta un 47 % todavía era menor al obtenido utilizando el catalizador fresco (55 %). Estos resultados indican que la desactivación del catalizador no se debe únicamente a una fuerte adsorción de la glicerina sino también a la de los productos formados durante la reacción de acetalización.

Una forma de disminuir la fuerte adsorción de los compuestos orgánicos y por lo tanto la desactivación del catalizador, sería modificando la polaridad del disolvente. Por ello, se estudió el efecto de la polaridad del disolvente utilizando mezclas de un disolvente altamente polar (acetonitrilo, ACN) y uno con baja polaridad (trifluorotolueno, TFT). Como se puede observar en la Tabla 2.2, la polaridad del disolvente afecta a la velocidad inicial de formación de los correspondientes acetales, obteniéndose un máximo cuando se empleó una relación en volumen de TFT:ACN = 1 (entrada 3) mientras se aumenta considerablemente la selectividad a los productos deseados **1**. Por ejemplo, al comparar la selectividad de los acetales a un 50-55 % de conversión de HMF cuando la reacción se lleva a cabo utilizando acetonitrilo (entrada 1) con la obtenida con mezclas de dichos disolventes (entradas 3 y 4), se observa que en este último caso la selectividad es mayor.

Este aumento de selectividad se puede correlacionar con un aumento en la desorción sobre la superficie del catalizador tanto de los reactivos como de los productos, limitando así las posibles reacciones secundarias, como la formación del éter **2** y sus acetales **3** (Esquema 2.1). Además, se pudo comprobar que la polaridad del disolvente también tiene una gran influencia en la desactivación del catalizador. De hecho, empleando la mezcla de disolventes se pudo obtener tras 24 h de reacción una conversión del HMF entorno al 80 % en todos los casos, mientras que utilizando acetonitrilo al mismo tiempo de reacción la conversión no superó el 55 %. No obstante, bajo estas condiciones, la curva cinética correspondiente a la entrada 3 todavía mostraba la desactivación del catalizador (Figura 2.2), aunque en menor medida

que empleando únicamente acetonitrilo (Figura 2.1). Para obtener una mayor información acerca de la desactivación del catalizador, tras reacción se realizó una extracción sólido-líquido obteniéndose un 21.5 % en peso de materia orgánica (con respecto a la cantidad de catalizador). El análisis del extracto mostró que se trataba únicamente de glicerina, lo que indicó que la fuerte adsorción de la glicerina compite con la adsorción del HMF en los centros activos del catalizador.



**Figura 2.2.** Curva cinética de la reacción de acetalización de HMF con glicerina en presencia de la zeolita HBeta y TFT:ACN (2.5 mL:2.5 mL) a temperatura de reflujo: HMF (◆), acetal **1a** (■), acetal **1b** (▲) acetales **1** (+), acetal eter (x).

De los resultados obtenidos hasta el momento se ha comprobado la importancia de la polaridad del disolvente en la adsorción y reactividad, por ello se pensó estudiar la influencia de la polaridad del catalizador en la reactividad. Para ello se modificó la polaridad del catalizador, cambiando no sólo el número de centros activos (relación Si/Al) sino también modificando el número de defectos (grupos silanoles internos).

Es conocido que al variar la relación Si/Al se modifica la polaridad de la zeolita de manera que cuanto mayor sea dicha relación, menos polar será la

zeolita. Además, las zeolitas sintetizadas en un medio fluoruro (F<sup>-</sup>) en lugar de en un medio hidroxilo (OH<sup>-</sup>) dan lugar a muestras con un menor número de defectos estructurales o silanoles internos y por lo tanto, resultan zeolitas menos polares [36]. Es decir, que manteniendo la relación Si/Al se puede variar la polaridad de la zeolita de acuerdo con el método de síntesis.

Con objeto de estudiar la influencia de la relación Si/Al sobre la actividad de la zeolita se prepararon una serie de muestras de zeolita HBeta con diferentes relaciones Si/Al (12, 25, 50 y 100) en medio fluoruro (BetaF) y se utilizaron en la reacción de acetalización. Las principales características de estos catalizadores se presentan en la Tabla 2.3.

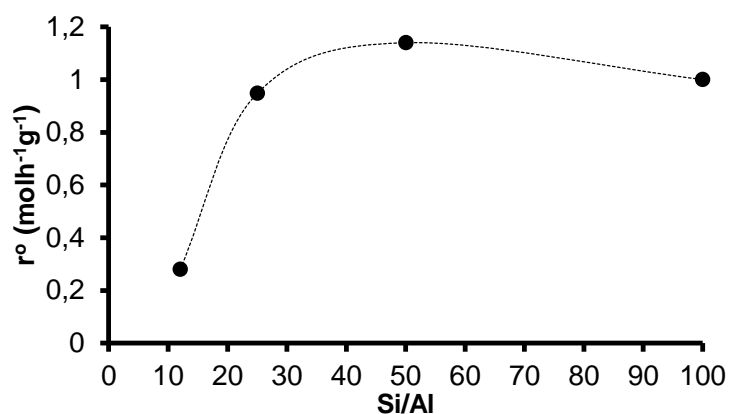
**Tabla 2.3.** Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores

Catalizador (Si/Al)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Vol. poro (cm <sup>3</sup> /g)	Acidez (μmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )					
			150 °C		250 °C		350 °C	
			B	L	B	L	B	L
<b>HBeta (12)</b>	581	0.94	270	257	204	209	105	108
<b>BetaF (12)</b>	464	0.31	336	268	240	223	76	153
<b>BetaF (25)</b>	469	0.30	231	112	185	108	55	78
<b>BetaF (50)</b>	413	0.34	139	48	122	45	50	37
<b>BetaF (100)</b>	413	0.56	113	56	84	52	38	26
<b>USY (12)</b>	603	0.49	332	60	277	48	172	37
<b>ITQ-2 (15)</b>	748	0.79	240	100	155	67	67	48
<b>MCM-41 (15)</b>	899	1.92	80	231	21	171	17	127

Medidas de acidez de los catalizadores expresadas en μmol piridina/gramo catalizador a diferentes temperaturas, calculadas usando el coeficiente de extinción [37]. B: centros Brönsted; L: centros Lewis

Si la densidad de centros ácidos en el catalizador fuera el único parámetro controlante de la actividad catalítica, debería observarse un descenso de la actividad al aumentar la relación Si/Al de la red cristalina. Por otra parte, y como se ha comentado, la polaridad de la zeolita deberá disminuir al aumen-

tar la relación Si/Al. Sin embargo al representar la velocidad inicial de formación de los acetales **1** frente a la relación Si/Al se observa que la actividad aumenta al aumentar la relación Si/Al obteniéndose un máximo de actividad para la zeolita con una relación Si/Al = 50 (Figura 2.3). Por lo tanto, esta relación representa el compromiso óptimo entre el número de centros ácidos activos y la polaridad de la zeolita.



**Figura 2.3.** Velocidad inicial de formación de los acetales **1** empleando zeolitas BetaF con diferentes relaciones Si/Al.

Además, como se ha mencionado anteriormente, la polaridad de la superficie del catalizador tiene una gran influencia en la selectividad, de tal manera que la muestra menos hidrófoba de esta serie (BetaF (12)) (Tabla 2.4) exhibe la mayor selectividad (100%) para la formación de los acetales **1**, mientras que en las muestras más hidrófobas se obtiene el acetal éter **3** como subproducto principal. Así pues, parece que una disminución en la polaridad de la superficie de los catalizadores provoca un aumento de la concentración de los acetales, menos polares, en el interior de los microporos de la zeolita favoreciendo reacciones secundarias como la de eterificación, lo que conduce a una menor selectividad.

Por otra parte, desafortunadamente, se seguía observando la desactivación de los catalizadores en el transcurso de la reacción obteniéndose conversiones máximas del HMF del 69 % tras 24 h de reacción (Tabla 2.4). Estos resultados muestran que tanto la velocidad inicial como la selectividad a los acetales **1** se encuentran condicionadas por la polaridad de la superficie del catalizador, pero debido a la fuerte adsorción de material orgánico y al bloqueo de los microporos de la zeolita, se produce una importante desactivación del catalizador durante la reacción. De hecho, la extracción exhaustiva sólido-líquido del catalizador usado, BetaF Si/Al = 50, mostró un 19 % en peso de materia orgánica, de la cual un 40 % correspondía a glicerina mientras que el 60 % restante era HMF.

**Tabla 2.4.** Resultados de la reacción de acetalización de HMF con glicerina en presencia de zeolitas Beta sintetizadas en medio fluoruro (Beta F).

Catalizador	$r^o$ molh <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	t (h)	C. (%) HMF	Rto (%) 1	S. (%) 1	Ratio 1a:1b	Rto (%) 3: 2
<b>BetaF (12)</b>	0.28	0.5	23	23	100	3.0	--
		6	51	50	100	3.0	--
		24	57	56	98	2.7	1:-
<b>BetaF (25)</b>	0.95	0.5	38	33	87	2.6	5:-
		6	51	42	82	2.4	8:1
		24	69	57	83	2.6	10:1
<b>BetaF (50)</b>	1.14	0.5	42	34	81	2.6	8:-
		6	57	41	73	2.4	12:6
		24	62	45	73	2.4	13:4
<b>BetaF (100)</b>	1.00	0.5	38	33	87	2.6	5
		6	51	42	82	2.4	8:1
		24	65	53	82	2.4	10:2

HMF (1 mmol), glicerina (2 mmol), TFT:ACN (2.5:2.5 mL), 20 % en peso de catalizador respecto a HMF, 83 °C.  $r^o$  (molh<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>): velocidad inicial de formación de acetales **1**.

Por otro lado, una forma de disminuir la cantidad de productos formados por reacciones consecutivas y que pueden permanecer adsorbidos dentro de los poros de las zeolitas, sería aumentar la velocidad de difusión de los

productos a través de los microporos. Para ello, se pueden emplear zeolitas tridireccionales de poro grande con diámetro de poro y cavidades internas mayores que las que presenta la zeolita HBeta, como por ejemplo la Faujasita. Así, cuando la reacción se llevó a cabo en presencia de una zeolita Faujasita como es la zeolita USY de relación Si/Al = 12, en las mismas condiciones experimentales, se observó un incremento en la actividad catalítica (velocidad inicial de formación de acetales) ( $0.15 \text{ mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) con respecto al obtenido con la zeolita HBeta ( $0.12 \text{ mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) (Tabla 2.5). Este aumento en la actividad catalítica puede atribuirse a una mayor concentración de centros Brönsted (calculados mediante espectroscopía IR utilizando la técnica de adsorción-desorción de piridina) (Tabla 2.3) y además a una mayor difusión de reactivos y productos, debido al sistema de poros que presenta la estructura de la zeolita USY. Evidentemente, esta mayor capacidad de difusión de los productos tiene un fuerte efecto sobre la selectividad a los acetales **1**, (100 %), ya que se disminuye la probabilidad de reacciones consecutivas indeseadas.

**Tabla 2.5.** Reacción de acetalización HMF con glicerina en presencia de diferentes catalizadores ácidos heterogéneos.

Catalizador (Si/Al)	$r^o$ molh <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	t (h)	C. (%) HMF	Rto (%) 1	Selec. (%) 1	Ratio 1a/1b	Rto (%) 3
<b>HBeta (12)</b>	0.12	2	53	51	96	3.2	2
		8	60	56	93	2.8	4
		24	82	61	74	2.6	21
<b>USY (12)</b>	0.15	2	58	58	100	3.5	-
		8	68	68	100	3.5	-
		24	75	75	100	3.4	-
<b>ITQ-2 (15)</b>	0.07	0.35	50	50	100	2.6	-
		1	82	82	100	3.2	-
		3	98	98	100	2.8	-
<b>MCM-41 (15)</b>	0.02	2	58	58	100	4.3	-
		8	94	94	100	3.9	-
		24	99	99	100	3.9	-

HMF (1 mmol), glicerina (2 mmol), TFT:ACN (2.5 mL:2.5 mL), 20 % en peso de catalizador respecto a HMF, a 83 °C,  $r^o$  (molh<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>): velocidad inicial de formación de acetales **1**.

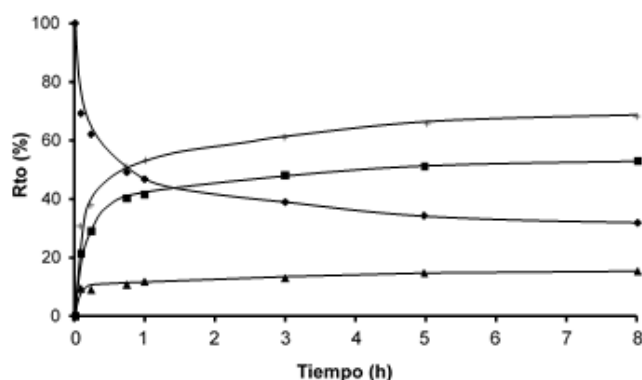
Sin embargo, la forma de la curva cinética de la reacción (Figura 2.4) empleando la zeolita USY, indica que todavía se produce una importante desactivación del catalizador, aunque ocurre en menor medida que en el caso de la zeolita HBeta. De hecho, al realizar una extracción sólido-líquido con etanol de la zeolita USY empleada, el residuo orgánico fue del 10.6 % con respecto a la masa total del catalizador, que correspondía a glicerina adsorbida; mientras que con la zeolita HBeta (12) la cantidad de glicerina adsorbida fue del doble (21.5 %) (Tabla 2.6).

**Tabla 2.6.** Cantidad y distribución de la materia orgánica extraída para cada catalizador.

Catalizador	Materia Orgánica (% en peso) <sup>a</sup>	Distribución de la materia orgánica extraída (% en peso)			TG (%) Después soxhlet
		Glicerina	HMF	Otros	
<b>HBeta (12)</b>	21.5	100	-	-	7.9
<b>USY (12)</b>	10.6	98	-	-	8.1
<b>ITQ-2 (15)</b>	16.3	98	1	1	4.9
<b>MCM-41 (15)</b>	17.1	99	1	-	10.7

<sup>a</sup> Cantidad de materia orgánica (con respecto a la masa de catalizador) extraído mediante un equipo Soxhlet usando etanol.

Así pues, parece que tanto la fuerte adsorción de reactivos (particularmente la glicerina) y productos en los centros ácidos fuertes, así como, las restricciones geométricas de los catalizadores (HBeta(12) y USY(15)) serían las causas responsables de su rápida desactivación. Esta hipótesis se confirmó mediante la medida de volumen de microporo de ambos catalizadores antes y después de llevar a cabo la reacción de acetalización, observándose en ambos casos (HBeta e USY) una disminución de volumen, de 0.183 a 0.123 cm<sup>3</sup>/g y de 0.266 a 0.178 cm<sup>3</sup>/g respectivamente.

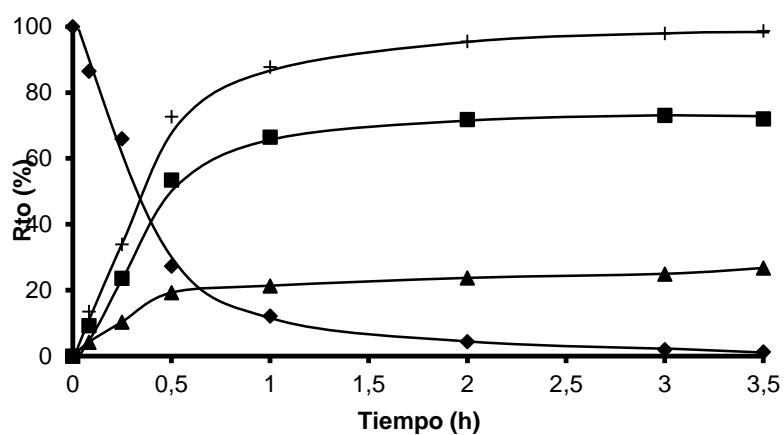


**Figura 2.4.** Curva cinética de la acetalización de HMF con glicerina en presencia de zeolita USY: HMF (◆), acetal **1a** (■), acetal **1b** (▲) acetales **1** (+).



Por lo tanto, catalizadores sólidos con poros de mayor tamaño y menor acidez (menor confinamiento) podrían ser más adecuados para llevar a cabo la acetalización de HMF con glicerina. Por ello, se seleccionaron dos nuevos catalizadores; la zeolita ITQ-2, un material zeolítico bidimensional (2D) con una elevada superficie externa y centros activos muy accesibles y un aluminosilicato mesoporoso que presenta una gran accesibilidad como es el material MCM-41. Este material no debe presentar restricciones difusionales a los reactivos y/o productos, y además, presenta una menor acidez que los materiales zeolíticos.

Cuando se llevó a cabo la reacción de acetalización del HMF con glicerina empleando la zeolita deslaminada ITQ-2 con una relación Si/Al = 15, la velocidad inicial de formación de los acetales **1** disminuyó considerablemente respecto a la que se obtenía empleando las zeolitas tridirecciones, debido a la menor acidez que presenta dicho material (ver Tabla 2.5 y Figura 2.5). Sin embargo, la estructura 2D tiene claramente una gran influencia en la desactivación del catalizador puesto que en presencia de este catalizador se alcanza un rendimiento a los acetales **1** del 98 % con una selectividad del 100 % en tan sólo 3 h de reacción.



**Figura 2.5.** Curva cinética de la acetalización de HMF (1 mmol) con glicerina (2 mmol) en presencia de zeolita ITQ-2, TFT:ACN (2.5 mL:2.5 mL) a 83 °C: HMF(◆), acetal **1a** (■), acetal **1b** (▲), acetales **1** (+).

A continuación, se comprobó la influencia de la polaridad del disolvente sobre la actividad catalítica de la zeolita ITQ-2. Para ello se llevó a cabo la reacción de acetalización empleando diferentes mezclas de TFT:ACN. En la Tabla 2.7 se puede observar un máximo de actividad y selectividad cuando se utiliza una mezcla TFT:ACN con una relación de 1:1 (v:v).

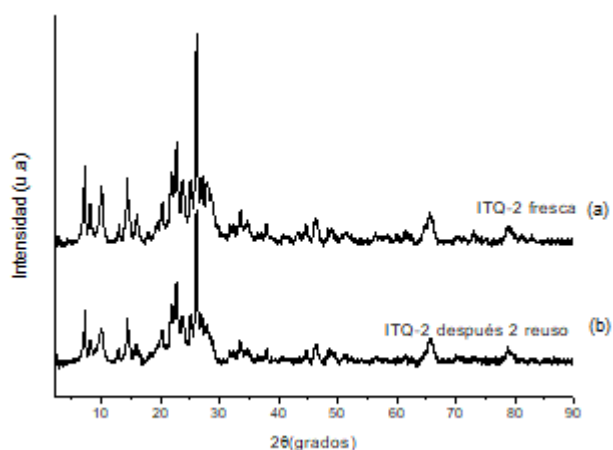
**Tabla 2.7.** Resultados de la acetalización de HMF con glicerina en presencia de la zeolita ITQ-2 utilizando disolventes con distinta polaridad.

Disolvente (TFT:ACN) mL	$r^o$ ( $\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ )	Tiempo (h)	Conversión HMF (%)	Rto total 1 (%)	Selec. 1 (%)
(0 mL: 0 mL) 0:0	0.034	0.25	21	21	100
		1	28	28	100
		24	28	28	100
(0 mL: 5 mL) 0:1	0.049	0.35	30	30	100
		1	39	39	100
		3	46	46	100
(2 mL: 3 mL) 2:3	0.056	0.35	40	40	100
		1	70	70	100
		3	76	74	97
		6	81	76	94
(2.5 mL: 2.5 mL) 1:1	0.070	0.35	50	50	100
		1	82	82	100
		3	98	98	100
(3 mL: 2 mL) 3:2	0.061	0.35	48	47	99
		1	72	71	99
		3	82	81	99
		6	95	90	95

HMF (1 mmol), glicerina (2 mmol), 20 % en peso de catalizador respecto al HMF, 83 °C, Dean-Stark.  $r^o$  ( $\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) velocidad inicial de formación de acetales 1. <sup>a</sup> Temperatura ambiente y relación equimolar de HMF (2 mmol) y glicerina (2 mmol).

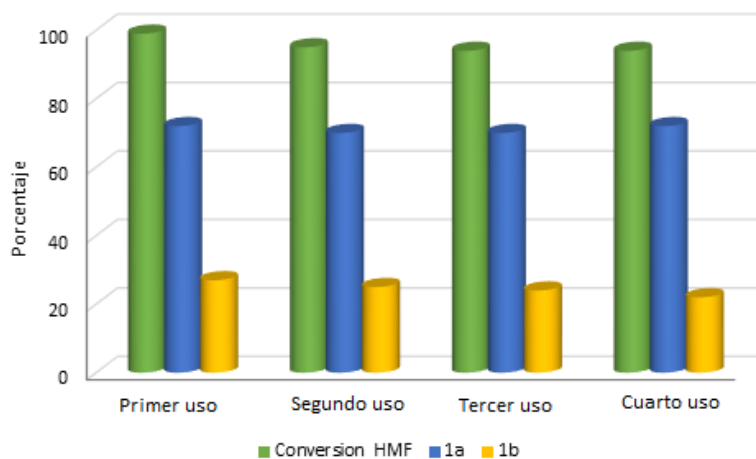
Con objeto de estudiar la desactivación de la zeolita ITQ-2, y la posibilidad de su reutilización en ciclos consecutivos, al finalizar la reacción ésta se separó del medio de reacción y se sometió a una extracción sólido-líquido (equipo Soxhlet) durante 24 h empleando etanol como disolvente. Cuando el catalizador se empleó en un segundo ciclo únicamente se obtuvo un 72 % de rendimiento a los acetales 1 tras 24 h de reacción. Mediante el análisis del catalizador por difracción de rayos X (Figura 2.6) se pudo comprobar que la estructura cristalina del catalizador permanecía intacta. Por lo tanto, la desactivación del catalizador se atribuyó a la fuerte adsorción de material orgánico sobre la superficie del catalizador, de hecho, durante la extracción

sólido-líquido se obtuvo un 16.3 % en peso de materia orgánica, de la cual un 98 % correspondía a la glicerina y un 2 % a HMF. Además el análisis termogavimétrico (TG) del catalizador tras la extracción, mostró que todavía quedaba un 5 % de materia orgánica adsorbida (Tabla 2.6).



**Figura 2.6.** Rayos X de la zeolita ITQ-2 fresca (a) y después del segundo reuso (b).

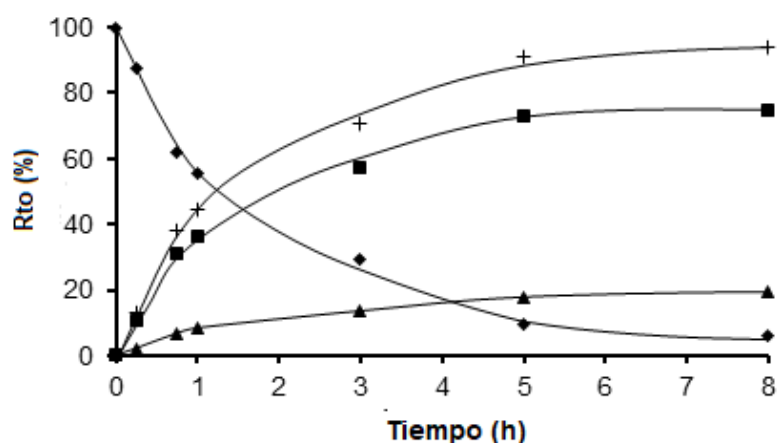
Con el fin de recuperar la actividad catalítica se procedió a eliminar la materia orgánica adsorbida sometiendo al catalizador a un proceso de calcinación a 540 °C en presencia de aire. De esta forma se comprobó que la actividad catalítica del catalizador se recuperó por completo pudiendo ser empleado durante cuatro ciclos consecutivos sin pérdida de actividad ni selectividad (Figura 2.7).



**Figura 2.7.** Reusabilidad de la zeolita ITQ-2 en la acetalización del HMF con glicerina tras calcinación a 540 °C, 3 h en presencia de aire.

Una vez estudiada la actividad catalítica, estabilidad y reusabilidad de la zeolita ITQ-2 en la reacción de acetalización se decidió compararla con los resultados obtenidos con el aluminosilicato mesoporoso MCM-41, puesto que este material posee una menor acidez que la zeolita ITQ-2 (Tabla 2.3) y un tamaño de poro de 3.5 nm. Los resultados (Tabla 2.5) muestran que dicho material exhibe una menor velocidad inicial que la zeolita ITQ-2 (Tabla 2.5) lo que se atribuye a su menor acidez Brønsted, sin embargo, como ocurre con la zeolita ITQ-2, la desactivación del aluminosilicato MCM-41 (Figura 2.8) es menor que la que presentaban las zeolitas tridireccionales, siendo posible obtener los acetales **1** con un rendimiento del 94 % y selectividad total en tan sólo 8 h de reacción. Puesto que el material mesoporoso presenta una gran cantidad de grupos silanoles, se decidió estudiar si estos eran capaces de catalizar la reacción de acetalización. Para ello se llevó a cabo dicha reacción empleando una muestra de MCM-41 pura sílice. Con este material no se observó conversión del HMF, por lo que se deduce que los grupos silanoles no poseen la acidez necesaria para llevar a cabo la síntesis de los gliceril

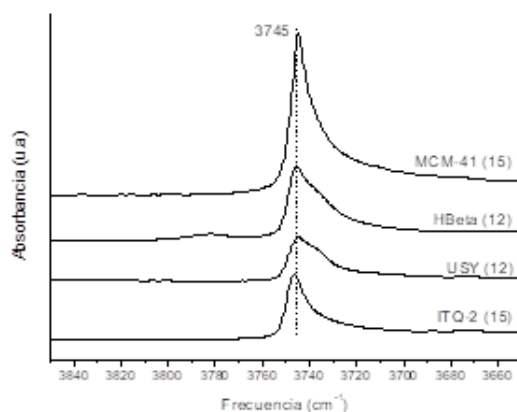
acetales, siendo los centros Brönsted asociados al Al coordinado tetraédricamente, los centros activos.



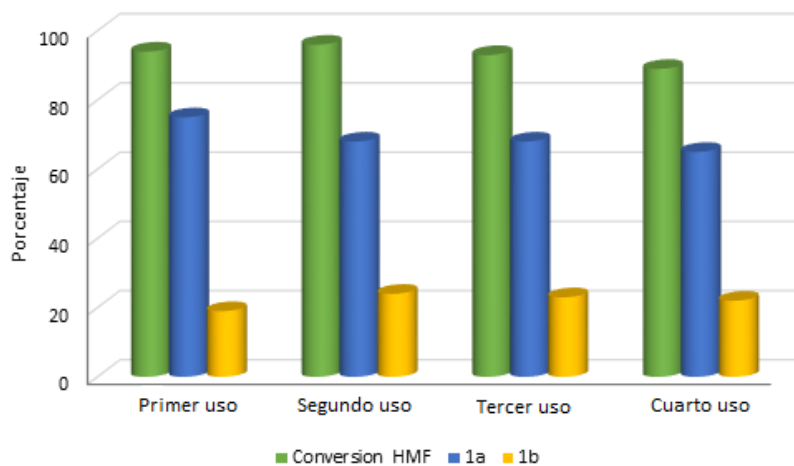
**Figura 2.8.** Curva cinética de la acetalización de HMF (1 mmol) con glicerina (2 mmol) en presencia de MCM-41: HMF (◆), acetal **1a** (■), acetal **1b** (▲), acetales **1** (+).

La desactivación del aluminosilicato MCM-41 se comprobó tras su extracción sólido-líquido con etanol, y posterior reúso, obteniéndose un rendimiento del 60 % de los acetales **1** tras 24 h de reacción, valor inferior en un 12 % al obtenido utilizando la zeolita ITQ-2 (72 %), pero considerablemente superior al obtenido en presencia de la zeolita HBeta (43 %). La cantidad de material orgánico durante la extracción sólido-líquido en ambos catalizadores (MCM-41 e ITQ-2) fue similar mientras que, el análisis termogravimétrico mostró que el material MCM-41 contenía un 10.7 % en peso de materia orgánica remanente en la superficie, superior a la zeolita ITQ-2 (4.9 %) (Tabla 2.6). Este efecto puede ser atribuido a la mayor concentración de silanoles en el material mesoporoso MCM-41 respecto a la zeolita ITQ-2 (Figura 2.9), lo cual provoca una mayor adsorción de los compuestos polares, lo que implica una mayor desactivación del catalizador.

Sin embargo, al igual que ocurría con la ITQ-2 tanto la actividad como la selectividad del material MCM-41 pudo ser totalmente recuperadas tras un proceso de calcinación a 540 °C en presencia de aire (Figura 2.10).



**Figura 2.9.** Espectro IR de los grupos silanoles en las zeolitas HBeta (12), USY (12), ITQ-2 (15) y el material mesoporoso MCM-41 (15).



**Figura 2.10.** Reusabilidad del material MCM-41 (15) en la acetalización de HMF con glicerina tras calcinación a 540 °C, 3 h en presencia de aire.

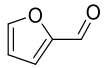
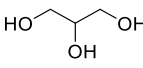
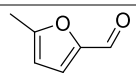
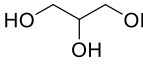
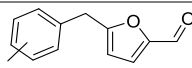
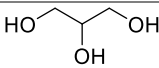
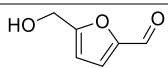
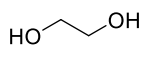
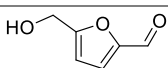
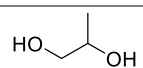
Finalmente, los resultados obtenidos fueron comparados con los obtenidos mediante catálisis homogénea. Para ello, se llevó a cabo la reacción de acetilización empleando un ácido orgánico fuerte de Brønsted, el ácido *p*-toluenosulfónico (PTSA). Después de pocos minutos la mezcla de reacción adquirió un color oscuro. El análisis de la muestra líquida por cromatografía de gases (CG) mostró la formación de numerosos subproductos (no identificados) y un elevado grado de polimerización del HMF, alcanzándose un rendimiento despreciable a los gliceril acetales **1**.

### **2.2.2 Alcance de la reacción**

Según los resultados anteriores, debido a que la zeolita ITQ-2 presenta un compromiso óptimo entre acidez, propiedades de adsorción y accesibilidad de los reactivos, se seleccionó como catalizador para llevar a cabo el estudio del alcance de la reacción de acetilización de derivados furánicos, tales como furfural, 2-metilfurfural y 5-bencilfurfural con glicerina (Tabla 2.8, entradas 1-3). Como se puede observar, en todos los casos se obtuvieron excelentes resultados en cuanto a rendimiento y selectividad a los correspondientes acetales cíclicos (Tabla 2.8). Además, también se obtuvieron buenos resultados cuando la reacción se realizó empleando otros glicoles, como el 1,2-etilenglicol y 1,2-propilenglicol (Tabla 2.8, entradas 4 y 5).



**Tabla 2.8.** Síntesis de acetales derivados de aldehídos furánicos empleando la zeolita ITQ-2.<sup>a</sup>

Entrada	Aldehído	Alcohol	Tiempo (h)	Conv. (%)	Select (%)
<b>1</b>			8	90	100
			24	93	100
<b>2</b>			8	80	100
			24	93	100
<b>3</b>			24	78	100
<b>4<sup>b</sup></b>			24	88	90
<b>5<sup>b</sup></b>			24	88	94

<sup>a</sup>Aldehído (1 mmol), alcohol (2 mmol), TFT:ACN (2.5 mL:2.5 mL) a 83 °C, Dean-Stark, 20 % en peso de ITQ-2 respecto al derivado furánico. <sup>b</sup> 10 % en peso de ITQ-2.

### 2.3 Conclusiones

- Se ha llevado a cabo con éxito la preparación de acetales del HMF con glicerina, útiles como monómeros, utilizando aluminosilicatos micro y mesoporosos como catalizadores ácidos heterogéneos.
- Se ha mostrado que el catalizador más adecuado para llevar a cabo la acetalización de HMF con glicerina, requiere centros ácidos débiles, un tamaño de poro adecuado que permita una fácil difusión de reactivos y/o productos, así como un compromiso óptimo entre el número de centros ácidos y la polaridad de la superficie del catalizador. Una característica importante que ha de presentar un catalizador para esta reacción en concreto, es ser capaz de evitar reacciones de polimerización del HMF favoreciendo la reacción de acetalización.
- Los resultados presentados mostraron que la zeolita bidimensional (ITQ-2) y el material mesoporoso estructurado (MCM-41) poseen las características adecuadas, pudiendo llevarse a cabo el proceso deseado con una excelente conversión y selectividad a los acetales cíclicos. Sin embargo las zeolitas tridireccionales con mayor acidez y canales y/o poros más estrechos presentan una mayor actividad catalítica, pero, se desactivan más rápidamente y son menos selectivas.
- La zeolita ITQ-2 pudo ser reutilizada, tras calcinación en varios ciclos consecutivos de reacción sin observarse pérdida de actividad ni selectividad. Además pudo ser utilizada con éxito en la acetalización de diferentes aldehídos furánicos con glicoles provenientes de la biomasa.

## 2.4 Sección Experimental

### 2.4.1 Preparación y caracterización de catalizadores

Los catalizadores HBeta (13) (CP811), USY (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) [38], la zeolita (ITQ-2, Si/Al=15) se preparó por expansión y consecuente exfoliación del correspondiente precursor laminar con estructura MWW [39]. 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 [40]. Las zeolitas Beta-F (12, 25, 50, 100) se sintetizaron siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía [36, 40].

#### Caracterización de los catalizadores

Los grupos silanoles y la acidez Brønsted y Lewis de las muestras se monitorizaron mediante espectroscopia infrarroja. Los espectros de IR se registraron a temperatura ambiente utilizando un espectrofotómetro Nicolet 750 usando láminas de 10 mg cm<sup>-2</sup>. Las muestras calcinadas se desgasificaron a 400 °C a vacío (10<sup>-9</sup> a 10<sup>-10</sup> bar) durante toda la noche. Posteriormente, la piridina se adsorbió hasta saturación sobre los catalizadores a temperatura ambiente y se desorbió a diferentes temperaturas (150, 250 y 350 °C). Después de cada desorción, los espectros se registraron a temperatura ambiente. La acidez de los catalizadores se midió como  $\mu\text{mol}$  piridina / gramo de catalizador a diferentes temperaturas y se calcularon utilizando los coeficientes de extinción publicados por C.A. Emeis [37]. Todos los espectros se normalizaron en peso (10 mg) y se referenció el área de la banda de IR de los grupos silanoles de cada muestra tomando como patrón la muestra con la banda que mostraba intensidad más baja.

Las medidas del área superficial se realizaron con un equipo Micrometrics ASAP 2000 después de un procedimiento BET por medio de adsorción de

nitrógeno a 196 °C. Los análisis termogravimétricos (Tg) se llevaron a cabo empleando un analizador térmico Netzsch STA 409 EP con aproximadamente 20 mg de muestra y una rampa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> en flujo de aire.

#### 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 Centroides y se adquirieron usando el software Masslynx (Waters Corp.). La leucina-enkefalina 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.

#### Determinación estructura mediante Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C se registraron utilizando un Bruker Avance 300 (<sup>1</sup>H 300 MHz, <sup>13</sup>C 75 MHz) en CDCl<sub>3</sub>. Los desplazamientos químicos se expresan en ppm y los valores J se dan en Hz. Las abreviaturas se definen de la siguiente manera: s = singlete, d = doblete, t = triplete y m = multiplete.

### 2.4.2 Procedimiento experimental

En un reactor de vidrio, el catalizador sólido (25 mg, 20 % en peso con respecto a HMF) se activó previamente *in situ* calentando a vacío (1 Torr) y 200 °C durante 2 h. Posteriormente, se agregó una mezcla de HMF (1 mmol), glicerina (2 mmol) y dodecano (patrón interno) en 5 mL de disolvente. Al sistema de reacción se le acoplo un dispositivo Dean-Stark para eliminar el agua formada durante la reacción. La suspensión se calentó a 83 °C en un baño de aceite de silicona y se agitó magnéticamente a 1000 rpm (se comprobó que a esta velocidad la reacción no estaba controlada por difusión externa). Durante la reacción, se tomaron muestras en períodos regulares y se analizaron por cromatografía de gases. Para ello se utilizó un detector de ionización de llama y una columna capilar (HP5, 30 m x 0,25 mm x 0,25 mm), empleando dodecano como estándar externo. Condiciones del análisis por cromatografía gaseosa (GC): temperatura inicial de 100 °C (1 min), velocidad de 20 °C/min hasta 280 °C. Temperatura del inyector a 280 °C, temperatura del detector 300 °C, caudal de N<sub>2</sub> de 1 mL/min.

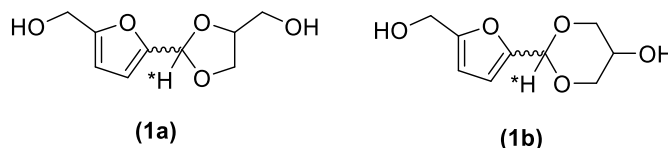
Después de la reacción, el catalizador se separó por filtración y se lavó con etanol. Los productos se purificaron mediante cromatografía en columna utilizando gel de sílice y una mezcla de hexano y acetato de etilo (5: 95 v/v) como eluyente. Los productos se identificaron mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C así como, mediante cromatografía GC-MS. En todos los casos, los productos se obtuvieron como una mezcla del acetal cíclico de cinco miembros (1,3-dioxolano), 1,3-dioxolano-4-metanol, 2- [5-(hidroximetil)-2-furanil] (**1a**), y del acetal cíclico de seis miembros (1,3-dioxano), 1,3-dioxan-5-ol, 2-[5-(hidroximetil)-2-furanil] (**1b**), cada uno como una mezcla isomérica Z-E, respectivamente.

Para evitar el control por difusión externa, la reacción de acetalización se llevó a cabo a diferentes velocidades de agitación (300, 600, 1000, 1400

rpm). Se encontró que cuando se utilizan velocidades entre 1000 y 1200 rpm la velocidad inicial de la reacción no variaron. Por ello, todos los experimentos se llevaron a cabo a 1000 rpm.

### Datos espectroscópicos de los compuestos obtenidos

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H exhibe cuatro picos correspondientes a OCH (furan)O (H\*), C5 [5.97 y 5.83 ppm] y C6 [5.55 y 5.42 ppm].



**Figura 2.11.** Acetales C5 (**1a**) y C6 (**1b**) derivados del HMF y glicerina.

(5-(4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-il)furan-2-il)metanol (**1a**) y 2-(5-(hidroximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol (**1b**): RMN-<sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 6.41-6.34 (m, 4H), 6.23-6.21 (m, 4H), 5.97 (s, 1H, OCH(furan)O), 5.83 (s, 1H, OCH(furan)O), 5.55 (s, 1H, OCH(furan)O), 5.42 (s, 1H, OCH(furan)O), 4.52 (s, 8H), 4.17-3.99 (m, 12H), 3.81-3.46 (m, 16H). <sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 155.2, 155.0, 154.8, 154.5, 150.6, 149.9, 149.8, 149.7, 110.6, 110.0, 109.7, 108.9, 108.9, 108.3, 108.3, 98.1, 97.9, 96.1, 95.4, 72.2, 72.2, 71.5, 69.9, 66.8, 66.6, 64.7, 63.8, 63.2, 62.8, 62.4, 61.4, 60.9, 57.4, 57.2, 57.2, 57.1.

1,3-dioxolano *E+Z* (**1a**): GC/MS (intensidad relativa) m/z: 200 (M<sup>+</sup>, 11), 199 ([M-H]<sup>+</sup>, 16), 169 (100), 127 (23), 111 (34), 97 (15), 81 (15), 57 (11).

200 (M<sup>+</sup>, 10), 199 ([M-H]<sup>+</sup>, 15), 169 (100), 127 (21), 111 (26), 97 (14), 79 (12), 57 (12).

1,3-dioxano *E+Z* (**1b**): GC/MS (intensidad relativa) m/z: 200 (M<sup>+</sup>, 25), 169 (100), 127 (67), 111 (49), 97 (41), 81 (14), 69 (16), 41 (16).

200 (M<sup>+</sup>, 19), 169 (100), 127 (51), 111 (42), 97 (33), 81 (12), 69 (14), 41 (12).

## 2.5 Bibliografía

1. Climent, M.J., Corma, A., and Iborra, S., *Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels*. Green Chemistry, 2014. **16**(2): p. 516-547.
2. Rubio Rodríguez, M.A., Ruyck, J.D., Díaz, P.R., Verma, V.K., and Bram, S., *An LCA based indicator for evaluation of alternative energy routes*. Applied Energy, 2011. **88**(3): p. 630-635.
3. Besson, M., Gallezot, P., and Pinel, C., *Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts*. Chemical Reviews, 2014. **114**(3): p. 1827-1870.
4. Corma, A., Iborra, S., and Velty, A., *Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals*. Chemical Reviews, 2007. **107**(6): p. 2411-2502.
5. Climent, M.J., Corma, A., and Iborra, S., *Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts*. Green Chemistry, 2011. **13**(3): p. 520-540.
6. Verduyckt, J. and De Vos, D.E., *Controlled defunctionalisation of biobased organic acids*. Chemical Communications, 2017. **53**(42): p. 5682-5693.
7. van Putten, R.-J., van der Waal, J.C., de Jong, E., Rasrendra, C.B., Heeres, H.J., and de Vries, J.G., *Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources*. Chemical Reviews, 2013. **113**(3): p. 1499-1597.
8. Zhou, P. and Zhang, Z., *One-pot catalytic conversion of carbohydrates into furfural and 5-hydroxymethylfurfural*. Catalysis Science & Technology, 2016. **6**(11): p. 3694-3712.
9. Ayoub, M. and Abdullah, A.Z., *Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(5): p. 2671-2686.
10. Katryniok, B., Paul, S., and Dumeignil, F., *Recent Developments in the Field of Catalytic Dehydration of Glycerol to Acrolein*. ACS Catalysis, 2013. **3**(8): p. 1819-1834.

11. Kong, P.S., Aroua, M.K., and Daud, W.M.A.W., *Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **63**: p. 533-555.
12. Anitha, M., Kamarudin, S.K., and Kofli, N.T., *The potential of glycerol as a value-added commodity*. Chemical Engineering Journal, 2016. **295**: p. 119-130.
13. Len, C., Delbecq, F., Cara Corpas, C., and Ruiz Ramos, E., *Continuous Flow Conversion of Glycerol into Chemicals: An Overview*. Synthesis, 2018. **50**(04): p. 723-741.
14. Cornejo, A., Barrio, I., Campoy, M., Lázaro, J., and Navarrete, B., *Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **79**: p. 1400-1413.
15. Zhou, C.-H., Beltramini, J.N., Fan, Y.-X., and Lu, G.Q., *Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals*. Chemical Society Reviews, 2008. **37**(3): p. 527-549.
16. Sun, D., Yamada, Y., Sato, S., and Ueda, W., *Glycerol as a potential renewable raw material for acrylic acid production*. Green Chemistry, 2017. **19**(14): p. 3186-3213.
17. Li, H., Riisager, A., Saravanamurugan, S., Pandey, A., Sangwan, R.S., Yang, S., and Luque, R., *Carbon-Increasing Catalytic Strategies for Upgrading Biomass into Energy-Intensive Fuels and Chemicals*. ACS Catalysis, 2018. **8**(1): p. 148-187.
18. Kikhtyanin, O., Bulánek, R., Frolich, K., Čejka, J., and Kubička, D., *Aldol condensation of furfural with acetone over ion-exchanged and impregnated potassium BEA zeolites*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016. **424**: p. 358-368.
19. Arias, K.S., Climent, M.J., Corma, A., and Iborra, S., *Two-Dimensional ITQ-2 Zeolite for Biomass Transformation: Synthesis of Alkyl 5-Benzyl-2-furoates as Intermediates for Fine Chemicals*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016. **4**(11): p. 6152-6159.
20. Razzak, M. and Tucker, I.G., *Isotropic Systems of Medium-Chain Mono- and Diglycerides for Solubilization of Lipophilic and*



- Hydrophilic Drugs AU - Sari, Peyami. Pharmaceutical Development and Technology, 2004. 9(1): p. 97-106.*
21. Silva, C.A.C., Figueiredo, F.C.A., Rodrigues, R., Sairre, M.I., Gonçalves, M., Matos, I., Fonseca, I.M., Mandelli, D., and Carvalho, W.A., *Enhancing the biodiesel manufacturing process by use of glycerin to produce hyacinth fragrance. Clean Technologies and Environmental Policy, 2016. 18(5): p. 1551-1563.*
  22. Climent, M.J., Mifsud, M., Iborra, S., *Biomass and Biomass refining. Bio-based Polymers. Kimura, Y., Ed; CMC Publishing Co., Ltd.: Tokyo (Japan), 2013. Chapter 2. pp. 25-44. ISBN. 978-4-7813-0271-3.*
  23. Piasecki, A., Sokołowski, A., Burczyk, B., and Kotlewska, U., *Synthesis and surface properties of chemodegradable anionic surfactants: Sodium (2-n-alkyl-1,3-dioxan-5-yl)sulfates. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1997. 74(1): p. 33-37.*
  24. Moity, L., Benazzouz, A., Molinier, V., Nardello-Rataj, V., Elmekdem, M.K., de Caro, P., Thiébaud-Roux, S., Gerbaud, V., Marion, P., and Aubry, J.-M., *Glycerol acetals and ketals as bio-based solvents: positioning in Hansen and COSMO-RS spaces, volatility and stability towards hydrolysis and autoxidation. Green Chemistry, 2015. 17(3): p. 1779-1792.*
  25. Wegenhart, B.L., Liu, S., Thom, M., Stanley, D., and Abu-Omar, M.M., *Solvent-Free Methods for Making Acetals Derived from Glycerol and Furfural and Their Use as a Biodiesel Fuel Component. ACS Catalysis, 2012. 2(12): p. 2524-2530.*
  26. Bonsignore, P.V., *Acetonide of Hydroxymethylfurfural and glicerol. World Patent WO2008022287A1. Feb 21, 2008*
  27. Mallesham, B., Sudarsanam, P., Raju, G., and Reddy, B.M., *Design of highly efficient Mo and W-promoted SnO<sub>2</sub> solid acids for heterogeneous catalysis: acetalization of bio-glycerol. Green Chemistry, 2013. 15(2): p. 478-489.*
  28. Gromachevskaya, E.V., Kvitkovsky, F.V., Usova, E.B., and Kulnevich, V.G., *Investigation in the Area of Furan Acetal Compounds. 13. Synthesis and Structure of 1,3-Dioxacyclanes Based on Furfural and Glycerol. Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2004. 40(8): p. 979-985.*

29. Wegenhart, B.L. and Abu-Omar, M.M., *A Solvent-Free Method for Making Dioxolane and Dioxane from the Biorenewables Glycerol and Furfural Catalyzed by Oxorhenium(V) Oxazoline*. Inorganic Chemistry, 2010. **49**(11): p. 4741-4743.
30. Pawar, R.R., Gosai, K.A., Bhatt, A.S., Kumaresan, S., Lee, S.M., and Bajaj, H.C., *Clay catalysed rapid valorization of glycerol towards cyclic acetals and ketals*. RSC Advances, 2015. **5**(102): p. 83985-83996.
31. Oger, N., Lin, Y.F., Le Grogneq, E., Rataboul, F., and Felpin, F.-X., *Graphene-promoted acetalisation of glycerol under acid-free conditions*. Green Chemistry, 2016. **18**(6): p. 1531-1537.
32. Gonzalez-Arellano, C., De, S., and Luque, R., *Selective glycerol transformations to high value-added products catalysed by aluminosilicate-supported iron oxide nanoparticles*. Catalysis Science & Technology, 2014. **4**(12): p. 4242-4249.
33. Zhang, D. and Dumont, M.-J., *Advances in polymer precursors and bio-based polymers synthesized from 5-hydroxymethylfurfural*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017. **55**(9): p. 1478-1492.
34. Serafim, H., Fonseca, I.M., Ramos, A.M., Vital, J., and Castanheiro, J.E., *Valorization of glycerol into fuel additives over zeolites as catalysts*. Chemical Engineering Journal, 2011. **178**: p. 291-296.
35. Deutsch, J., Martin, A., and Lieske, H., *Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals*. Journal of Catalysis, 2007. **245**(2): p. 428-435.
36. Climent, M.J., Corma, A., and Iborra, S., *Synthesis of nonsteroidal drugs with anti-inflammatory and analgesic activities with zeolites and mesoporous molecular sieve catalysts*. Journal of Catalysis, 2005. **233**(2): p. 308-316.
37. Emeis, C.A., *Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts*. Journal of Catalysis, 1993. **141**(2): p. 347-354.
38. Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T.W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B., and Schlenker, J.L., *A new family of mesoporous*

- molecular sieves prepared with liquid crystal templates*. Journal of the American Chemical Society, 1992. **114**(27): p. 10834-10843.
39. Corma, A., Fornes, V., Pergher, S.B., Maesen, T.L.M., and Buglass, J.G., *Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts*. Nature, 1998. **396**: p. 353.
40. A. Cambor, M., Corma, A., and Valencia, S., *Synthesis in fluoride media and characterisation of aluminosilicate zeolite beta*. Journal of Materials Chemistry, 1998. **8**(9): p. 2137-2145.



## **Capítulo 3**

**Síntesis de Surfactantes no iónicos por reacción de 5-Hidroximetilfurfural, glicerina y alcoholes grasos mediante un proceso multietapa empleando catalizadores ácidos heterogéneos**



### 3.1 Introducción

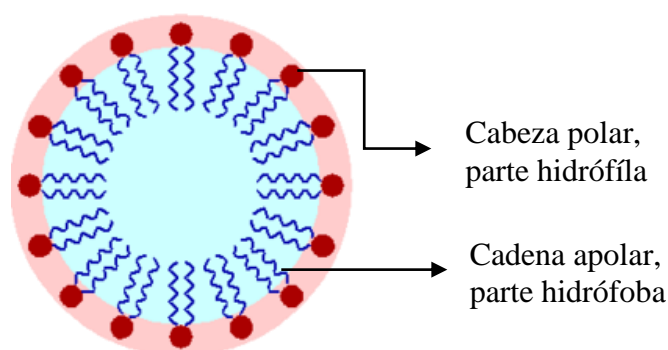
Además del HMF y la glicerina, los alcoholes grasos constituyen una abundante fuente de materia prima derivada de la biomasa. De hecho, se estima una producción de 2.3 millones de toneladas en el año 2022 [1]. Hoy en día se obtienen de materias primas de origen petroquímico y oleoquímico (derivados de grasas vegetales y animales), sin embargo, debido a la política medioambiental, cada vez más severa, la producción de alcoholes grasos mediante el empleo de productos convencionales derivados del petróleo está disminuyendo, y se espera en los próximos años un enorme crecimiento en su producción a partir de productos derivados de grasas vegetales y animales (oleoquímicos). Los alcoholes grasos procedentes de fuentes renovables se obtienen convencionalmente mediante hidrogenación de ésteres metílicos de ácidos grasos de aceites vegetales utilizando catalizadores basados en cobre [2].

Así, se pensó que una interesante ruta para valorizar el HMF, glicerina y los alcoholes grasos podría ser su combinación para obtener una nueva clase de surfactantes no iónicos provenientes de la biomasa. Los surfactantes se emplean comúnmente como agentes de limpieza y detergentes, aunque también, presentan aplicaciones en diferentes campos de la industria tales como por ejemplo en la industria farmacéutica, cosmética, alimentaria, textil e incluso en procesos petroquímicos. Actualmente, los surfactantes se encuentran entre los productos químicos con mayor volumen de producción y se estima un crecimiento anual entre un 3-4 % [2]. Aunque como se ha comentado anteriormente se obtienen principalmente a partir de productos derivados del petróleo, en la última década se ha explorado su producción a partir de, además de grasas y aceites, una gran variedad de productos de origen renovable, como por ejemplo, carbohidratos, ácidos orgánicos y aminoácidos [2, 3].

El gran interés en la producción y el uso de surfactantes provenientes de la biomasa radica en su naturaleza renovable, una menor producción de CO<sub>2</sub> [4], su buena biodegradabilidad y el hecho de que pueden tener propiedades fisicoquímicas comparables o incluso mejores que las que presentan los surfactantes derivados del petróleo [5].

Puesto que los surfactantes que provienen de la industria petroquímica se caracterizan por su persistencia en el ambiente y su potencial toxicidad, se pensó en la posibilidad de preparar surfactantes biodegradables provenientes de la biomasa, que serían de gran interés en el proceso de “fracking” para producir gas e hidrocarburos líquidos.

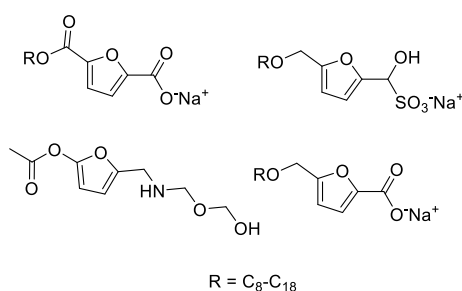
La estructura molecular de un surfactante consiste en un grupo que presenta una baja polaridad (parte lipofílica) y un grupo que presenta una alta polaridad (parte hidrofílica), estas moléculas que se conocen generalmente como moléculas anfifílicas o anfipáticas son capaces de formar micelas y microagregados vesiculares con diferentes propiedades, las cuales dependen de la composición y estructura del grupo polar (cabeza) o hidrofílica así como de la forma y longitud de la parte hidrofóbica (cola) (Figura 3.1).



**Figura 3.1:** Estructura micelar de un surfactante disuelto en agua



La estructura química bifuncional del HMF permite la preparación de una gran cantidad de análogos furánicos que pueden ser usados como materias de partida para posteriores transformaciones químicas, incluyendo su transformación en surfactantes. Por ello, en la literatura se ha descrito la obtención de surfactantes aniónicos y no iónicos derivados del HMF y estructuras relacionadas (Esquema 3.1), como, por ejemplo, la sal sódica del mono n-decil éster del ácido 2,5-furandicarboxílico (**A**) [6], la sal sódica del ácido 5-alcoximetil- $\alpha$ -hidroxifuranmetanosulfónico (**B**) [7], y los aminoésteres derivados del HMF (**C**) [8].



**Esquema 3.1.** Surfactantes derivados del HMF.

Dada la experiencia previa de nuestro grupo de investigación en la obtención de una nueva clase de surfactantes aniónicos biodegradables, derivados del ácido 5-alcoximetilfuránico (**D**, Esquema 3.1), mediante la eterificación del HMF con alcoholes grasos y posterior oxidación (la oxidación se lleva a cabo en medio básico y se obtiene directamente el surfactante) [9], nos planteamos la preparación de una nueva familia de moléculas anfifílicas con potencial para ser empleadas como surfactantes no iónicos, mediante la combinación de tres moléculas derivadas de la biomasa tales como el HMF, la glicerina y los alcoholes grasos.

Con este propósito, se ha estudiado un proceso multietapa, que consiste en la eterificación selectiva de HMF con un alcohol graso lo cual daría lugar al

intermedio, 5-alcoximetilfurfural, que posteriormente, se acetalizaría con glicerina en presencia de un catalizador ácido heterogéneo (Esquema 3.2). La reacción de acetalización daría lugar a la mezcla isomérica de los correspondientes acetales cíclicos 1,3-dioxolanos y 1,3-dioxanos. Los beneficios en las propiedades de los surfactantes que poseen en su estructura acetales cíclicos han sido descritos previamente [10].

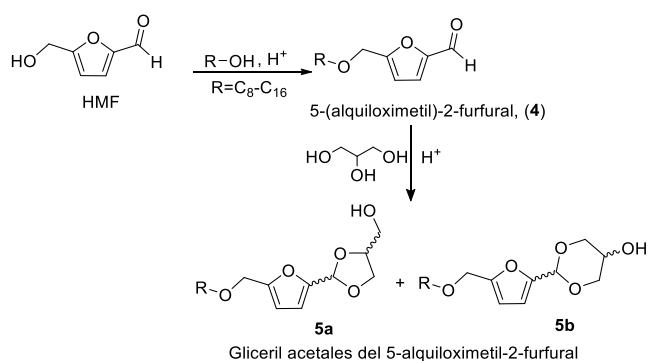
Tanto la eterificación como la acetalización son reacciones típicamente catalizadas por ácidos de Brønsted y se han descrito una gran variedad de ácidos, tanto líquidos como sólidos capaces de catalizar dichas reacciones. Como se ha descrito en el capítulo anterior, cuando se lleva a cabo la reacción de acetalización de aldehídos y cetonas con glicerina se obtiene una mezcla de acetales 1,3-dioxolanos y 1,3-dioxanos (Esquema 3.2) cuya proporción depende de las condiciones experimentales empleadas y del catalizador [11].

Por otra parte, como se ha comentado anteriormente, el HMF es un compuesto bifuncional altamente reactivo y en presencia de un alcohol y en medio ácido se pueden dar simultáneamente las reacciones de eterificación y acetalización, por lo que la selectividad al producto deseado puede verse enormemente afectada. Además, el agua formada durante ambas reacciones puede hidrolizar al HMF dando lugar al ácido levulínico y al ácido fórmico mientras que en presencia de ácidos fuertes puede ocurrir incluso reacciones de polimerización del HMF dando lugar a los ácidos húmicos.

Por ello la reacción del HMF con alcoholes grasos de forma selectiva no es un proceso sencillo, debido a la gran variedad de reacciones competitivas que pueden ocurrir. Así, nuestro objetivo ha sido desarrollar un catalizador ácido capaz de promover la eterificación del HMF con alcoholes grasos, y que mantenga la actividad catalítica para llevar a cabo posteriormente la

acetalización del éter obtenido con glicerina, evitando al mismo tiempo reacciones competitivas indeseadas.

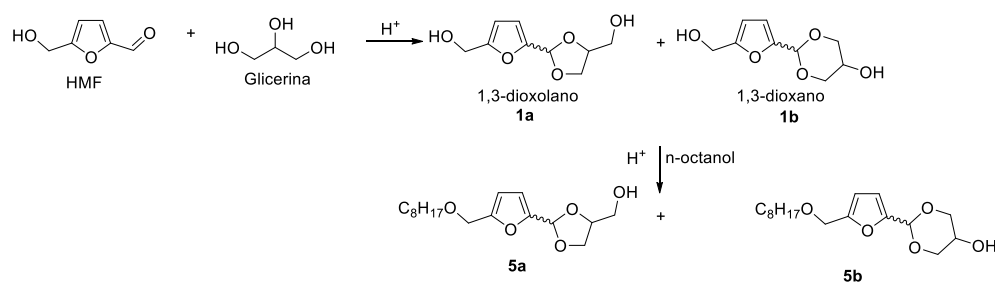
Por lo tanto, se planteó que los aluminosilicatos estructurados, los cuales ofrecen la posibilidad de modular la acidez, la polaridad de la superficie y la dimensión de los poros, podrían ser buenos candidatos para diseñar un catalizador heterogéneo con las propiedades óptimas para llevar a cabo ambas reacciones consecutivas (eterificación y acetalización) con éxito (Esquema 3.2).



**Esquema 3.2.** Síntesis de Gliceril acetales del 5-alcoximetil-2-furfural mediante un proceso multietapa.

### 3.2 Resultados y discusión

Teniendo en cuenta los resultados presentados en el capítulo anterior, se planteó en primer lugar la posibilidad de llevar a cabo la síntesis de gliceril acetales del 5-alcóximetilfurfural **5** (Esquema 3.3) mediante un proceso multietapa o en cascada catalizado por la zeolita deslaminada ITQ-2, donde en un primer paso tendría lugar la acetalización del HMF con glicerina seguido de una etapa de eterificación entre el grupo hidroxilo del HMF y un alcohol graso (Esquema 3.3).



**Esquema 3.3.** Proceso en cascada (acetalización seguido de eterificación) para la preparación de los gliceril acetales del 5-(octiloximetilfurfural) **5**.

La reacción de acetalización de HMF con glicerina se llevó bajo las condiciones óptimas es decir, con una relación molar HMF:glicerina de 1:2, 20 % (en peso respecto al HMF) de zeolita ITQ-2, una mezcla 1:1 v:v de TFT:ACN como disolvente, temperatura de 83 °C y eliminando el agua que se forma en el transcurso de la reacción empleando un dispositivo Dean-Stark. Tras 3 h de reacción se obtuvo un 98 % de rendimiento de los gliceril acetales del HMF deseados **1** (Esquema 2.1) con un 100 % de selectividad.

A continuación, se añadió 1 mmol de octanol al medio de reacción (segunda etapa). Sin embargo, tras 24 h de reacción no se observó conversión alguna de los acetales **1**, es decir, no tuvo lugar la reacción de eterificación. Este comportamiento indica que durante la reacción de acetalización (etapa primera) tiene lugar la desactivación del catalizador probablemente debido a

la adsorción de glicerina sobre su superficie, ya que se trata de una molécula altamente polar y además se encuentra en exceso. Para confirmar esta hipótesis, se sintetizaron y purificaron los correspondientes gliceril acetales del HMF **1** y se hicieron reaccionar con 1 mmol de n-octanol en presencia de zeolita ITQ-2 fresca bajo las mismas condiciones de reacción. En este caso sí que se produjo la reacción de eterificación, sin embargo, la selectividad a los productos deseados **5** fue muy baja, debido a la formación de una gran cantidad de subproductos, tales como productos provenientes de la hidrólisis de los acetales **1**, y de la hidrólisis del HMF dando lugar a los correspondientes octilformiatos y octillevulinatos, también se detectaron los correspondientes éteres **2** que provienen de la reacción entre el HMF y la glicerina (Esquema 2.1). Considerando los resultados obtenidos se decidió cambiar la estrategia sintética para poder obtener los productos deseados **5** (Esquema 3.3). Para ello, se decidió estudiar la posibilidad de realizar la síntesis de los compuestos **5** mediante un proceso en cascada que implicara un primer paso de eterificación entre el grupo hidroxilo del HMF y del n-octanol para obtener el correspondiente éter 5-octiloximetilfurfural **4** seguido de una segunda etapa de acetalización con glicerina (Esquema 3.2).

### **3.2.1 Estudio de la acetalización del 5-(octiloximetil)furfural con glicerina empleando zeolita Beta**

Para llevar a cabo la síntesis de los surfactantes mediante un proceso en cascada de forma óptima, se procedió a estudiar en primer lugar la optimización de la segunda etapa, es decir, la acetalización de 5-(octiloximetil)furfural **4** (Esquema 3.2) con glicerina empleando diferentes aluminosilicatos como catalizadores ácidos heterogéneos. Así, se decidió estudiar la actividad catalítica de una serie de aluminosilicatos microporosos con diferente tipología de poro tales como las zeolitas HBeta, USY, y la deslaminada ITQ-2, así como el material mesoporoso MCM-41. Las principales propiedades de las muestras utilizadas se encuentran en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores

Catalizador (Si/Al)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Vol. Mi- cro. (cm <sup>3</sup> /g)	Acidez 250°C		(μmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ) 350°C	
			B	L	B	L
HBeta(12)	581	0.18	244	209	105	108
USY(12)	603	0.27	277	48	172	37
ITQ-2(15)	745	0.26	155	67	67	48
MCM-41(15)	898	-	21	171	17	127
0.49NaBeta(12)	556	0.17	147	101	96	96
MCM-41(Si)	1190	-	-	-	-	-
ITQ-2(Si)	511	0.24	-	-	-	-

La acidez de los catalizadores se midió como μmol piridina/gramo catalizador a diferentes temperaturas, calculadas usando el coeficiente de extinción [12]. B: centros Brönsted; L: centros Lewis

Cuando se llevó a cabo la reacción de acetalización de 5-(octiloximetil)furfural **4** (Esquema 3.2) con la glicerina con una relación molar 1:2, empleando zeolita HBeta (Si/Al=12) en acetonitrilo como disolvente a la temperatura de 83 °C, se obtuvo una mezcla de isómeros cis-trans (Z+E) del 1,3-dioxolano **5a** y del 1,3-dioxano **5b** con un rendimiento del 48 % a las 8 h de reacción, con una conversión del éter de partida del 95 % (entrada 1, Tabla 3.2). La baja selectividad obtenida se debe a que tiene lugar un proceso de polimerización durante la reacción, que se evidenció por el oscurecimiento del medio de reacción y el bajo balance molar obtenido (58 %). Resultados similares se observaron usando la zeolita USY como catalizador. Por lo tanto, se pensó que la rápida degradación de los reactivos y/o productos podría ser debido a la alta densidad de centros ácidos de Brönsted fuertes que poseen estas zeolitas tridireccionales (Tabla 3.1) que promueven posibles reacciones de polimerización. De hecho, cuando se estudió la reacción de acetalización del éter empleando como catalizador homogéneo un ácido de Brönsted fuerte, tal como el ácido *p*-toluenosulfónico al 1 % en peso, la reacción predominante fue el proceso de polimerización. Sin embargo, cuando se llevó a cabo

la reacción con ácidos de Brønsted más débiles, como por ejemplo el ácido fórmico (5 % en peso) se obtuvo una selectividad del 100 % a los productos deseados **5**, aunque, la conversión del éter **4** fue muy baja (40 %).

Como se ha comentado anteriormente una de las ventajas del empleo de zeolitas como catalizadores ácidos es la posibilidad de ajustar sus propiedades fisicoquímicas según los requerimientos específicos de cada reacción. Particularmente la zeolita Beta es un catalizador con una gran relevancia industrial, empleándose en una gran variedad de procesos tales como en transformación de biomasa, en Química Fina, Petroquímica y en procesos de Química Medioambiental [13-15]. Su versatilidad se debe a una combinación de la propia estructura abierta de la zeolita, formada por grandes poros tri-direccionales interconectados, junto con la capacidad de ser sintetizada con composiciones químicas muy diferentes.

Una forma de disminuir la acidez de Brønsted de la zeolita Beta puede ser llevando a cabo un intercambio parcial de los protones de la estructura por cationes sodio [16]. Para comprobar el efecto de una disminución en la acidez del catalizador, se preparó una zeolita Beta intercambiada con 0.49 % en peso de cationes sodio (0.49NaBeta(12)), que corresponde a un 16 % de protones intercambiados, y se utilizó en la reacción de acetalización de 5-(octiloximetil)furfural con glicerina. En los resultados de la Tabla 3.2 puede observarse como una menor acidez en la zeolita Beta tiene un impacto positivo en la selectividad de la reacción, pudiendo obtenerse los acetales **5** con un 100 % de selectividad, y un 80 % de conversión tras 24 h de reacción, siendo el balance molar mayor del 95 %.

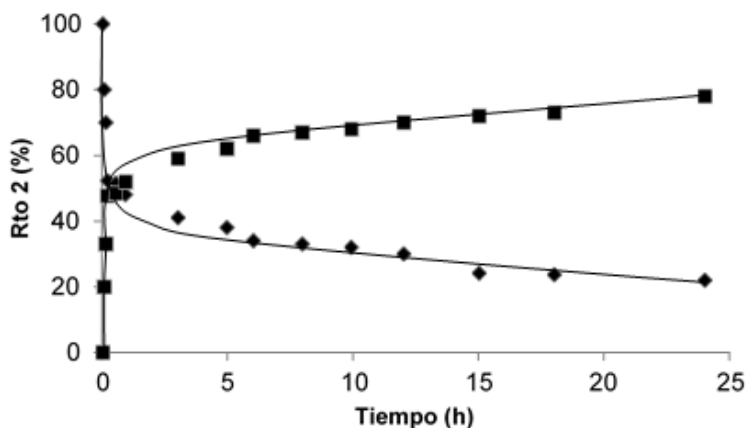
**Tabla 3.2.** Resultados de la acetalización de 5-(octiloximetil)furfural con glicerina en presencia de diferentes catalizadores. <sup>[a]</sup>

Entrada	Catalizador (Si/Al)	r <sup>o</sup> molh <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	t (h)	Conv. <b>3</b> (%)	Rto (%) <b>2b:2a</b>	S. (%)
<b>1</b>	HBETA(12)	1.0	6	85	49 / 36:64	50
			8	95	48 / 36:64	
<b>2</b>	USY(12)	3.9	6	85	53 / 38:62	62
			10	90	56 / 40:60	
<b>3</b>	0.49NaBETA(12)	0.16	6	66	66 / 34:66	100
			10	68	68 / 35:65	
<b>4</b>	BETAF(25)	0.091	6	50	50 / 41:59	100
			10	53	53 / 40:60	
<b>5</b>	BETAF(50)	1.30	6	65	65 / 42:58	100
			10	69	69 / 42:58	
<b>6</b>	BETAF(100)	1.52	6	90	90 / 43:57	100
			10	96	96 / 42:58	
<b>7</b>	BETAF(200)	1.07	6	73	73 / 40:60	100
			10	82	82 / 42:58	
<b>8</b>	BETA(114)	0.16	6	74	61 / 37:63	83
			10	78	65 / 39:61	
<b>9</b>	ITQ-2(15)	0.80	6	84	84 / 40:60	100
			10	91	91 / 40:60	
<b>10</b>	MCM-4(15)	0.28	6	59	59 / 34:66	100
			10	70	70 / 34:66	

<sup>a</sup> 82°C, glicerina/5-(octiloximetil)furfural = 2, catalizador (40mg, 40 % en peso respecto a **3**), 2mL acetonitrilo. <sup>b</sup> r<sup>o</sup> ([mol min<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>] $10^3$ )

Sin embargo, como se puede observar en la curva cinética (Figura 3.2), durante el proceso de reacción ocurre la desactivación del catalizador, posiblemente debido a una fuerte adsorción de reactivos y/o productos sobre la superficie del mismo. Para confirmar dicha hipótesis, después de la reacción, el catalizador se sometió a una extracción sólido-líquido mediante un equipo Soxhlet utilizando etanol como disolvente. El análisis del extracto orgánico mostró como único producto la glicerina (14.5 % en peso respecto la masa de catalizador).





**Figura 3.2.** Curva cinética de la reacción de acetalización de 5-(octiloximetil)furfural con glicerina en presencia de 0.49NaBeta(12): 5-(octiloximetil)furfural (◆), acetales 5 (■).

El análisis termogravimétrico (TG) de la zeolita 0.49NaBeta (12), tras la extracción sólido-líquido mostró que todavía quedaba un remanente del 7.8 % en peso de materia orgánica adsorbida sobre la superficie.

Los resultados obtenidos indicaban que además de la acidez del catalizador, sería necesario optimizar las propiedades de adsorción y difusión, con el fin de obtener altas conversiones y selectividades a los acetales deseados 5. Cuando los reactivos y/o los productos poseen diferentes polaridades, las propiedades de adsorción de los catalizadores ejercen un fuerte impacto tanto en la actividad y selectividad como en la desactivación del catalizador.

En el caso concreto de la reacción de acetalización del éter es necesario considerar que involucra un reactivo altamente hidrofílico (glicerina) y un compuesto con una menor polaridad como el éter 5-(octiloximetil)furfural, el cual además, debe difundir a través de los poros de la zeolita y adsorberse en los centros ácidos. Por ello, se podría esperar que un aumento en el carácter hidrofóbico de la zeolita Beta implicara una adsorción preferencial de

5-(octiloximetil)furfural frente a la glicerina, pese a que hubiera una pequeña cantidad de glicerina todavía adsorbida. De esta forma se esperaría no sólo un gran impacto en la velocidad de la reacción, sino también en la desactivación del catalizador. Como hemos visto anteriormente, una forma de modificar las propiedades de adsorción de la zeolita Beta sería modificar la polaridad de la misma, lo cual, puede llevarse a cabo ajustando la relación silicio/aluminio de la red cristalina. Este parámetro no sólo determina el número de protones potenciales, y consecuentemente el número y la fuerza de los centros ácidos, sino que también define las propiedades de adsorción de la zeolita [9]. De tal forma que cuanto mayor sea la relación Si/Al, menos polar será la zeolita. Además, otro parámetro que puede presentar un impacto en la polaridad de la zeolita es el número de silanoles (internos y externos) presentes en la estructura de la zeolita.

Por lo tanto, con el objetivo de determinar la influencia de la relación Si/Al de la zeolita Beta sobre la actividad y selectividad a los acetales **5**, se prepararon muestras de HBeta en medio fluoruro con relaciones Si/Al de 25, 50, 100 y 200 que se utilizaron en la reacción de acetalización de **4** con glicerina.

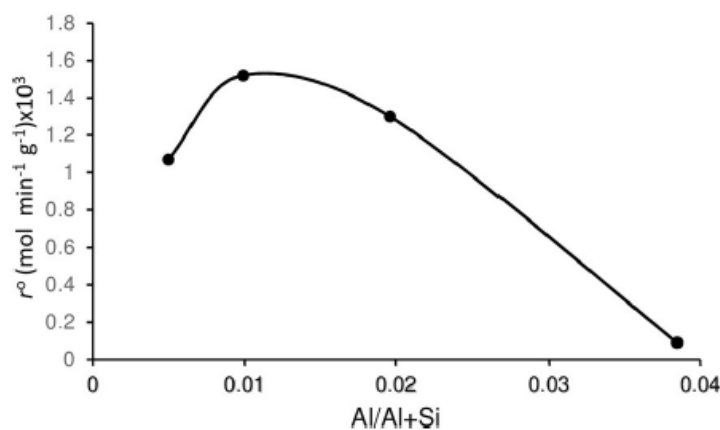
La acidez Brønsted de dichas muestras se determinó mediante espectroscopia infrarroja FTIR *in situ* (espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier) combinada con adsorción-desorción de piridina como molécula sonda a diferentes temperaturas (Tabla 3.3). Los resultados de la Tabla 3.3 muestran que la cantidad de centros ácidos de tipo Brønsted determinados mediante la banda de adsorción de piridina a  $1554\text{ cm}^{-1}$ , disminuyen a medida que decrece el número de aluminios en la red. La cantidad de centros Lewis determinados por la banda de adsorción a  $1455\text{ cm}^{-1}$  fue considerablemente baja en todas las muestras debido a la pequeña cantidad de aluminos extrared (EFAL) formados durante los dos pasos de activación de las muestras [17].

**Tabla 3.3.** Características fisicoquímicas de las muestras de zeolitas Beta preparadas en medio fluoruro e hidroxilo.

Catalizador (Si/Al)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Vol. poro (cm <sup>3</sup> /g)	Acidez (μmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )					
			150 °C		250 °C		350 °C	
			B	L	B	L	B	L
<b>BetaF(25)</b>	469	0.30	231	112	185	108	55	78
<b>BetaF(50)</b>	413	0.34	139	48	122	45	50	37
<b>BetaF(100)</b>	413	0.56	113	56	84	52	38	26
<b>BetaF(200)</b>	453	0.27	94	8	66	7	33	6
<b>BetaOH(114)</b>	370	0.44	86	14	72	16	38	9

La acidez de los catalizadores se midió como μmol piridina/gramo catalizador a diferentes temperaturas. Calculados usando el coeficiente de extinción [12]. B: centros Brønsted; L: centros Lewis

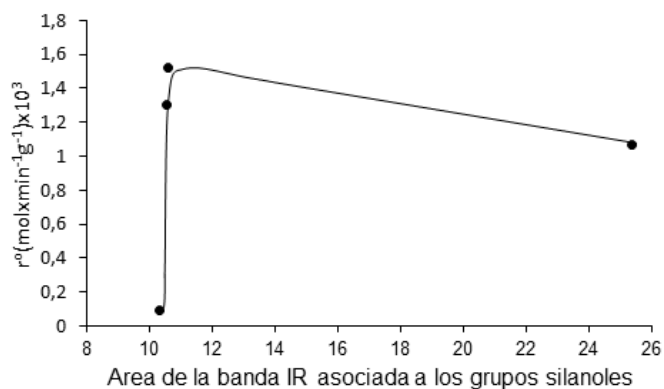
Al representar la actividad catalítica (velocidad inicial de formación de los acetales **5**) frente a la relación Al/Si+Al (Figura 3.3) se observó que la velocidad aumenta inicialmente al aumentar la relación Al/Si+Al alcanzando un máximo cuando dicha relación es de 0.01, que corresponde a una relación Si/Al de 100, y a partir de ese valor la actividad catalítica disminuye, a pesar de que el número de centros ácidos aumenta. Estos resultados no se pueden explicar únicamente teniendo en cuenta la variación del número de centros ácidos de las zeolitas, sino que también hay que tener en cuenta sus propiedades de adsorción. De hecho, cuando la hidrofobicidad de los catalizadores aumenta (relación molar Al/Si+Al menor, Figura 3.3) debería ocurrir una adsorción preferencial del éter 5-(octiloximetil)furfural (menos polar) y una menor adsorción del compuesto más polar (glicerina) favoreciendo así la reacción de acetalización.



**Figura 3.3.** Velocidad inicial de formación de los acetales **5** en función de la relación Al/Si+Al de las muestras de zeolita Beta sintetizadas en medio fluoruro.

Por lo tanto, existe un óptimo en las características de la zeolita Beta, donde se combinan las propiedades de adsorción y acidez, que conducen a la máxima actividad y que en este caso corresponde a la zeolita Beta con una relación Si/Al = 100.

Por otro lado, dado que la reacción de acetalización no requiere centros ácidos fuertes, se pensó en la posibilidad de que los grupos silanoles contribuyeran a la actividad catalítica. Para comprobar esta hipótesis, se representó el área de la banda de infrarrojo asociada a los grupos silanoles de las muestras de zeolitas Beta sintetizadas en medio fluoruro (BetaF) frente a la velocidad inicial de la reacción (Figura 3.4). De los resultados obtenidos se podría concluir que los grupos silanoles son suficiente ácidos para llevar a cabo la reacción de acetalización. Para verificar esta posibilidad, se prepararon dos nuevas muestras que no contenían aluminio: la zeolita ITQ-2 pura sílice y el material mesoporoso MCM-41 pura sílice, cuyo contenido en silanoles era mucho mayor que en las muestras de zeolita BetaF.



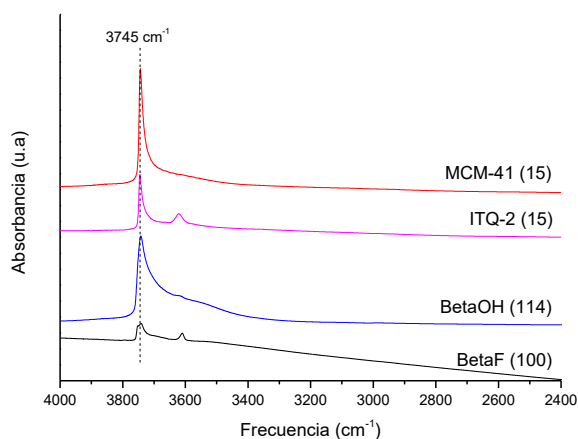
**Figura 3.4.** Representación de la velocidad inicial de la acetalización de 5-(octiloximetil)furfural con glicerina usando zeolitas BetaF frente al área de la banda de adsorción asociada a los grupos silanoles (banda a  $3745\text{ cm}^{-1}$ ), mediante espectroscopia infrarroja.

Sin embargo, cuando se llevó a cabo la reacción de acetalización con estos catalizadores, su actividad fue mucho menor que la obtenida con las muestras con una concentración de silanoles menor. De hecho, se obtuvieron rendimientos del 25 y 30 % de los acetales deseados utilizando ITQ-2 y MCM-41 pura sílice respectivamente, tras 24 h de reacción. Estos datos indican que los grupos silanoles no están asociados con la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de acetalización. Por lo tanto, la actividad catalítica de la zeolita Beta es debida a los centros Brønsted asociados al aluminio tetraédrico.

Como se ha comentado previamente, la síntesis de zeolitas Beta en medio fluoruro en lugar de en medio hidroxilo, da lugar a muestras con menos defectos o silanoles internos y consecuentemente, materiales con una menor polaridad. Para comprobar el efecto que podía tener los defectos presentes en la superficie del catalizador sobre la actividad catalítica se llevó a cabo la síntesis de una muestra de zeolita Beta sintetizada en medio hidroxilo con

una relación Si/Al de 114 (BetaOH(114)), la cual tiene una cantidad de protones similar a la zeolita Beta preparada en medio fluoruro con relación Si/Al de 100 (Tabla 3.4).

En la Figura 3.5 se puede observar la región de “stretching” del grupo OH en el espectro infrarrojo de las muestras antes mencionadas.

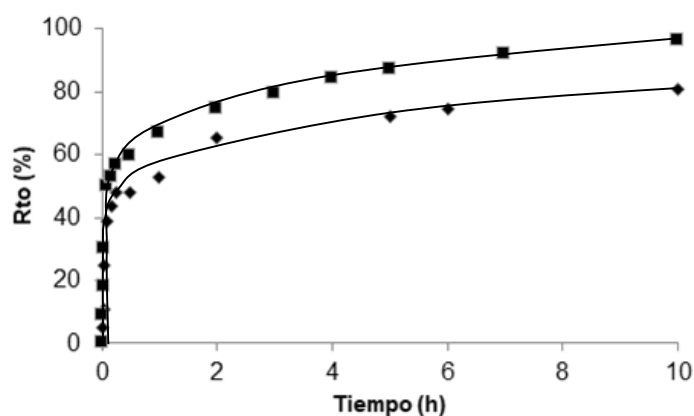


**Figura 3.5.** Espectro infrarrojo de la región de “stretching” del grupo OH de las zeolitas BetaF, BetaOH, ITQ-2 y el material MCM-41.

Como se puede observar, la banda de adsorción a  $3745\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a los grupos silanoles externos es mucho mayor para la zeolita BetaOH(114), lo cual confirma el mayor carácter hidrofílico de esta muestra con respecto a la zeolita BetaF(100).

En los resultados presentados en la Tabla 3.3 se puede observar que cuando la reacción de acetalización se lleva a cabo empleando la zeolita BetaOH(114) (entrada 8), la velocidad inicial de formación de los acetales es dos veces inferior que la obtenida para una zeolita más hidrofóba, Be-

taF(100), pese a que, ambas muestras poseen una acidez y relación Si/Al similares. Además, la muestra sintetizada en medio hidroxilo es menos selectiva y se desactiva con mayor rapidez que la muestra sintetizada en medio fluoruro, obteniéndose un 78 % de conversión en 10 h de reacción sin apreciarse ningún aumento significativo con el transcurso del tiempo (Figura 3.6).



**Figura 3.6.** Curva cinética para la acetalización de 5-((octiloxi)metil)furfural con glicerina usando: BetaF(100) (■) y Beta (114) (◆).

Por ello, parece que la presencia de defectos en la red tiene un fuerte impacto sobre actividad, selectividad y la desactivación del catalizador. Este comportamiento podría atribuirse a una fuerte adsorción de los productos más polares (glicerina y agua) y a los efectos de confinamiento, que favorecen las reacciones secundarias o consecutivas, así como, el bloqueo de los poros de la zeolita tridireccional Beta. Este resultado contrasta con el obtenido con la muestra más hidrófoba, BetaF(100), la cual presenta prácticamente ausencia de defectos en su estructura, y con la que se obtienen los productos deseados con un 96 % de conversión y total selectividad a los acetales **5** tras 10 h de reacción (Figura 3.6).

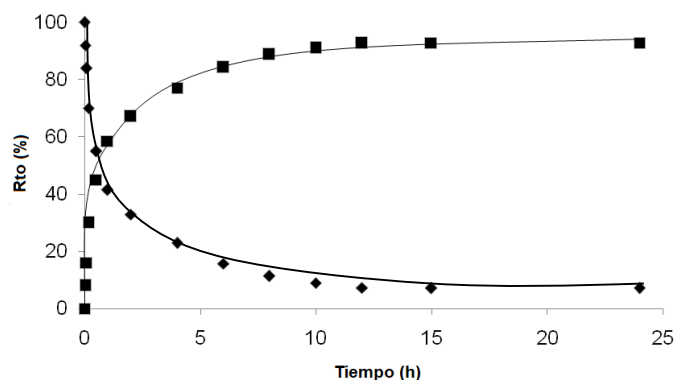
Para estudiar la posible desactivación de la zeolita BetaF(100), se realizó, después de reacción, una extracción sólido-líquido, con un aparato Soxhlet

y etanol como disolvente, y se reutilizó en un segundo ciclo catalítico. Los resultados mostraron que, con el catalizador usado, solo se podía obtener un 60 % de conversión (100 % de selectividad) tras 10 h de reacción, lo que indicaba que la desactivación del catalizador ocurría durante la reacción. De hecho, la cantidad de materia orgánica extraída del catalizador tras el primer uso fue del 12.3 % en peso (con respecto a la cantidad de catalizador), de los cuales un 90 % correspondía a la glicerina y el 10 % restante a los acetales **5**. El análisis termogravimétrico del catalizador tras la extracción sólido-líquido, mostró que todavía quedaba un 10 % en peso de materia orgánica adsorbida sobre el catalizador. Además, a pesar de que la cristalinidad de la muestra permanecía inalterada tras la reacción, se observó que el volumen de microporo de la muestra, BetaF(100), disminuía prácticamente a la mitad, por lo tanto, la desactivación del catalizador ocurría por un bloqueo de los poros, debido a que los productos de la reacción quedaban ocluidos. De hecho, la actividad catalítica pudo ser totalmente recuperada tras la calcinación del catalizador a 540 °C en presencia de aire.

Se ha mostrado que una muestra de zeolita Beta que combina unas adecuadas propiedades de adsorción y acidez, es un catalizador muy eficiente para llevar a cabo la acetalización de 5-(octiloximetil)furfural con glicerina, aunque se produce también una ligera desactivación debido a la adsorción de material orgánico en el interior de los microporos de la zeolita. Por ello, se pensó que podría ser más adecuado para mejorar la eficiencia del catalizador utilizar un catalizador que facilitará una mejor difusión de los reactivos y productos. Para ello se seleccionó la zeolita deslaminada bidimensional ITQ-2 de relación Si/Al = 15 con una gran superficie externa (Tabla 3.1). Aunque, era de prever que la gran concentración de silanoles en la superficie de la zeolita ITQ-2 podría tener una gran influencia sobre la selectividad y la desactivación del catalizador (ver Figura 3.5).



Cuando se estudió la acetalización de 5-(octiloximetil)furfural con glicerina (Figura 3.7), se pudo comprobar que la zeolita ITQ-2 era un catalizador muy eficiente obteniéndose los acetales **5** con un rendimiento del 91 % y con un 100 % de selectividad, mostrando el beneficio de la estructura abierta de la zeolita ITQ-2. Sin embargo, en la curva cinética se puede apreciar que la conversión no alcanza el 100 %, sino que se detiene cuando la conversión alcanza un 89 %, aunque se prolongue el tiempo de reacción.

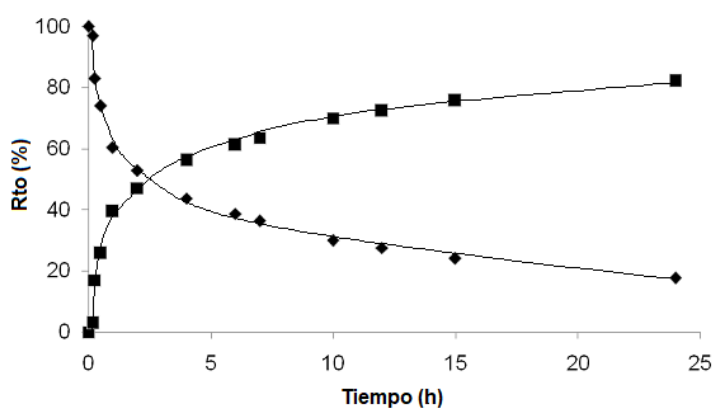


**Figura 3.7.** Curva cinética de la reacción de acetalización de 5-(octiloximetil)furfural con glicerina usando la zeolita ITQ-2: 5-(octiloximetil)furfural (♦), acetales **5** (■).

Lo que indica que el catalizador sufre un proceso de desactivación con el tiempo (Figura 3.7). De hecho, tras someter al catalizador a una extracción sólido-líquido se recuperó un 10.5 % en peso (respecto a la masa de catalizador) de extracto orgánico que correspondía a glicerina. El análisis termogravimétrico del catalizador (ITQ-2) mostró que todavía quedaba en su superficie un 13 % de materia orgánica. Cabe recordar que en el caso de la zeolita BetaF(100) la cantidad de materia orgánica sobre la superficie del catalizador fue del 10 %, por lo tanto en presencia de ITQ-2 la materia orgánica remanente era ligeramente superior.

Estos resultados indican que, para esta reacción, a pesar del posible beneficio que pueda tener un catalizador que permita una fácil difusión de reactivos y productos, la presencia de defectos y las características de adsorción pueden influenciar enormemente en la evolución de la conversión con el tiempo de reacción. Para confirmar esto, se seleccionó el aluminosilicato mesoporoso MCM-41 de relación Si/Al = 15, con una acidez débil y un diámetro de poro grande (3.2 nm), lo cual favorece la difusión de los productos, pero con una mayor concentración de grupos silanoles en su superficie que la zeolita ITQ-2 (Figura 3.4).

En la Tabla 3.2 (entrada 10) y en la Figura 3.8 se muestran los resultados obtenidos al llevar a cabo la reacción de acetalización con el material mesoporoso MCM-41. Como se puede observar, la actividad catalítica de este último fue menor a la obtenida utilizando el catalizador ITQ-2, alcanzando una conversión del 70 % después de 10 h de reacción, lo cual indica una mayor desactivación en presencia del catalizador MCM-41.



**Figura 3.8.** Curva cinética de la reacción de acetalización del 5-(octiloximetil)furfural con glicerina usando el catalizador MCM-41: 5-(octiloximetil)furfural (♦), gliceril acetales del 5-octiloximetilfurfural **5** (■).

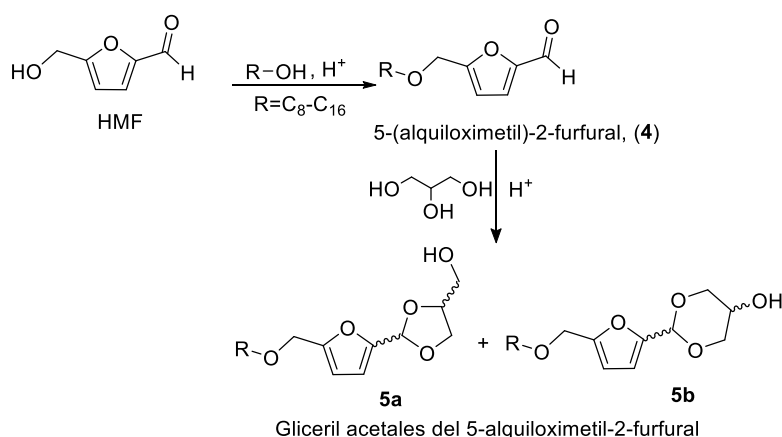
Además, al realizar una extracción sólido-líquido a dicho catalizador se pudo recuperar un 18.4 % en peso de materia orgánica, siendo la glicerina el único componente. Es de resaltar que esta cantidad corresponde casi al doble de la que se obtiene utilizando la zeolita ITQ-2 (13 %). Mientras que el análisis termogravimétrico mostró un remanente de materia orgánica del 9.5 % en peso tras su extracción.

Estos resultados permiten concluir que, para la reacción estudiada, la acidez y las propiedades de adsorción de los catalizadores determinan la actividad, selectividad y desactivación del catalizador. En el caso de los catalizadores ITQ-2 y MCM-41 de acidez débil y fácil difusión de reactivos y/o productos, la desactivación se debe a la adsorción de compuestos polares (agua y glicerina) y otros productos de alto peso molecular mientras que en las zeolitas tridireccionales, sin defectos, como la zeolita BetaF(100), la desactivación del catalizador se debe a la adsorción de material orgánico principalmente en el interior de los microporos, bloqueando los canales e impidiendo la difusión a los centros activos.

### **3.2.2 Síntesis de gliceril acetales del 5-(octiloximetil)furfural mediante un proceso multietapa**

Como se ha comentado con anterioridad, nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo el estudio del proceso de eterificación de HMF con alcoholes grasos utilizando aluminosilicatos estructurados como catalizadores ácidos [9]. Se encontró que las zeolitas Beta altamente hidrofóbicas (libres de defectos) con relaciones molares Si/Al mayores de 25 eran excelentes catalizadores para llevar a cabo la eterificación del HMF con alcoholes grasos minimizando al máximo el proceso competitivo de autoeterificación del HMF. Considerando estos resultados y los obtenidos hasta el momento, se pensó que la zeolita hidrófoba BetaF(100) podría ser adecuada para llevar a cabo

la síntesis de gliceril acetales del 5-(octiloximetil)furfural **5**, mediante un proceso en cascada que implique en un primer paso la eterificación del HMF con alcoholes grasos seguido de la reacción de acetalización con glicerina, todo ello con el mismo catalizador (Esquema 3.4).



**Esquema 3.4.** Síntesis de Gliceril acetales del 5-alcóximetil-2-furfural mediante un proceso multietapa.

La reacción de eterificación se llevó a cabo empleando una relación equimolar de HMF:n-octanol a 100 °C y en ausencia de disolvente. Después de 2 h de reacción se obtuvo un 97 % de rendimiento del éter **4** (Esquema 3.4). A continuación, la temperatura de la reacción se descendió a 82 °C y se añadieron 2 mmol de glicerina disueltos en 5 mL de acetonitrilo (ACN). Los resultados mostraron una conversión del 80 % y una selectividad del 99 % a los gliceril acetales **5** tras 48 h de reacción (Tabla 3.4, entrada 1).

**Tabla 3.4.** Resultados de la síntesis de gliceril acetales del 5-(octiloximetil)furfural **5** mediante un proceso en cascada.

En-trada	Primer paso					Segundo paso				
	Catal. (Si/Al)	t (h)	Rto 1 (%)	S. 1 (%)	t (h)	Conv. 1 (%)	Rto 2 (%)	S.2 (%)	Rto total 2 (%)	TON <sup>[b]</sup>
<b>1</b>	BetaF (100)	2	97	98	46	80	79	99	77	94.47
<b>2<sup>[c]</sup></b>	BetaF (100)	2	94	96	24	94	93	99	87	106.74
<b>3<sup>[d]</sup></b>	ITQ-2 (15)	3	93	95	45	85	84	99	80	10.58

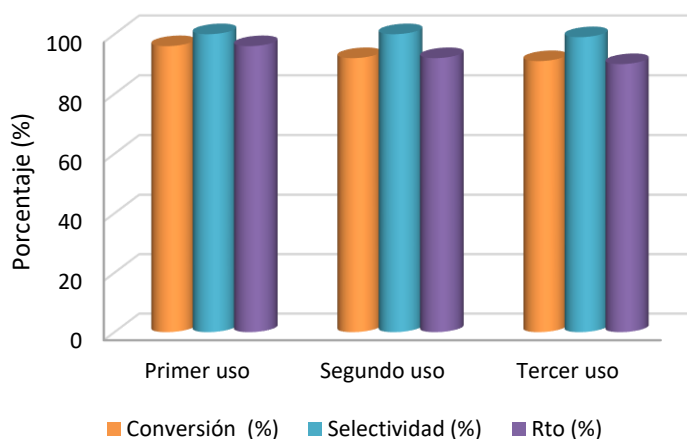
[a] Primer paso: HMF(1mmol), *n*-octanol (1mmol), 100°C ; 40 % catalizador con respecto HMF; Segundo paso: glicerina (2mmol) disuelto en 5mL acetonitrilo, 82°C. [b] Adición del catalizador en dos fracciones [c]:60 % en peso de catalizador. TON calculado como mmol de producto por mmol de protones.

El largo tiempo requerido para obtener los acetales **5** con un rendimiento aceptable, indicaba una probable desactivación del catalizador durante la primera etapa del proceso en cascada. Por lo tanto, para superar este inconveniente y lograr un alto rendimiento reduciendo el tiempo de reacción, se procedió a llevar a cabo el proceso en cascada empleando la misma cantidad de catalizador BetaF (100) (40 % en peso) añadido en dos fracciones, es decir, un 20 % en la primera etapa de eterificación, y el otro 20 % de catalizador fresco en la segunda etapa de acetalización (Tabla 3.4, entrada 2). Bajo dichas condiciones se logró un rendimiento total de los gliceril acetales del 5-(octiloximetil)furfural **5** del 87 % con una selectividad del 99 % tras 24 h de reacción mediante un proceso en cascada.

Dado que la zeolita ITQ-2 mostró ser un catalizador apropiado en términos de rendimiento y selectividad en la reacción de acetalización del 5-(octiloximetil)furfural **4** con glicerina, se decidió utilizarla en el proceso en cascada.

Sin embargo, para obtener un rendimiento aceptable en ambas etapas de la reacción se necesitó 60 % en peso de catalizador (con respecto al HMF) además de largos tiempos de reacción (Tabla 3.4, entrada 3). Por ello la zeolita BetaF(100) se eligió como el catalizador más adecuado para el proceso multietapa.

Finalmente se estudió la reusabilidad de la zeolita BetaF(100) después del proceso en cascada. Para ello, después de cada uso, se sometió al sólido a un proceso de calcinación a 540 °C en presencia de aire. Mediante este procedimiento tanto la actividad como la selectividad se mantuvieron constantes durante los tres ciclos consecutivos estudiados (Figura 3.9).



**Figura 3.9.** Resultados de los reúsos de la zeolita BetaF(100) en el proceso en cascada.

### 3.2.3 Generalidad del proceso multietapa

Una vez optimizado el proceso empleando como alcohol graso el n-octanol, se decidió estudiar la reacción en cascada utilizando alcoholes grasos alifáticos de cadena más larga, tales como decanol, dodecanol y hexadecanol, en presencia de la zeolita BetaF(100) adicionada en dos fracciones (Tabla 3.5).

**Tabla 3.5.** Resultados de la reacción en cascada empleando diferentes alcoholes grasos en presencia de zeolita BetaF(100).

Entrada	Alcohol	Primer paso <sup>[a]</sup>			Segundo paso <sup>[b]</sup>				Rto total (%)	HLB
		t (h)	Rto (%)	S (%)	t (h)	Conv (%)	Rto (%)	S (%)		
1	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH	2	94	96	5	87	86	99	87	6,6
					10	89	88	99		
					22	94	93	99		
2	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> OH	3	94	98	5	56	56	100	80	6,1
					10	74	74	100		
					21	85	85	100		
3	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OH	3	85	96	5	45	45	100	73	5,6
					10	52	52	100		
					20	61	61	100		
					45	85	85	100		
4 <sup>[c]</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH	3	91	95	5	31	31	100	62	4,9
					10	40	40	100		
					20	48	48	100		
					45	68	68	100		

[a] HMF (1mmol), alcohol graso (1 mmol), BetaF(100), 20 % en peso (25mg) 100°C. [b] glicerina (2mmol), acetonitrilo (5mL), BetaF(100), 20 % en peso (25mg) a 82°C. [c] 40 % en peso BetaF(100) (50mg) para cada etapa.

Los resultados de la Tabla 3.5 muestran que la longitud de la cadena carbonada del alcohol graso afecta particularmente al rendimiento de la segunda etapa, de forma que este es cada vez menor conforme aumenta el número de carbonos del alcohol. Este comportamiento puede estar relacionado con las restricciones geométricas y problemas de difusión a través del microporo de la zeolita, ocasionado por moléculas de gran tamaño.

### 3.2.4 Propiedades de los surfactantes

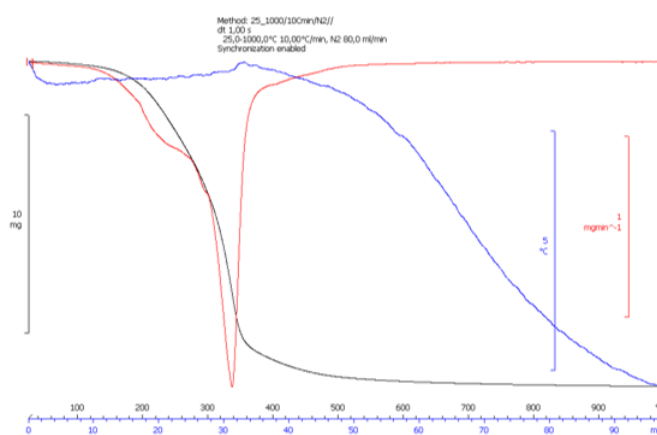
Una forma de evaluar la potencial aplicación como surfactantes de los compuestos obtenidos, es mediante la estimación del HLB que expresa la relación entre las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas de la estructura de la molécula surfactante. Este valor numérico es útil para predecir las propiedades surfactantes de las moléculas anfifílicas. La escala HLB varía de 0 a 20, de forma que un rango de 3.5 a 6.0 indica que los surfactantes son más adecuados para formar emulsiones de agua en aceite (*W/O, water in oil*), mientras que aquellos surfactantes que presentan valores de HLB entre 8 y 18 se emplean comúnmente para formar emulsiones de aceite en agua (*O/W, oil in water*) [18]. Por lo tanto, los valores HLB de los nuevos compuestos obtenidos se determinaron de acuerdo con el método propuesto por Griffin [18], obteniéndose valores que varían entre 4.9-6.6 (Tabla 3.5), lo que indica que estos compuestos podrían tener aplicaciones como humectantes y emulsionantes de agua en aceite. Por ejemplo, los gliceril acetales del 5-(octiloximetil)furfural (entrada 1, Tabla 3.5) tienen un valor de HLB de 6.6, que es similar al estimado para el monopalmitato de sorbitán (Span 40), un surfactante no iónico comúnmente utilizado como dispersante en tintas de pintura, estabilizante, agente emulsionante para campos petrolíferos y en productos farmacéuticos.

Por otro lado, dado que muchos acetales pueden ser fácilmente hidrolizados en presencia de agua, se decidió estudiar la estabilidad de las nuevas moléculas obtenidas en agua. Para ello, una mezcla de gliceril acetales del 5-(octiloximetil)furfural en agua (30mg/1mL) se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante 50 h. Después de ese tiempo, se realizó una extracción líquido-líquido con diclorometano y se analizó mediante cromatografía de gases (GC) y, cromatografía de gases-masas (GC-MS). Los resultados mostraron que el compuesto permanecía inalterado, indicando una



buena estabilidad de los nuevos surfactantes no iónicos en presencia de agua y oxígeno.

Finalmente, la estabilidad térmica se determinó mediante análisis termogravimétrico de los gliceril acetales del 5-(octiloximetil)furfural. Los resultados mostraron que los compuestos presentan una alta estabilidad térmica y se requieren temperaturas superiores a 200 °C para su descomposición (Figura 3.10).



**Figura 3.10.** Análisis termogravimétrico de los gliceril acetales del 5-(octiloximetil)furfural.

### 3.3 Conclusiones

Se han obtenido una nueva familia de surfactantes no iónicos derivados de la biomasa mediante reacción de HMF, glicerina y alcoholes grasos mediante un proceso en cascada. En este proceso se combina una primera etapa de eterificación del HMF con los alcoholes grasos para obtener selectivamente el correspondiente éter 5-(alcoximetil)furfural intermedio seguida de una reacción de acetalización con glicerina utilizando catalizadores ácidos heterogéneos.

La optimización de la segunda etapa, la acetalización con glicerina, mostró que las zeolitas tridireccionales con una alta densidad de centros ácidos de tipo Brønsted no son adecuadas para esta transformación, dando lugar a balances de masa muy bajos. El estudio de la reacción de acetalización en presencia de zeolita Beta, y de muestra de zeolita Beta con diferente acidez y polaridad mostró que tanto la acidez como las propiedades de adsorción son parámetros importantes que controlan la actividad, selectividad y desactivación del catalizador.

El estudio mostró que la zeolita BetaF(100) combina la acidez y las propiedades de adsorción adecuadas para este proceso, obteniéndose los productos deseados con excelentes rendimientos y selectividades, minimizando al mismo tiempo la desactivación del catalizador.

Además, se ha demostrado que la presencia de defectos de conectividad (grupos silanoles) promueve la adsorción preferencial de glicerina, siendo esta la principal causa de desactivación de catalizadores como la zeolita ITQ-2 y el aluminosilicato mesoporoso MCM-41.

La zeolita BetaF(100) se ha empleado con excelentes resultados en un proceso multietapa para la preparación de una variedad de moléculas surfactantes mediante la modificación del alcohol graso empleado. Dichos compuestos surfactantes presentan valores de HLB comprendidos entre 4.9-6.6,

buena estabilidad en presencia de agua y buena estabilidad térmica, por lo que, podrían ser empleados como emulsionantes de agua en aceite (W/O) para diversas aplicaciones industriales.

### 3.4 Sección Experimental general

#### 3.4.1 Preparación y caracterización de catalizadores

Los catalizadores empleados en este capítulo fueron adquiridos, preparados y caracterizados de la misma forma a la comentada en el capítulo anterior.

##### Zeolita Beta intercambiada con sodio

La zeolita Beta intercambiada con Na (0.49NaBeta, en la cual el número indica el porcentaje de Na en peso), se preparó por impregnación de la zeolita comercial HBeta con una disolución acuosa de CH<sub>3</sub>COONa de concentración adecuada. Posteriormente, la muestra se secó a 100 °C durante 12 h y transcurrido este tiempo se calcinó a 580 °C durante 3 h. El contenido de Na de la muestra 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 del sólido en una disolución de HNO<sub>3</sub>/HF.

#### 3.4.2 Procedimiento experimental

- Síntesis de 5-(octiloximetil)furfural (octil éter, **4**)

La síntesis del octil éter se llevó a cabo siguiendo el procedimiento experimental descrito por Arias y col. [16]

En un experimento general, el catalizador (51 mg) fue activado *in situ* en un matraz de fondo redondo de dos bocas (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.

- Acetalización de 5-(octiloximetil)furfural con glicerina.

En primer lugar, el catalizador ácido (40 mg) se activó en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 10 mL, calentándolo a 200 °C y vacío durante 2 h. A continuación, se añadió una mezcla de 5-(octiloximetil)furfural **4** (0,42 mmol) y glicerina (0,84 mmol) en 2 mL de acetonitrilo. La mezcla se calentó a 82 °C utilizando un sistema equipado con un baño de silicona, un agitador magnético, un sistema Dean-stark y un condensador. La reacción se siguió extrayendo muestras a periodos regulares, que se analizaron mediante cromatografía de gases en las condiciones indicadas en el segundo capítulo de esta Tesis Doctoral.

Para evitar el control por difusión externa, la reacción de acetalización se llevó a cabo a diferentes velocidades de agitación (300, 600, 1000, 1400 rpm). Se encontró que empleando velocidades de agitación entre 1000 y 1200 rpm no se modifica la velocidad inicial de la reacción. Por ello, todos los experimentos se llevaron a cabo a 1000 rpm.

Cuando terminó la reacción, el catalizador se separó por filtración y la mezcla se analizó mediante cromatografía GC-MS. Los análisis GC-MS se realizaron con un aparato Agilent 6890N equipado con la misma columna que para GC. La purificación del producto final se llevó a cabo mediante cromatografía ultrarrápida utilizando gel de sílice y mezclas de hexano/acetato de etilo de polaridad creciente como eluyente.

Los productos se caracterizaron por espectroscopia de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C. La relación molar entre (2-(5-(octiloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxolan-4-il) metanol **2a** y 2-(5-(octiloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol **2b** se determinó por RMN-<sup>1</sup>H empleando los singletes en 6.02-5.87 para el anillo (E+Z) dioxolano y 5.58-5.47 para el anillo (E+Z) de dioxano [19].

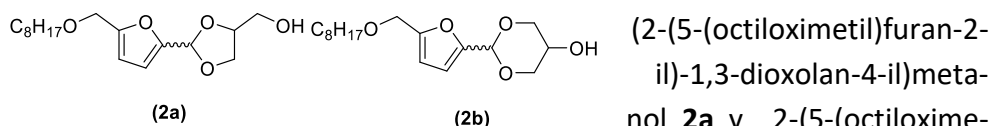
- Proceso multietapa o en cascada.

En primer lugar, el catalizador ácido (25 mg) se activó en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 10 mL calentando el sólido a vacío a 200 ° C durante 2 h. A continuación, se añadió una mezcla previamente calentada a 100 ° C de HMF (1 mmol) y n-octanol (1 mmol). La mezcla se dejó reaccionar a 100 °C utilizando un sistema equipado con un baño de silicona, un agitador magnético, un sistema Dean-Stark y un condensador. La reacción se siguió tomando alicuotas a periodos regulares que se analizaron mediante cromatografía de gases usando un detector de ionización de llama y una columna capilar (HP5, 30 m x 0,25 µm x 0,25 mm) empleando nonano como patrón estándar externo. Cuando la conversión a 5-(octiloximetil)furfural fue máxima, la temperatura se ajustó a 83 °C, se añadieron 25 mg de catalizador fresco y la glicerina (2 mmol) disuelta en acetonitrilo (5 mL) a través de una jeringa. El progreso de la reacción se siguió mediante la toma de muestras que se analizaron por cromatografía de gases usando un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar (HP5, 30 mx 0.25 µm x 0.25 mm), realizando primero una microextracción en acetato de etilo para eliminar la glicerina. Finalmente, cuando la reacción terminó, el catalizador se eliminó por filtración y el crudo se analizó mediante GC y GC-MS. La purificación del producto final se llevó a cabo mediante cromatografía ultrarrápida utilizando gel de sílice y mezclas de hexano/acetato de etilo de polaridad creciente como eluyente.

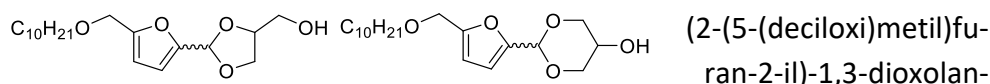
El producto se caracterizó por espectroscopia de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C.

Para la reutilización del catalizador, el catalizador se recuperó después de la reacción mediante una filtración a vacío, y se calcinó a 540 °C en presencia de aire durante 3 h y se usó en ciclos posteriores.

### 3.4.3 Datos espectroscópicos de los compuestos obtenidos

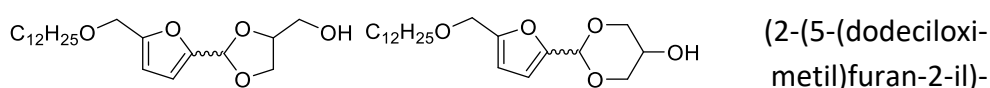


(2-(5-(octiloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxolan-4-il)metanol **2a** y 2-(5-(octiloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol **2b** (relación molar 70:30): RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.42 (t, *J* = 2.8 Hz, 2H), 6.38 (t, *J* = 3.3 Hz, 2H), 6.27 (dd, *J* = 7.1, 3.5 Hz, 5H), 6.02 (s, 1.5H), 5.87 (s, 1.5H), 5.58 (s, 0.5H), 5.47 (s, 1H), 4.41 (s, 10H), 4.31 – 3.95 (m, 12H), 3.88 – 3.50 (m, 14H), 3.48 – 3.40 (m, 10H), 2.03 (s, 2H), 1.55 (dd, *J* = 12.7, 5.9 Hz, 12H), 1.38 – 1.15 (m, 37H), 0.86 (t, *J* = 6.7 Hz, 15H); RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.17 (2C), 152.98 (C), 152.43 (C), 150.97 (2C), 150.22 (C), 150.02 (C), 109.94 (CH), 109.46 (CH), 109.36 (CH), 109.32 (2CH), 109.20 (CH), 108.45 (CH), 108.34 (CH), 98.19 (CH), 98.05 (CH), 96.27 (CH), 95.40 (CH), 76.36 (2CH), 72.09 (CH<sub>2</sub>), 71.34 (2CH<sub>2</sub>), 70.64 (2CH<sub>2</sub>), 70.56 (2CH<sub>2</sub>), 70.52 (CH<sub>2</sub>), 66.68 (CH), 66.35 (CH), 64.74 (2CH<sub>2</sub>), 64.68 (CH<sub>2</sub>), 63.88 (CH<sub>2</sub>), 62.95 (CH<sub>2</sub>), 62.46 (CH<sub>2</sub>), 61.11 (CH<sub>2</sub>), 60.36 (CH<sub>2</sub>), 31.75 (4CH<sub>2</sub>), 29.54 (2CH<sub>2</sub>), 29.35 (2CH<sub>2</sub>), 29.18 (4CH<sub>2</sub>), 26.02 (2CH<sub>2</sub>), 22.58 (4CH<sub>2</sub>), 14.13 (CH<sub>3</sub>), 14.02 (3CH<sub>3</sub>). UPLC-MS [M<sup>+</sup>; calculado para C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>: 312.1937] encontrado m/z 335.18 [M<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>]

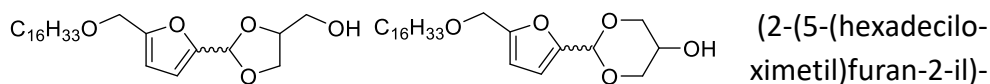


(2-(5-(deciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxolan-4-il)metanol, y 2-(5-(deciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol (relación molar 60:40): RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.43 (t, *J* = 3.0 Hz, 2H), 6.38 (t, *J* = 3.4 Hz, 2H), 6.27 (dd, *J* = 7.2, 3.5 Hz, 5H), 6.02 (s, 1.5H), 5.88 (s, 1.5H), 5.59 (s, 1H), 5.47 (s, 1H), 4.41 (d, *J* = 1.1 Hz, 10H), 4.31 – 4.01 (m, 14H), 3.86 – 3.50 (m, 10H), 3.47 – 3.40 (m, 10H), 2.19 (s, 1H), 2.03 (s, 5H), 1.55 (dd, *J* = 12.8, 6.1 Hz, 10H), 1.25 (s, 60H), 0.87 (t, *J* = 6.6 Hz, 15H), RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.21 (C), 153.01 (C), 152.48 (C), 152.46 (C), 150.97 (C), 150.23 (C), 150.23 (C), 149.99 (C), 109.94 (CH), 109.45 (2CH), 109.35 (CH), 109.32 (CH), 109.21 (CH), 108.48 (CH), 108.35 (CH), 98.21 (CH), 98.08 (CH), 96.30 (CH), 95.41

(CH), 76.37 (2CH), 72.11 (2CH<sub>2</sub>), 71.32 (2CH<sub>2</sub>), 70.66 (CH<sub>2</sub>), 70.58 (CH<sub>2</sub>), 70.54 (CH<sub>2</sub>), 66.69 (CH<sub>2</sub>), 66.35 (CH<sub>2</sub>), 64.76 (2CH<sub>2</sub>), 64.70 (2CH<sub>2</sub>), 63.90 (CH<sub>2</sub>), 62.97 (CH<sub>2</sub>), 62.49 (CH<sub>2</sub>), 61.18 (CH<sub>2</sub>), 60.36 (CH<sub>2</sub>), 31.85 (6CH<sub>2</sub>), 29.56 (4CH<sub>2</sub>), 29.54 (6CH<sub>2</sub>), 29.51 (4CH<sub>2</sub>), 29.41 (4CH<sub>2</sub>), 29.27 (4CH<sub>2</sub>), 26.04 (4CH<sub>2</sub>), 22.63 (6CH<sub>2</sub>), 20.98 (2CH<sub>2</sub>), 14.14 (CH<sub>3</sub>), 14.05 (3CH<sub>3</sub>). UPLC-MS [M<sup>+</sup>; calculado para C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub> : 340.2249] encontrado m/z 363.2147 [M<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>]



1,3-dioxolan-4-il)metanol, y 2-(5-(dodecilo-ximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol (relación molar 73:27): RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.41 (t, *J* = 3.0 Hz, 3H), 6.36 (t, *J* = 3.0 Hz, 3H), 6.25 (q, *J* = 3.5 Hz, 5H), 6.00 (s, 2H), 5.85 (s, 2H), 5.57 (s, 0.5H), 5.44 (s, 1H), 4.40 (s, 11H), 4.25 – 3.96 (m, 13H), 3.70 (m, 14H), 3.43 (ddd, *J* = 8.5, 6.5, 2.9 Hz, 12H), 2.01 (s, 3H), 1.54 (dd, *J* = 12.6, 6.0 Hz, 20H), 1.23 (s, 90H), 0.85 (t, *J* = 6.6 Hz, 17H), RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.05 (C), 152.88 (C), 152.33 (C), 150.96 (C), 150.24 (C), 150.05 (C), 109.86 (2CH), 109.41 (CH), 109.33 (2CH), 109.28 (2CH), 109.14 (2CH), 108.35 (CH), 108.31 (CH), 98.13 (2CH), 97.98 (2CH), 96.19 (CH), 95.37 (CH), 76.35 (2CH), 72.02 (2CH), 71.38 (2CH), 70.60 (2CH), 70.52 (2CH), 70.47 (2CH), 66.66 (3CH), 66.34 (2CH), 64.68 (3CH), 64.62 (CH), 63.79 (CH), 62.85 (2CH), 62.36 (2CH), 60.91 (CH), 60.33 (CH), 31.81 (6CH<sub>2</sub>), 29.55 (6CH<sub>2</sub>), 29.53 (6CH<sub>2</sub>), 29.48 (10CH<sub>2</sub>), 29.35 (6CH<sub>2</sub>), 29.24 (6CH<sub>2</sub>), 25.97 (4CH<sub>2</sub>), 22.57 (6CH<sub>2</sub>), 14.06 (CH<sub>3</sub>), 13.99 (3CH<sub>3</sub>). UPLC-MS [M<sup>+</sup>; calculado para C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub> : 368.2574] encontrado m/z 391.2460 [M<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>] UPLC-MS [M<sup>+</sup>; calculado para C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub> : 368.2574] encontrado m/z 369.2653 [M<sup>+</sup>+H<sup>+</sup>].



1,3-dioxolan-4-il)metanol, 2-(5-(hexadecilo-ximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol, (relación molar 62:38): RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.42 (t, *J* = 2.8 Hz, 2H), 6.38 (t, *J* = 3.2 Hz, 3H), 6.27 (dd, *J* = 7.0, 3.5 Hz, 5H), 6.02 (s, 1.6H), 5.87 (s,



1.4H), 5.58 (s, 1H), 5.46 (s, 1H), 4.41 (s, 10H), 4.08 (m, 12H), 3.92 – 3.49 (m, 13H), 3.48 – 3.39 (m, 10H), 2.03 (s, 4H), 1.55 (d,  $J = 6.6$  Hz, 12H), 1.24 (s, 128H), 0.87 (t,  $J = 6.6$  Hz, 15H), RMN- $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  153.16 (C), 152.96 (C), 152.42 (C), 150.97 (C), 150.25 (C), 150.02 (C), 109.92 (CH), 109.44 (2CH), 109.34 (2CH), 109.30 (2CH), 109.19 (2CH), 108.43 (CH), 108.33 (CH), 98.18 (CH), 98.04 (CH), 96.26 (CH), 95.40 (CH), 76.36 (2CH), 72.08 (2CH), 71.35 (2CH), 70.64 (2CH), 70.56 (2CH), 66.68 (2CH), 66.34 (2CH), 64.74 (2CH), 64.67 (CH), 63.81 (CH), 62.93 (2CH), 62.44 (3CH), 61.07 (CH), 60.35 (CH), 31.87 (8CH<sub>2</sub>), 29.63 (20CH<sub>2</sub>), 29.54 (10CH<sub>2</sub>), 29.41 (8CH<sub>2</sub>), 29.30 (8CH<sub>2</sub>), 26.02 (8CH<sub>2</sub>), 22.62 (8CH<sub>2</sub>), 14.12 (CH<sub>3</sub>), 14.04 (3CH<sub>3</sub>). UPLC-MS [M<sup>+</sup>; calculado para C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub> : 368.2574] encontrado m/z 369.2641 [M<sup>+</sup>+H<sup>+</sup>] UPLC- MS [M<sup>+</sup>; calculado para C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub> : 368.2574] encontrado m/z 391.2460 [M<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>]

### 3.5 Bibliografía

1. Colin, A., *Higher Alcohols 2025*. Houston and Associates report, 2013. [http://www.colinhouston.com/Research/multiclient/Higher\\_Alcohols2025/PDF/Higher%20Alcohols%20to%202025%20Prospectus.pdf](http://www.colinhouston.com/Research/multiclient/Higher_Alcohols2025/PDF/Higher%20Alcohols%20to%202025%20Prospectus.pdf).
2. Foley, P., Kermanshahi pour, A., Beach, E.S., and Zimmerman, J.B., *Derivation and synthesis of renewable surfactants*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(4): p. 1499-1518.
3. Climent, M.J., Corma, A., Iborra, S., and Martínez-Silvestre, S., *Transformation of Cellulose into Nonionic Surfactants Using a One-Pot Catalytic Process*. ChemSusChem, 2016. **9**(24): p. 3492-3502.
4. Patel, M., Reinhardt, G.A., and Zemanek, G., *Vegetable oils for biofuels versus surfactants: an ecological comparison for energy and greenhouse gases*. Lipid / Fett, 1999. **101**(9): p. 314-320.
5. Climent, M.J., Corma, A., Iborra, S., Miquel, S., Primo, J., and Rey, F., *Mesoporous Materials as Catalysts for the Production of Chemicals: Synthesis of Alkyl Glucosides on MCM-41*. Journal of Catalysis, 1999. **183**(1): p. 76-82.
6. van Es, D.S., Marinkovic, S., Oduber, X., and Estrine, B., *Use of Furandicarboxylic Acid and Its Decyl Ester as Additives in the Fischer's Glycosylation of Decanol by d-Glucose: Physicochemical Properties of the Surfactant Compositions Obtained*. Journal of Surfactants and Detergents, 2013. **16**(2): p. 147-154.
7. Kraus, G.A. and Lee, J.J., *A Direct Synthesis of Renewable Sulfonate-Based Surfactants*. Journal of Surfactants and Detergents, 2013. **16**(3): p. 317-320.
8. K. Stensurd, L.W., *WO2016028845, 2016*. Archer Daniels midland.
9. Arias, K.S., Climent, M.J., Corma, A., and Iborra, S., *Biomass-Derived Chemicals: Synthesis of Biodegradable Surfactant Ether Molecules from Hydroxymethylfurfural*. ChemSusChem, 2014. **7**(1): p. 210-220.
10. Masuyama, A., Ono, D., Yamamoto, A., Kida, T., Nakatsuji, Y., and Takeda, T., *Unique Betaine Types of Surfactants Bearing a 1, 3-Dioxolane Ring*. Journal of Japan Oil Chemists' Society, 1995. **44**(6): p. 446-450.

11. Trifoi, A.R., Agachi, P.Ş., and Pap, T., *Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **62**: p. 804-814.
12. Emeis, C.A., *Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts*. Journal of Catalysis, 1993. **141**(2): p. 347-354.
13. *Zeolite beta and its uses in organic reactions*, in *Supported Catalysts and Their Applications*, D.C. Sherrington and A.P. Kybett, Editors. 2001, The Royal Society of Chemistry. p. 27-37.
14. Kobayashi, H., Yokoyama, H., Feng, B., and Fukuoka, A., *Dehydration of sorbitol to isosorbide over H-beta zeolites with high Si/Al ratios*. Green Chemistry, 2015. **17**(5): p. 2732-2735.
15. Che, P., Lu, F., Si, X., Ma, H., Nie, X., and Xu, J., *A strategy of ketalization for the catalytic selective dehydration of biomass-based polyols over H-beta zeolite*. Green Chemistry, 2018. **20**(3): p. 634-640.
16. Arias, K.S., Al-Resayes, S.I., Climent, M.J., Corma, A., and Iborra, S., *From Biomass to Chemicals: Synthesis of Precursors of Biodegradable Surfactants from 5-Hydroxymethylfurfural*. ChemSusChem, 2013. **6**(1): p. 123-131.
17. Climent, M.J., Corma, A., and Iborra, S., *Synthesis of nonsteroidal drugs with anti-inflammatory and analgesic activities with zeolites and mesoporous molecular sieve catalysts*. Journal of Catalysis, 2005. **233**(2): p. 308-316.
18. Griffin, W.C.,  
[web.archive.org/web/20140812062747/http://journal.sconline.org/pdf/cc1954/cc005n04/p00249-p00256.pdf](http://web.archive.org/web/20140812062747/http://journal.sconline.org/pdf/cc1954/cc005n04/p00249-p00256.pdf).
19. Mallesham, B., Sudarsanam, P., Raju, G., and Reddy, B.M., *Design of highly efficient Mo and W-promoted SnO<sub>2</sub> solid acids for heterogeneous catalysis: acetalization of bio-glycerol*. Green Chemistry, 2013. **15**(2): p. 478-489.



## **Capítulo 4**

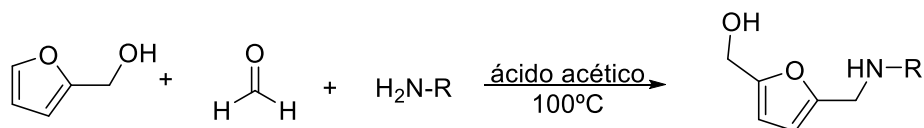
# **Síntesis selectiva de Furfuril aminas N-sustituidas me- diante un proceso multie- tapa de Aminación Reductiva de Aldehídos Furánicos con aminas o nitroderivados**



## 4.1 Introducción

De acuerdo con los objetivos propuestos y continuando con un estudio previo llevado a cabo por nuestro grupo de investigación [1], se llevó a cabo la síntesis de furfuril aminas N-sustituidas mediante aminación reductiva de aldehídos furánicos en presencia de catalizadores heterogéneos. Las 5-(hidroximetil)-2-furfuril aminas N-sustituidas representan una familia de compuestos de interés farmacológico ya que presentan actividades diversas como por ejemplo actividad colinérgica, antagonistas del calcio, antimuscarínica así como inhibidores de la carcinogénesis [2-4]. Además, dependiendo de la amina empleada también se pueden obtener moléculas con propiedades tensioactivas interesantes [5].

Convencionalmente las 5-(hidroximetil)-2-furfuril aminas N-sustituidas se sintetizan a través de una reacción tipo Mannich utilizando como material de partida, furfural o furfuril alcohol, formaldehído y aminas primarias [2], según el Esquema 4.1.

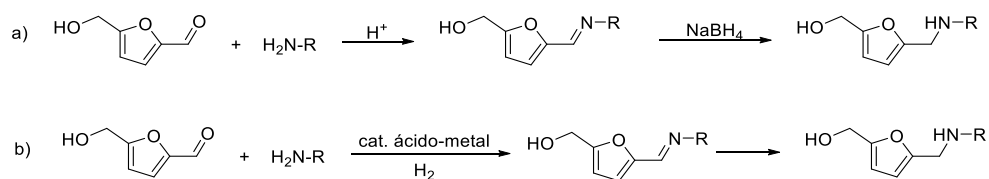


**Esquema 4.1.** Síntesis de aminas 5-(hidroximetil)-2-furfuril N-sustituidas mediante una reacción tipo Mannich.

Generalmente, se requieren condiciones de reacción drásticas dando lugar a bajas selectividades al compuesto deseado. Por ello, una nueva ruta sintética, sostenible, para la obtención de dichas aminas es mediante un proceso de aminación reductiva.

La aminación reductiva es un método efectivo para la formación de enlaces C-N y se lleva a cabo a partir de compuestos carbonílicos (aldehídos y cetonas), aminas (amoníaco, amina primaria o secundaria) y un agente reductor. Existen dos rutas para llevar a cabo dicha reacción (Esquema 4.2): (a) es un

método indirecto que implica dos etapas, la formación de una imina intermedia mediante ataque nucleofílico del nitrógeno de la amina al grupo carbonílico catalizada por centros ácidos, seguido de una etapa de reducción de la imina intermedia empleando hidruros metálicos como, por ejemplo borohidruro sódico [6], cianoborohidruro sódico [7] o triacetoxiborohidruro sódico [8] (Esquema 4.2a), y (b) que es un método directo (proceso en cascada) en el cual reaccionan el compuesto carbonílico, la amina y el agente reductor (habitualmente hidrógeno molecular). Durante el proceso se forma en una primera etapa la imina que se reduce a la correspondiente amina en presencia de un catalizador metálico (Esquema 4.2b).



**Esquema 4.2.** Método indirecto (a) y directo (b) de la aminación reductiva de HMF con aminas primarias.

Cuando se lleva a cabo la reacción utilizando el método indirecto (a) se generan grandes cantidades de residuos, que incluyen residuos tóxicos, ya que se requiere un exceso del hidruro metálico durante el proceso (segunda etapa). Estos inconvenientes, junto con la baja economía atómica que presenta el proceso ha originado que la aminación reductiva mediante el método directo de compuestos carbonílicos, empleando hidrógeno como agente reductor, sea considerado la mejor estrategia para obtener aminas [9, 10].



Recientemente se han descrito para la aminación reductiva de compuestos carbonílicos una amplia variedad de catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos basados en metales como Ru, Pd, Pt, Fe o Co [9-14]. Sin embargo, a pesar de la extensa bibliografía sobre la aminación reductiva de compuestos carbonílicos, la reacción entre el HMF y aminas primarias (mediante métodos tanto indirectos como directos) para obtener 5-(hidroximetil)-2-furfurilaminas N-sustituidas es realmente escasa. Por ejemplo, las 5-(hidroximetil)-2-furfuril aminas N-sustituidas se han preparado a partir del HMF y aminas primarias, a través de un proceso en dos etapas (método indirecto), utilizando hidruros metálicos como agente reductor. Así, se encuentra en la literatura una patente [15], que describe la formación de aminas secundarias a partir de HMF y triptamina utilizando un exceso de cianoborohidruro de sodio, un reactivo que además de su alto coste, genera grandes cantidades de residuos tóxicos (NaCN). Más recientemente, Cukalovic y Stevens han descrito la síntesis de aminas secundarias en presencia de agua o etanol empleando NaBH<sub>4</sub> [16]. Se ha descrito que se requieren largos tiempos de reacción cuando la aminación reductiva se lleva a cabo utilizando aminas aromáticas. Por ejemplo, cuando se lleva a cabo la aminación reductiva de HMF con 3-metoxianilina, se obtiene la correspondiente amina secundaria con un 97 % de rendimiento tras 51 h de reacción.

De los resultados descritos en la bibliografía se puede deducir que mientras la aminación reductiva de aldehídos furánicos mediante un proceso indirecto permite obtener las aminas secundarias con buenos rendimientos, la aminación reductiva a través de un proceso directo, es decir, empleando hidrógeno molecular como agente reductor, en presencia de catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos, da lugar a bajas selectividades de las aminas. De hecho, cuando se utilizan aldehídos furánicos, además de la posible hidrogenación del grupo carbonilo, pueden tener lugar otras reacciones competitivas, como la reducción del anillo furánico y la apertura del anillo. La selectividad a la amina secundaria depende en gran medida de la

naturaleza del catalizador y las condiciones de reacción. Por ejemplo, Villard y col. [17] han llevado a cabo la aminación reductiva de HMF con la sal sódica de alanina empleando como catalizador Ni Raney e hidrógeno molecular, bajo una presión de 5 bares, obteniendo un bajo rendimiento (38 %) de la amina secundaria correspondiente tras 48 h de reacción. Kirchhecker y col. han descrito resultados similares para el mismo proceso [18]. Chieffi y col. han llevado a cabo la aminación reductiva de HMF empleando diferentes aminas utilizando como catalizador una aleación de FeNi soportada sobre papel de filtro carbonizado en un reactor de lecho fijo empleando una presión de 10 bares de hidrógeno y temperaturas comprendidas entre 100-125 °C. De esta forma lograron conversiones altas (> 99 %) aunque la selectividad a la amina secundaria no superó el 78 %.

Recientemente Xu y col. han descrito un procedimiento mucho más eficiente para la síntesis de 5-(hidroximetil)-2-furfurilaminas N-sustituidas mediante aminación reductiva de HMF y aminas primarias utilizando un catalizador homogéneo de Ru(II), (Ru-(DMP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [13]. Por ejemplo, cuando se llevó a cabo la reacción entre HMF y la anilina en las condiciones óptimas (11 bares de hidrógeno y 60 °C) se logró un rendimiento del 93 % de la amina secundaria deseada después de 6 h de reacción. Sin embargo, la principal desventaja de este sistema catalítico homogéneo, además de la dificultad asociada con la recuperación y reutilización del catalizador, es que la estructura de la amina influye notablemente en la actividad del catalizador. Esto es debido a que la amina puede interactuar con el metal de transición presente en el catalizador y formar complejos que resultan inactivos.

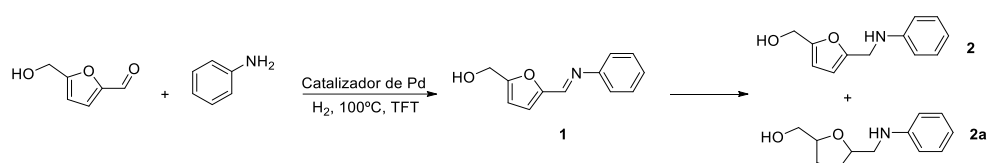
Más recientemente, Zhu y col. han descrito la aminación reductiva de HMF con diferentes aminas tanto primarias como secundarias utilizando oro soportado sobre óxido de titanio y CO/H<sub>2</sub>O como sistema catalítico [19]. Mediante este sistema catalítico los autores fueron capaces de obtener altos

rendimientos a las correspondientes furfurilaminas, aunque es de resaltar la alta presión de CO requerida (20–40 bar).

La falta de un proceso eficiente y sostenible para sintetizar 5-(hidroximetil)-2-furfurilaminas N-sustituidas mediante la aminación reductiva entre el HMF y aminas, nos llevó a estudiar la posibilidad de desarrollar un sistema catalítico heterogéneo, activo, selectivo y robusto basado en nanopartículas metálicas soportadas. En este capítulo, mostraremos como la selección del soporte y el tamaño de las nanopartículas metálicas, es fundamental para controlar la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador en la aminación reductiva de HMF y otros derivados con aminas primarias y amoníaco. Finalmente con el catalizador optimizado es posible llevar a cabo una reacción en cascada a partir de nitroderivados con alta quimioselectividad.

## 4.2 Resultados y discusión

Para llevar a cabo este estudio, se seleccionó como reacción modelo la aminación reductiva de HMF con anilina (Esquema 4.3).

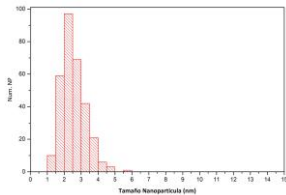
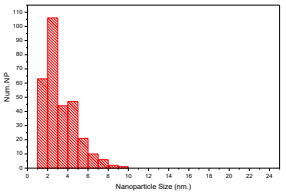


**Esquema 4.3.** Aminación reductiva directa de HMF con anilina.

Dado que el paladio es un metal ampliamente utilizado en la formación de enlaces C-N [20], se decidió preparar dos catalizadores basados en nanopartículas de paladio sobre dos soportes diferentes, alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y carbón activo (C), con tamaños de partícula metálica similares (Tabla 4.1).

La reacción se llevó a cabo a 100 °C y 3 bares de H<sub>2</sub> utilizando como disolvente trifluorotolueno (TFT). Esta reacción se inicia con el ataque nucleofílico de la anilina al grupo carbonilo del HMF, lo que da lugar a la imina intermedia **1**, la cual seguidamente es hidrogenada para obtener la correspondiente *N*-fenil-5-(hidroximetil)-2-furfurilamina (**2**).

**Tabla 4.1.** Tamaño de cristal de las nanopartículas de las muestras 1 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 1 % Pd/C.

Cat.	Tamaño nanopartícula (nm)	Distribución tamaño Partícula
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	
Pd/C	2.7	

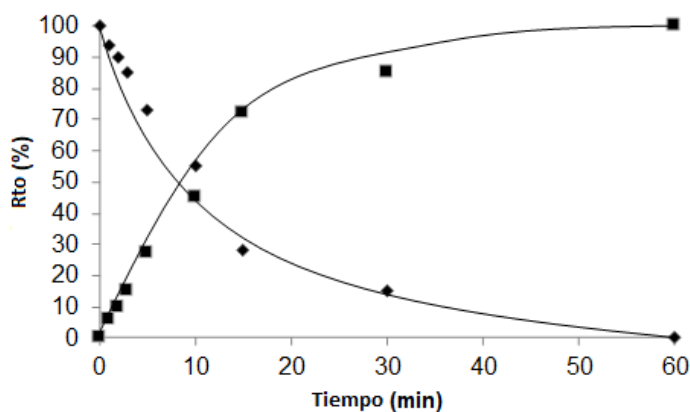
Cuando la reacción se llevó a cabo con estos catalizadores se observó que la formación de la imina intermedia era muy rápida de manera que en el momento de introducir el hidrógeno en el medio de reacción (ver experimental) la conversión del HMF en imina era completa (Tabla 4.2 y Figuras 4.1 y 4.2).

**Tabla 4.2.** Resultados de la aminación reductiva de HMF con anilina utilizando diferentes catalizadores de Paladio.

cat	r <sup>o</sup>	Tamaño Pd (nm)	t (h)	Conv. 1 (%)	Rto 2a (%)	Rto 2 (%)	Sel. 2 (%)
1%Pd/C	3.2	2.7	1	100	0	100	100
1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.9	2.5	1	100	5	95	95
5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	4.5	1	100	6	94	94
0.2%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1	1.9	2	100	3	97	97

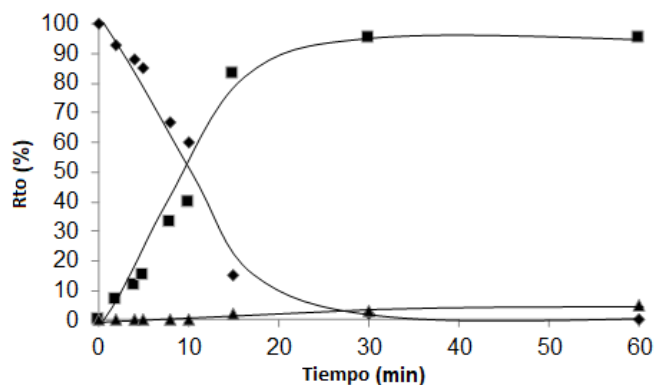
<sup>a</sup> Condiciones de la reacción: HMF (1 mmol), AN (1 mmol), 3 bar H<sub>2</sub>, relación molar sustrato/catalizador = 212, 1 mL TFT. r<sup>o</sup>: velocidad inicial aparición de la amina **2** (mol h<sup>-1</sup>) 10<sup>3</sup>

Adicionalmente, se realizó un experimento en ausencia de catalizador, observándose que la imina (**1**) era el único producto que se formaba lo que indica que su formación no requiere de la presencia del catalizador bajo las condiciones de reacción estudiadas.



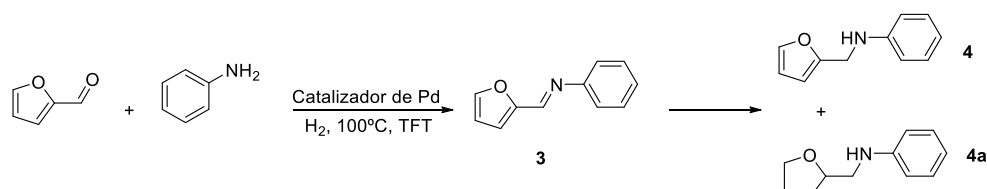
**Figura 4.1.** Curva cinética de la aminación reductiva de HMF con anilina con 1 % Pd/C: amina **2** (■), imina **1** (▼).

Tal y como se puede observar en la Tabla 4.1, la aminación reductiva de HMF con anilina empleando 1 % Pd/C o 1 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da lugar a la amina deseada (**2**) con buenos resultados. Además, se observa una selectividad completa a la amina **2** (Esquema 4.3) en presencia de 1 % Pd/C (Figura 4.1), mientras que empleando alúmina como soporte se obtiene la amina **2a** (Esquema 4.3), que proviene de la reducción del anillo furánico (Figura 4.2) disminuyendo así la selectividad de **2**.



**Figura 4.2.** Curva cinética de la aminación reductiva de HMF con anilina en presencia de 1 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: amina **2** (■), imina **1** (◆), amina **2a** (▲).

Otras furfuril aminas de interés son las obtenidas a partir del furfural. Por ello, se llevó a cabo la aminación reductiva del furfural con anilina con ambos catalizadores (Esquema 4.4). En este caso se observó que la reacción ocurría muy rápidamente por lo que se decidió disminuir la carga catalítica a la mitad (relación molar sustrato/catalizador = 424), con respecto a la empleada en el caso del HMF.



**Esquema 4.4.** Aminación reductiva directa del furfural con anilina

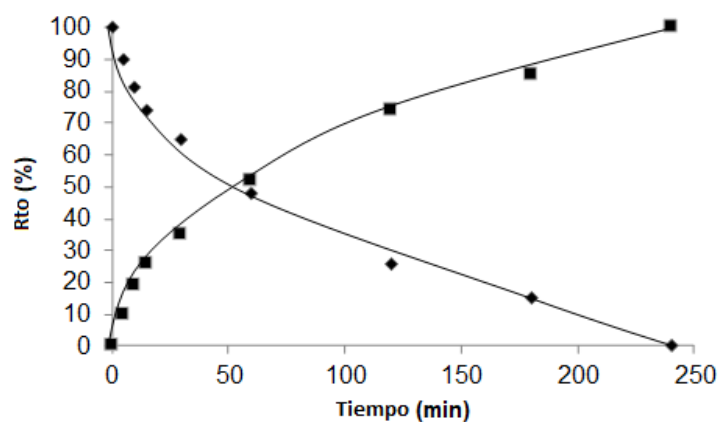
Como se puede observar en la Tabla 4.3, en el caso del catalizador de 1 % Pd/C, la hidrogenación de la imina **3** transcurre con una selectividad total a la amina **4**. Sin embargo, utilizando 1 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la selectividad a la amina secundaria **4** fue menor en el caso del furfural que en el caso del HMF, como consecuencia de la hidrogenación del anillo furánico que produce la amina **4a** con un mayor rendimiento (entrada 2, Tabla 4.3).

**Tabla 4.3.** Resultados de la aminación reductiva de Furfural con Anilina utilizando diferentes catalizadores de Paladio.

Ent.	catalizador	r°	tiempo (h)	conv. Imina 3 (%)	Rto 4a (%)	Rto 4 (%)	Sel. 4 (%)
1	1%Pd/C	2.3	4	100	0	100	100
2	1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	1	100	20	80	80
3 <sup>b</sup>	1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0	1	100	19	81	81
4	5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8	1	100	25	75	75
5	0.2%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4	2	100	8	92	92

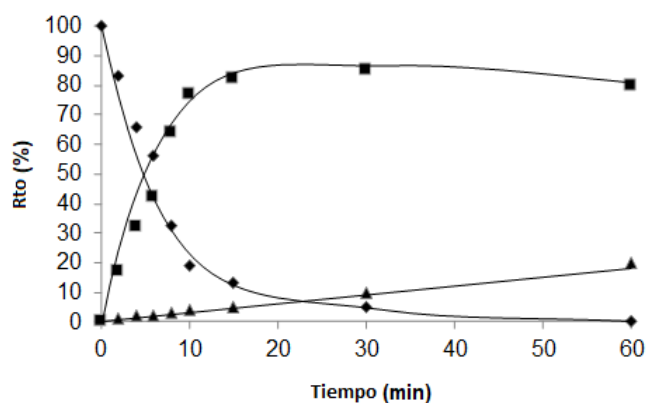
Furfural (1 mmol), Anilina (1 mmol), 3 bar H<sub>2</sub>, relación molar sustrato/catalizador = 424, 1 mL TFT. r°: velocidad inicial formación amina 4 (mol h<sup>-1</sup>) 10<sup>3</sup>. <sup>b</sup> relación molar sustrato/catalizador = 848

En las Figuras 4.3 y 4.4 se muestran las curvas cinéticas de las reacciones de aminación reductiva de furfural con anilina, empleando 1% Pd/C y 1% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bajo las mismas condiciones de reacción, donde se puede apreciar la diferente selectividad que presentan dichos catalizadores.



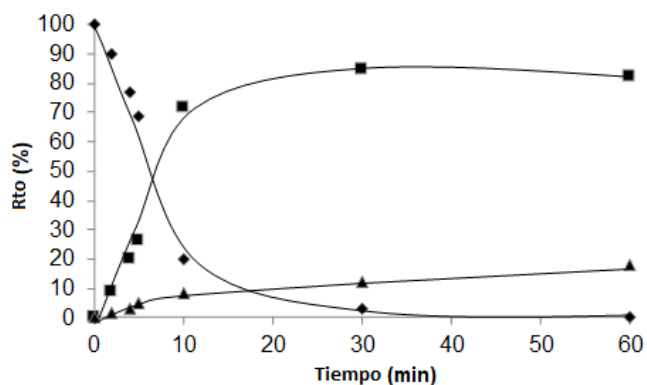
**Figura 4.3.** Aminación reductiva de furfural con anilina utilizando 1 % Pd/C: amina 4 (■), imina 3 (◆).





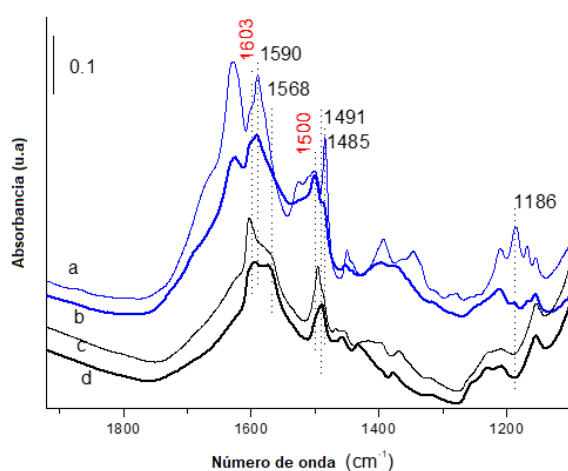
**Figura 4.4.** Aminación reductiva de furfural con anilina utilizando 1 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: amina **4** (■), imina **3** (◆), amina **4a** (▲)

Además, se llevó a cabo un experimento adicional que consistió en disminuir la carga catalítica del catalizador 1 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a la mitad, es decir, utilizando una relación molar sustrato/catalizador de 848. Como se esperaba la velocidad inicial de la hidrogenación de la imina disminuyó, mientras que, la selectividad a la amina **4** no mejoró, manteniéndose en un 81 % (entrada 3, Tabla 4.2 y Figura 4.5).



**Figura 4.5.** Aminación reductiva de furfural con anilina en presencia de 1 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando una relación molar sustrato/catalizador de 848: amina **4** (■), imina **3** (◆), amina **4a** (▲)

Una razón para explicar la menor selectividad obtenida en la aminación reductiva de furfural, utilizando el catalizador 1 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con respecto a la obtenida para el HMF (Tablas 4.1 y 4.2), sería que el grupo hidroximetil presente en el HMF podría estar influyendo en la adsorción de la imina sobre el catalizador y por tanto en la reactividad de la molécula. Para confirmarlo, se llevó a cabo un estudio por IR de la adsorción-desorción de las iminas **1** y **3** sobre la superficie del catalizador de 1 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El espectro IR de ambas iminas adsorbidas sobre Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y desorbidas a 50 y 150 °C, se muestran en la Figura 4.6. Mediante el estudio por IR de desorción a diferentes temperaturas, es posible determinar la interacción de la molécula con la superficie del catalizador, lo que podría ayudar a comprender los diferentes resultados catalíticos.

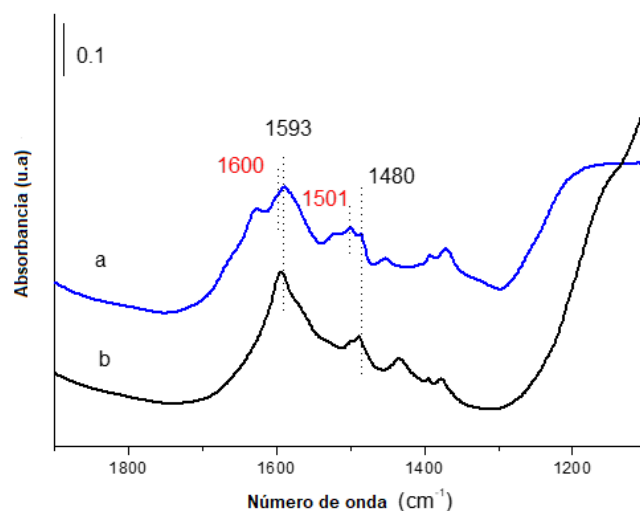


**Figura 4.6.** Espectro IR de las iminas **1** (azul) y **3** (negro) adsorbidas sobre 1 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Como se puede observar en el espectro IR, tras la desorción a 50 °C (espectro a), la imina **1** (representada en azul), presenta una banda de adsorción a 1186 cm<sup>-1</sup>, lo cual indica que esta interaccionando con el catalizador mediante el grupo OH, además de con el grupo furano (bandas a 1485 y 1590

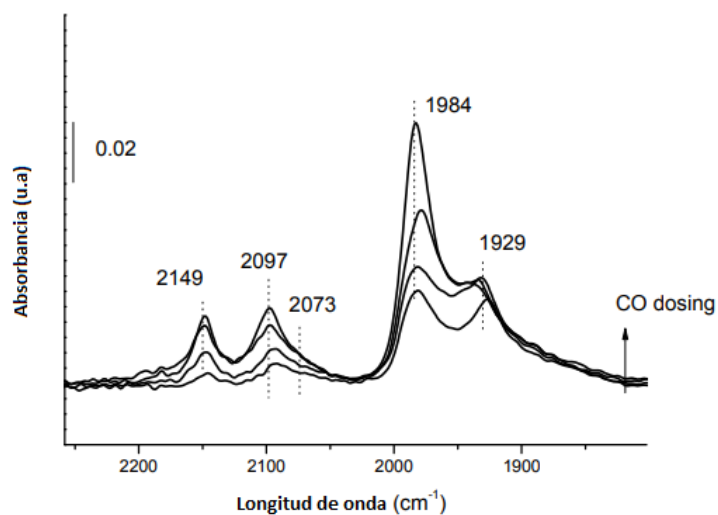
$\text{cm}^{-1}$ ) y el grupo aromático (bandas a  $1500$  y  $1603 \text{ cm}^{-1}$ ). Cuando la desorción se lleva a cabo a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  (espectro b), se observa que tanto la interacción del grupo hidroxilo como la del anillo furánico sobre la superficie del catalizador son menos intensas que la que presenta el anillo aromático, lo cual se deduce por la prevalencia de sus bandas asociadas a  $1500$  y  $1603 \text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, cuando se estudió la desorción de la imina **3** a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  (espectro c), los resultados fueron muy diferentes, en este caso, la molécula interactúa con el catalizador por el anillo aromático (bandas a  $1500$  y  $1603 \text{ cm}^{-1}$ ) y por el anillo furánico (bandas a  $1568$ ,  $1590 \text{ cm}^{-1}$  y  $1485$ ,  $1491 \text{ cm}^{-1}$ ) (Espectro c). Al aumentar la temperatura de desorción a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , se observó que en este caso la interacción del anillo furánico sobre la superficie del catalizador es más intensa que por el anillo aromático (espectro d). De hecho, las bandas asociadas al anillo aromático ( $1500$  y  $1603 \text{ cm}^{-1}$ ) disminuyen en intensidad, mientras que las del anillo furánico permanecen inalteradas, sobretodo las bandas a  $1568$  y  $1491 \text{ cm}^{-1}$ , dos bandas que no se observaban en la adsorción de la imina del HMF **1**, lo cual podría corresponder a dos modos diferentes de adsorción del anillo furánico de la imina **3** sobre el catalizador.

Adicionalmente, se realizó un experimento que consistió en estudiar la adsorción de ambas iminas (**1** y **3**), sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura (Figura 4.7). En ambos casos se pueden observar las bandas a  $1590$  y  $1480 \text{ cm}^{-1}$ , que por lo tanto se atribuyen a la interacción del anillo furánico con los centros Lewis del soporte (alúmina). Así, las bandas de la imina **3** adsorbida sobre  $1 \text{ } \%$   $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $1568$  y  $1491 \text{ cm}^{-1}$  se pueden atribuir, a la interacción del anillo furánico con los centros de paladio del catalizador.



**Figura 4.7.** Espectro IR de adsorción de la imina **1** (azul) y **3** (negro) sobre alúmina.

La presencia de centros de paladio (111), determinados por adsorción de CO (ver Figura 4.8), debe favorecer la interacción del anillo de furano con los centros de paladio, impulsada por una donación de electrones desde los orbitales d del metal al orbital  $\pi$  del anillo aromático de furano. Considerando diferente adsorción del anillo furánico de la imina **1** (proveniente del HMF) y la imina **3** (proveniente del fufural) se puede concluir que en el caso de la imina **1** la interacción del anillo furánico con la superficie del catalizador debe estar influenciada por la presencia del grupo hidroximetil. De hecho, la presencia del grupo  $-\text{CH}_2\text{OH}$  en la imina **1** puede provocar la débil interacción del anillo furánico con el soporte (alúmina) haciendo que sea menos susceptible a la hidrogenación. Por el contrario, en ausencia del grupo hidroximetil (imina **3**), se produce una fuerte interacción del anillo furánico con la superficie del catalizador, preferentemente en las caras de Pd(111) dando lugar a una mayor facilidad de hidrogenación del anillo furánico.



**Figura 4.8.** Espectros de IR de adsorción de CO de la muestra de 1 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 25 °C y al aumentar la dosificación de CO (0,1 mbar a 9 mbar). La banda de infrarrojos a 2149 cm<sup>-1</sup> se debe a Pd<sup>2+</sup>, 2097 cm<sup>-1</sup> Pd(111), 2073 cm<sup>-1</sup> Pd(111) de vértices y 1984 y 1929 cm<sup>-1</sup> especies CO puente.

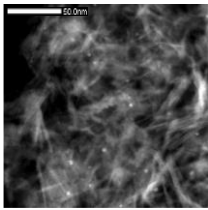
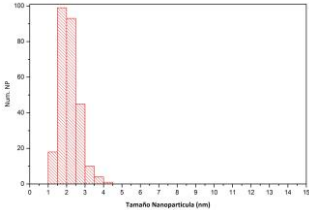
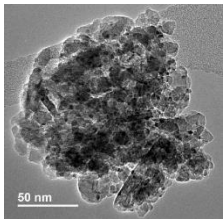
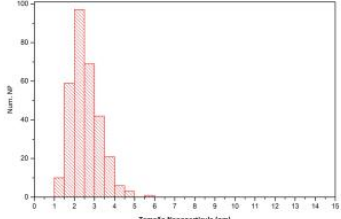
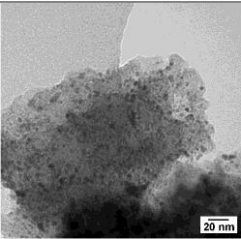
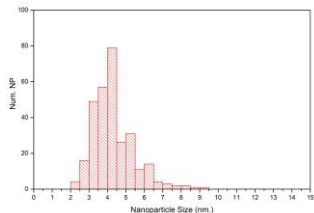
Estos resultados explican la mayor selectividad observada en la aminación reductiva de HMF con respecto a la del furfural utilizando 1 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador. Además, la presencia de caras 111 en las nanopartículas de paladio resultan perjudiciales para la selectividad, ya que favorecen la interacción del anillo furánico con la superficie del metal, siendo así más susceptible de hidrogenación.

Es conocido que al modificar el tamaño de cristal del metal, se modifica la proporción de átomos de metal expuestos/no expuestos, lo cual puede reflejarse en la conversión total. Esto implica que la relación relativa de los átomos de Pd menos saturados (situados en las esquinas de los cristales) frente a los átomos de Pd más saturados (situados en las caras 111 y 100 de los cristales) también cambiará, de tal manera que esta relación será mayor

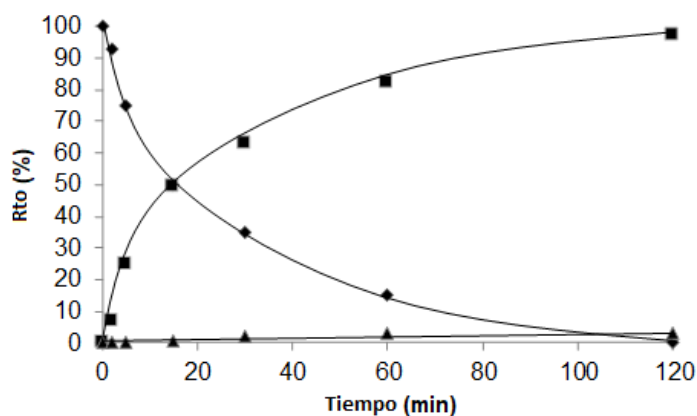
cuanto más pequeño sea el tamaño de cristal. Por tanto, como las propiedades electrónicas de los átomos de Pd más insaturados deberían ser diferentes, y teniendo en cuenta también los factores geométricos de la interacción del sustrato con la superficie del catalizador, la actividad y selectividad pueden ajustarse cambiando el tamaño de cristal de las nanopartículas de Pd.

Con objeto de estudiar la influencia del tamaño de las nanopartículas de Pd sobre la actividad y selectividad, se procedió a modificar el tamaño de cristal del Pd, modificando las cantidades de paladio sobre el soporte. Así, se prepararon dos muestras adicionales de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con tamaños de partícula promedio de 4.5 y 1.9 nm. Como se puede observar en la Tabla 4.4, el tamaño medio de cristal de las nanopartículas de paladio aumenta conforme se incrementa el porcentaje metálico en el catalizador.

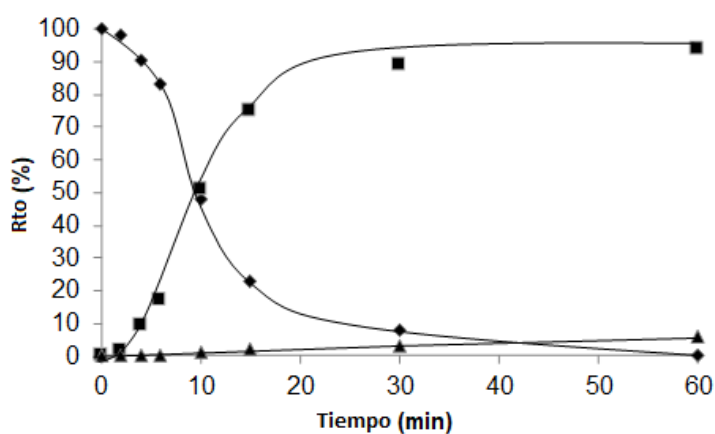
**Tabla 4.4.** Distribución del tamaño de partícula del Pd en los catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determinados por TEM

Cat. Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tamaño cristal (nm)	Imágenes TEM	Distribución tamaño partícula
0.2 %	1.9		
1 %	2.5		
5 %	4.5		

Cuando estos catalizadores se utilizaron en la aminación reductiva del HMF con anilina (Tabla 4.2 y Figuras 4.9 y 4.10) se obtuvieron selectividades similares en todos los casos.



**Figura 4.9.** Aminación reductiva de HMF con anilina utilizando 0.2 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: amina **2** (■), imina **1** (◆), amina **2a** (▲).

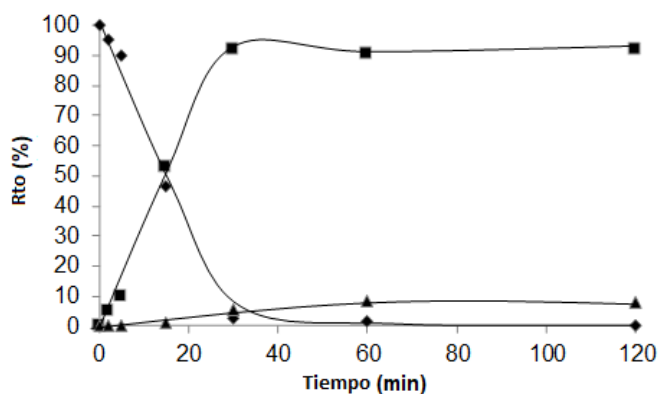


**Figura 4.10.** Aminación reductiva de HMF con anilina utilizando 5 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: amina **2** (■), imina **1** (◆), amina **2a** (▲).

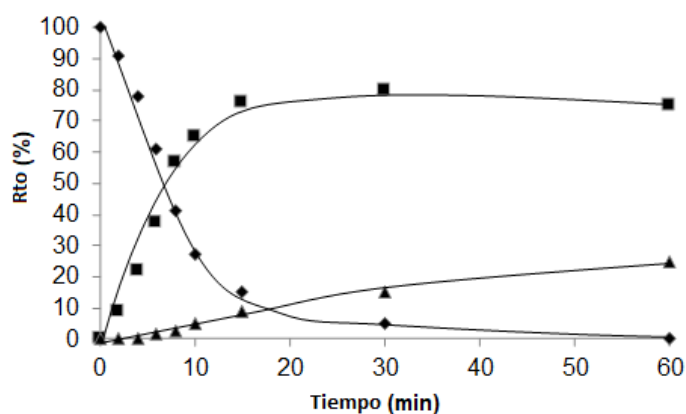
Sin embargo, en el caso de la aminación reductiva de furfural con anilina (Tabla 4.3 y Figuras 4.11 y 4.12), donde como ya se ha comentado, el anillo furánico interacciona con las caras 111 del Pd presente en el catalizador, se observa un incremento en la selectividad al disminuir el tamaño de cristal (es decir, cuando incrementa la relación relativa entre átomos de paladio



menos saturados frente a átomos de paladio más saturados situados en las terrazas). Así, al disminuir, el tamaño de partícula de 4.5 a 1.9 nm, en los catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la selectividad a la amina secundaria (**4**) se incrementa de un 75 a un 94 %.



**Figura 4.11.** Aminación reductiva de Furfural con anilina utilizando 0.2 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: amina **4** (■), imina **3** (◆), amina **4a** (▲).



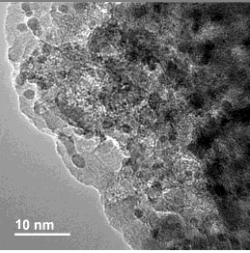
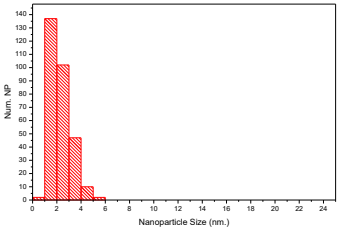
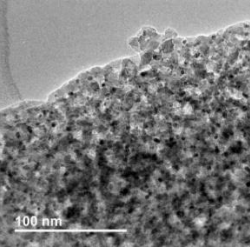
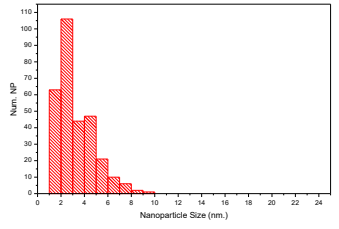
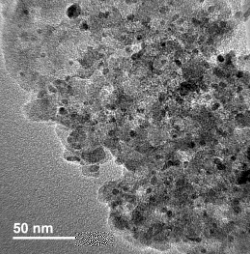
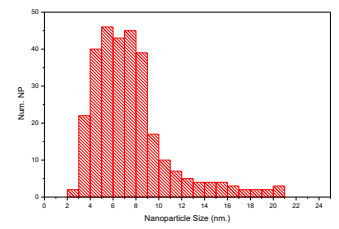
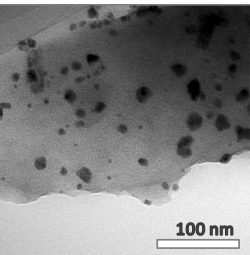
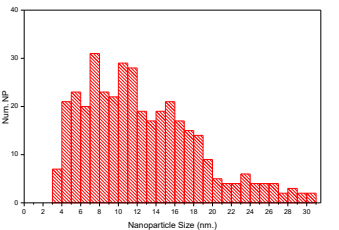
**Figura 4.12.** Aminación reductiva de Furfural con anilina utilizando 5 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: amina **4** (■), imina **3** (◆), amina **4a** (▲).

#### 4.2.1 Efecto del tamaño de cristal en la actividad catalítica de catalizadores de Pd/C en la aminación reductiva de HMF

Como se ha mostrado con anterioridad la muestra 1 % Pd/C con un tamaño de cristal medio de 2.7 nm es un catalizador muy activo en la reacción de aminación reductiva de HMF y furfural, obteniéndose las aminas **2** y **4** con una completa selectividad. Para estudiar la influencia del tamaño de cristal del catalizador Pd/C sobre la actividad y la selectividad, se prepararon diferentes muestras con distinta carga metálica que contenían entre un 0.2 y un 10 % de paladio. En la Tabla 4.5 se encuentran las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) para los correspondientes catalizadores. Como se puede observar, el tamaño de cristal se incrementa conforme aumenta la carga metálica en los catalizadores, obteniendo catalizadores con tamaño de partícula comprendidos entre 1.8 nm para el catalizador 0.2 % Pd/C y 12.4 nm para el catalizador con mayor carga metálica (10 % Pd/C).

Cuando se llevó a cabo la reacción de aminación reductiva de HMF con anilina empleando dichas muestras, se pudo observar que todas las muestras proporcionaban una selectividad total (100 %) a la amina deseada **2**, mientras que la actividad catalítica, expresada como velocidad inicial de la reacción (conversión de **1** dividida por el tiempo), aumentaba a medida que disminuía el tamaño de cristal de paladio, obteniéndose un máximo en la actividad para el catalizador con un tamaño de cristal medio alrededor de 2.7 nm (Tabla 4.6). Sin embargo, al disminuir aún más el tamaño de cristal no se obtenía una mejora en la actividad catalítica (entradas 1 y 2, Tabla 4.6).

**Tabla 4.5.** Información obtenida mediante imágenes de TEM de diferentes muestras de Pd/C.

Cat. Pd/C	Tamaño cristal (nm)	Imágenes TEM	Distribución tamaño partícula
0.2 %	1.8		
1 %	2.7		
5 %	7.9		
10 %	12.4		

**Tabla 4.6.** Actividad catalítica de diferentes muestras de Pd/C con distinto tamaño de cristal en la aminación reductiva de HMF con anilina.

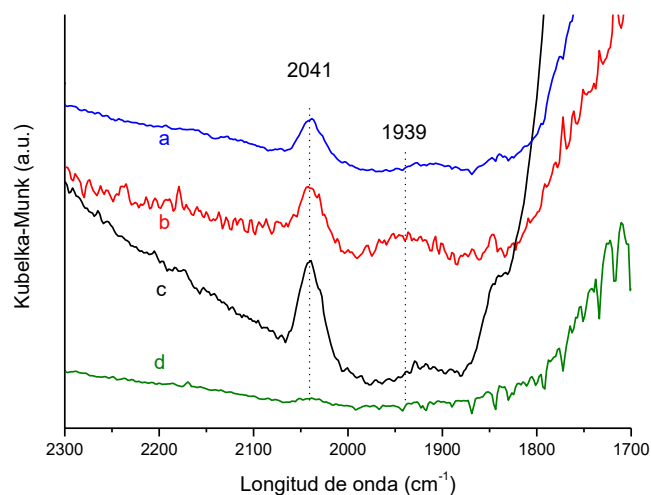
Cat. Pd/C (%)	Tamaño cristal (nm)	r <sup>o</sup>	t (h)	Conv. 1 (%)	Rto 2 (%)	Selec 2 (%)	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>
0.2	1.8	0.6	5	100	100	100	236	127
1	2.7	3.2	1	100	100	100	1888	678
5	7.9	1.7	6	98	98	100	2761	360
10	12.4	1.6	6	97	97	100	4604	339

Condiciones de reacción: HMF (1 mmol), AN (1 mmol), 3 bar H<sub>2</sub>, relación molar sustrato/cat = 212, 1 mL TFT. r<sup>o</sup>: velocidad inicial de aparición de la amina 2 (mol h<sup>-1</sup>) 10<sup>3</sup>.

<sup>b</sup> Definido como velocidad inicial dividida por mmol de Pd en la superficie (calculado mediante el tamaño de partícula obtenido por TEM). <sup>c</sup> Definido como velocidad inicial dividida por mmol totales de Pd.

La cantidad relativa de los diferentes centros de paladio (es decir, Pd en las caras 111 y 110 y centros insaturados) se pueden determinar mediante espectroscopia infrarroja empleando CO como molécula sonda. Sin embargo, debido a la imposibilidad de obtener pastillas autoconsistentes de los diferentes catalizadores de Pd/C, no fue posible utilizar dicha técnica, por lo que la espectroscopia infrarroja por absorción de CO se sustituyó por la técnica DRIFTS.

En la Figura 4.13 se representa el espectro de DRIFTS para la absorción de CO de las diferentes muestras de Pd/C (0.2, 1, 5 y 10 %). El espectro muestra en todos los casos dos bandas de adsorción a 2041 y 1939 cm<sup>-1</sup>, que corresponden a especies de Pd insaturadas, mientras que no se observa en ningún caso la banda correspondiente a la adsorción de CO en terrazas (111) de Pd (2100-2090 cm<sup>-1</sup>), ni tan siquiera en la muestra con mayor tamaño de cristal (12.4 nm).



**Figura 4.13.** Espectro DRIFT de adsorción de CO sobre (a) 10 % Pd/C, (b) 5 % Pd/C, (c) 1 % Pd/C y (d) 0.2 % Pd/C.

Estos resultados parecen indicar que durante el proceso de activación se produce una deposición de especies carbonosas del soporte sobre las nanopartículas metálicas, particularmente sobre las terrazas [21, 22]. Además, la deposición de especies carbonosas sobre el metal podría ser la razón de la baja actividad observada en la muestra con el menor tamaño de cristal, 1.8 nm. Aunque la técnica DRIFTS no permite la cuantificación de la cantidad relativa de los centros de paladio insaturados en el catalizador, si nos permite concluir que los átomos de paladio insaturados son los centros activos en las muestras de los catalizadores de Pd/C.

Con el fin de comprobar si la actividad intrínseca de dichos centros de paladio insaturados dependen del tamaño de cristal, se calculó la energía de activación ( $E_a$ ) para las muestras con tamaños de cristal de 1.8, 2.7 y 12.4 nm llevando a cabo la reacción a 100, 80 y 60°C. Los valores de la energía de activación obtenidos (Tabla 4.7) indican que la actividad intrínseca de los

centros insaturados de paladio es la misma independientemente del tamaño de cristal de Pd.

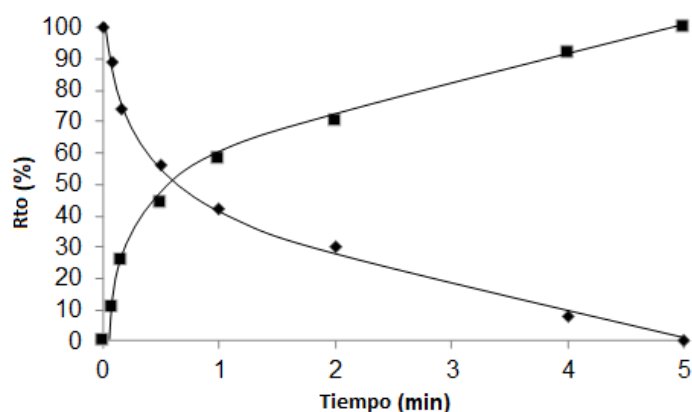
**Tabla 4.7.** Energías de activación obtenidas para las diferentes muestras de Pd/C en la aminación reductiva de HMF con anilina.

Catalizador	Ea (Kj/mol)
0.2% Pd/C	28.7 ± 2.8
1% Pd/C	30.0 ± 1.6
10% Pd/C	31.4 ± 2.2

Por lo tanto, el aumento de la actividad catalítica al disminuir el tamaño de partícula del metal puede atribuirse a la presencia de un mayor número de centros insaturados accesibles.

Si la actividad intrínseca de los centros insaturados de Pd es la misma independientemente del tamaño de cristal cabría esperar que los valores de TOF (calculados como velocidad inicial dividida por mmol de Pd accesible en superficie) fueran similares para todas las muestras. Sin embargo, cuando se calcularon los valores de TOF considerando los milimoles de Pd en la superficie (estimado a partir del tamaño de las nanopartículas medido por TEM), se puede observar (Tabla 4.6) que los valores de TOF no son similares, si no que aumentan con el tamaño del cristal. Estos resultados están de acuerdo con la presencia de depósitos de carbono sobre las nanopartículas de Pd, las cuales disminuyen el número de posibles centros activos de Pd. De hecho, al realizar la quimisorción de CO en la muestra de 10% Pd/C (tamaño de cristal de 12.4 nm) los resultados indicaban que el número de centros de Pd en la superficie ( $2.85 \times 10^{-8}$  moles) era menor de lo esperado ( $3.69 \times 10^{-7}$  moles) al calcularlos a partir del tamaño de partícula de Pd medido por TEM.

Por otro lado, cuando se llevó a cabo la aminación reductiva de furfural, que presenta una mayor susceptibilidad a la hidrogenación del anillo furánico, con el catalizador 5 % Pd/C (con tamaño de cristal de 7.9 nm), se obtuvo una conversión del 100 % y una selectividad total a la amina **4** (Figura 4.14).



**Figura 4.14.** Aminación reductiva de furfural con anilina utilizando 5 % Pd/C: (◆) imina **3**; (■) amina **4**

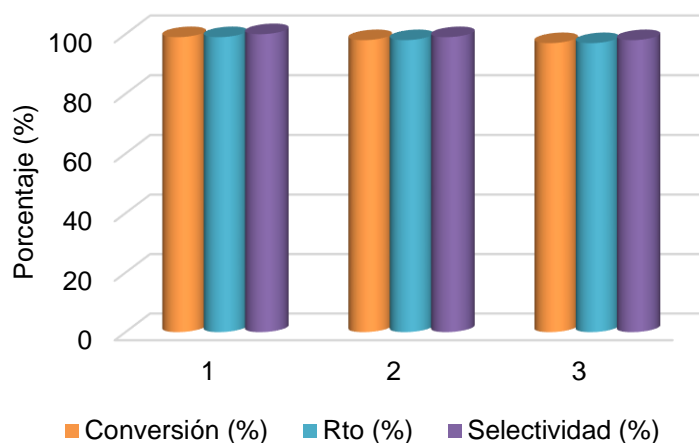
Por lo tanto, la alta selectividad observada en las muestras de Pd/C en la aminación reductiva de HMF y furfural se puede explicar por la ausencia de caras 111 en los cristales de Pd en estas muestras como consecuencia de la deposición de especies carbonosas sobre los cristales de Pd.

#### 4.2.2 Estudio de la estabilidad y reusabilidad del catalizador.

Un aspecto importante en el uso práctico de cualquier catalizador heterogéneo, es su estabilidad y la posibilidad de ser reciclado.

Por ello, la reusabilidad del catalizador de Pd/C se investigó en la reacción de aminación reductiva de HMF con anilina utilizando una presión de hidrógeno de 3 bares y una temperatura de 100 °C. Después de la reacción el catalizador se separó del medio mediante filtración, y se lavó con etanol. A continuación, el catalizador se secó en un horno a 100 °C durante 5 h y se reusó en un segundo ciclo catalítico. Como se puede observar en la Figura

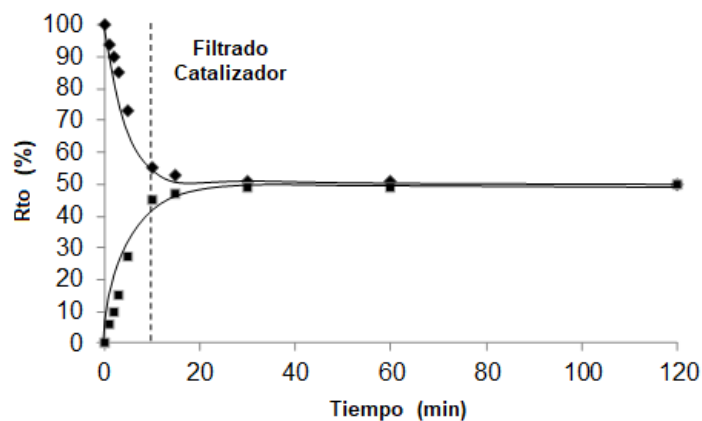
4.15, el catalizador pudo ser reciclado al menos hasta tres ciclos consecutivos sin pérdida significativa de actividad.



**Figura 4.15.** Estudio de la reusabilidad del catalizador Pd/C.

Para comprobar si durante la reacción tiene lugar el lixiviado del metal en el medio de reacción, se llevó a cabo un experimento adicional donde la aminación reductiva de HMF con anilina se detuvo a los 10 min. En ese momento, el catalizador se separó mediante una filtración en caliente. La fase líquida de la reacción se dejó reaccionar durante 2 h, pero no se observó un incremento en la conversión en comparación con la que había a los 10 min, lo cual indica que no ocurre lixiviado de especies de paladio desde el catalizador al medio de la reacción (Figura 4.16). Además, para confirmarlo, se realizó el análisis del catalizador usado mediante espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) lo que mostró que la cantidad original de Pd en el catalizador se mantenía después del tercer ciclo catalítico.





**Figura 4.16.** Prueba de lixiviado de la muestra de 1 % Pd/C en la aminaición reductiva de HMF con anilina: Imina **1** (◆); Amina **2** (■)

#### 4.2.3 Alcance de la reacción de aminaición reductiva

La aplicabilidad general del catalizador de Pd/C fue evaluada llevando a cabo la aminaición reductiva de HMF con diferentes aminas tanto aromáticas como alifáticas bajo las condiciones óptimas de reacción. Como se puede observar en la Tabla 4.8 se emplearon una amplia variedad de anilinas sustituidas en la reacción de aminaición reductiva, y en todos los casos se obtuvieron excelentes rendimientos a las correspondientes aminas secundarias en un tiempo razonable. Estos resultados contrastan con la baja actividad mostrada para aminas aromáticas en la aminaición reductiva de compuestos carbonílicos que transcurre en dos pasos usando  $\text{NaBH}_4$  descrita por Cukalovic [16].

**Tabla 4.8.** Resultados de aminación reductiva directa de HMF con diferentes aminas primarias empleando como catalizador 1% Pd/C.

Entrada	Amina Primaria	tiempo (h)	Conv. imina (%)	Rto amina (%)	Selec. amina (%)
1	Anilina	1	100	100	100
2	2-Metilanilina	3	76	76	100
3	4-Metilanilina	1	98	98	100
4	4-Metoxianilina	1	99	99	100
5	4-Cloroanilina	3	89	89	100
6	4-Cianoanilina	3	96	96	100
7	4-Acetil anilina	3	86	86	100
8	2-Feniletilamina	1	99	99	100
9	Octilamina	1	100	100	100
10 <sup>b</sup>	NH <sub>3</sub>	2	100	94	94 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Condiciones de reacción: HMF (1 mmol), amina (1 mmol), 3 bar H<sub>2</sub>, 50 mg 1%Pd/C, relación molar sustrato/catalizador = 212, 1 mL TFT. <sup>b</sup> NH<sub>3</sub> (10 mmol) (5 mL de NH<sub>3</sub> 2.0 M en metanol), 14 bar H<sub>2</sub>, <sup>c</sup> 6 % de difurfurilamina se detectó como subproducto

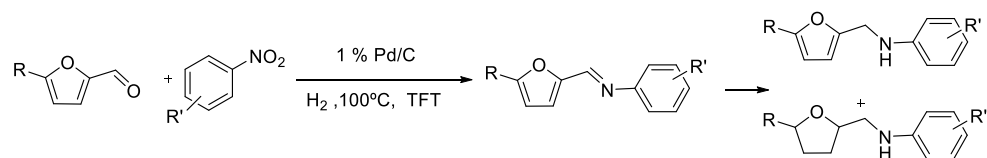
Para estudiar la influencia de los efectos estéricos y electrónicos de la anilina en la reacción de aminación reductiva, se seleccionaron anilinas con grupos electrodonantes, *o*-CH<sub>3</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, (entradas 2-4, Tabla 4.8) y con grupos electrón atrayentes, Cl, CN, COCH<sub>3</sub>, (entradas 5-7, Tabla 4.8). Como se puede observar en la Tabla 4.8 cuando la reacción se lleva a cabo con derivados de anilina con grupos electrón donantes como, CH<sub>3</sub> y OCH<sub>3</sub> (entradas 3-4), se obtienen excelentes rendimientos a la amina correspondiente (98-99 %) en un corto periodo de tiempo (1 h). Cuando se emplea *o*-metilamina (entrada 2) se obtiene un rendimiento moderado (76 %) debido a efectos estéricos, lo cual está claramente ilustrado por la diferencia de reactividad entre los isómeros *orto* y *para* de la metilamina (entradas 2 y 3, Tabla 4.8). Además, anilinas con grupos electrón atrayentes dan lugar de forma análoga a las correspondientes aminas secundarias con buenos rendimientos, comprendidos entre el 86 y 96 % (entradas 5-7, Tabla 4.8), pero se requieren tiempos

de reacción más largos (3 h). Cabe señalar que, en el caso de la 4-clo-roanilina, no se observó la presencia de productos de deshalogenación, así como tampoco se observó la reducción de aquellos sustituyentes suscepti-bles de ser hidrogenados como, el grupo ciano o acetilo (entradas 6 y 7).

Es interesante resaltar que estos rendimientos son considerablemente su-periores a los descritos por Xu y col. [13] utilizando  $\text{Ru}(\text{DMP})_2\text{Cl}_2$  en medio homogéneo y bajo una presión de 11 bares de hidrógeno. Los autores indi-can que cuando se utiliza 4-acetilnilina se obtiene un rendimiento a la amina secundaria del 66 %, mientras que la aminación reductiva no tiene lugar empleando 4-cianoanilina, probablemente debido a su interacción con el ligando presente en el catalizador homogéneo.

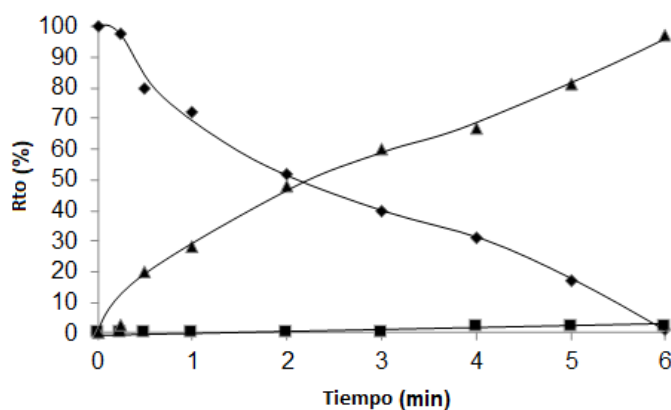
Además, utilizando aminas alifáticas como octilamina y 2-feniletilamina (en-tradas 8 y 9, Tabla 4.8) se obtuvieron excelentes resultados, en cuanto a ren-dimientos y selectividades a la amina secundaria deseada. Finalmente, se llevó a cabo la aminación reductiva de HMF con amoniaco (entrada 10, Tabla 4.8), dando lugar a un excelente rendimiento y selectividad a la amina pri-maria ((5-aminometil-furan-2-il)-metanol), aunque para ello, fueron necesá-rios 14 bares de  $\text{H}_2$ . El único subproducto observado en dicha reacción fue la amina secundaria, difurfurilamina, mientras que no se observó la formación de la amina terciaria.

#### 4.2.4 Reacción de aminación reductiva en cascada a partir de nitroderi-vados



**Esquema 4.5.** Reacción de aminación reductiva en cascada utilizando nitro-compuestos.

Por último, se estudió la posibilidad de obtener derivados de furfuril aminas utilizando nitrocompuestos en lugar de aminas mediante un procedimiento en cascada (Esquema 4.5). Para ello, se hizo reaccionar nitrobenceno y HMF, utilizando hidrógeno (a 3 bares de presión) a la temperatura de 100 °C, en presencia de 1 % Pd/C como catalizador (Figura 4.17). Bajo dichas condiciones, no se observó reducción del 5-Hidroximetilfurfural, si no la formación de la amina **2** con una selectividad total y una conversión del 100 % tras 6 h de reacción.



**Figura 4.17.** Aminación reductiva de HMF con nitrobenceno mediante un proceso en cascada utilizando como catalizador 1 % Pd/C: (■) Imina (**3**), (◆) nitrobenceno y (▲) amina (**4**)

Como se puede observar en la Figura 4.17, la imina intermedia se detectó en forma de trazas en el medio de reacción, indicando que, la reducción del nitrobenceno debe ser la etapa limitante de la reacción. De hecho, se llevó a cabo un experimento adicional en el cual, se estudió la hidrogenación de nitrobenceno utilizando 1 % Pd/C como catalizador, lo cual mostró una velocidad inicial de reacción de  $0.8 \text{ mmol h}^{-1}$ , que es cuatro veces inferior a la velocidad de hidrogenación de la imina intermedia ( $3.2 \text{ mmol h}^{-1}$ ).

### 4.3 Conclusiones

Se puede concluir que en presencia de nanopartículas de Pd soportadas sobre carbón activo se puede llevar a cabo la aminación reductiva de HMF con aminas para obtener 5-(hidroximetil)-2-furfuril aminas N-sustituidas con excelente actividad y total selectividad.

Cuando la reacción se llevó a cabo en presencia de nanopartículas de paladio soportadas sobre alúmina ( $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), se obtuvo una menor selectividad debido a la reducción del anillo furánico, particularmente en la aminación reductiva de furfural. Este comportamiento se atribuye a la presencia de Pd (111) en el catalizador de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  que favorece la interacción entre el catalizador y el anillo furánico, haciéndola susceptible a su hidrogenación.

En el caso de las muestras de Pd/C donde sólo se detectaron centros de paladio insaturados debido a la deposición de especie carbonaceas en las terrazas del metal, estas fueron totalmente selectivas a la amina deseada.

El estudio de la influencia del tamaño del cristal de las muestras de Pd/C en la actividad catalítica, mostró que la actividad intrínseca de los centros insaturados de paladio era similar en todos los casos independientemente del tamaño del cristal, indicando que las diferencias de actividad observadas se deben a la cantidad de centros activos accesibles en cada muestra.

El catalizador de Pd/C óptimo, con una carga metálica del 1 % en peso y tamaño de cristal alrededor de 2.7 nm resultó ser estable y reusable en la reacción de aminación reductiva de HMF con diferentes aminas y amoníaco, así como, en la reacción en cascada utilizando nitrobenzeno, para obtener diferentes 5-(hidroximetil)-2-furfuril aminas N-sustituidas con excelentes rendimientos y selectividades.

## 4.4 Sección experimental

### 4.4.1 Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad analítica, adquiridos de Sigma Aldrich o ABCR y se utilizaron sin purificación, a menos que se especifique lo contrario.

### 4.4.2 Procedimiento general de la reacción de aminación reductiva

Los experimentos catalíticos se realizaron en un reactor de vidrio reforzado de 2 mL de capacidad y presión de H<sub>2</sub>. A una disolución de HMF (1 mmol), amina (1 mmol), dodecano como patrón interno (0.2 mmol) y 1 mL de trifluorotolueno (TFT) se le añadió el catalizador de Pd (0.5 % mol). Después de sellar el reactor, el aire se eliminó mediante dos purgas consecutivas con 5 bares de N<sub>2</sub>. A continuación, la mezcla de sustratos y catalizador se mantuvo bajo agitación magnética, se calentó a la temperatura deseada, y se presurizó con 3 bares de H<sub>2</sub> (t = 0 de la reacción). Para evitar el control por difusión externa, la reacción se llevó a cabo a diferentes velocidades de agitación (600, 1000 y 1400 rpm). Se encontró que al utilizar velocidades de agitación entre 1000 y 1400 rpm, la velocidad inicial de reacción no se modificaba. Por ello, todos los experimentos se llevaron a cabo a 1000 rpm.

Durante el experimento, la presión se mantuvo constante, y se tomaron alícuotas del reactor (aproximadamente de 20 µL) a diferentes tiempos de reacción. Los productos se analizaron en un cromatógrafo de gases (Agilent GC-7980A) equipado con una columna capilar HP-5 (30 m × 0,25 µm × 0,25 mm) y un detector FID. La identificación de los productos se realizó utilizando un espectrómetro GC-MS.

### 4.4.3 Aminación reductiva de HMF con amoníaco

La aminación reductiva de HMF con amoníaco se realizó en un reactor de acero inoxidable de alta presión de 12.5 mL de capacidad. En un reactor que contenía HMF (0,5 mmol), 5 mL de una disolución de  $\text{NH}_3$  en metanol (2,0 M, Aldrich) (10 mmol  $\text{NH}_3$ ) y 1 % Pd/C (25 mg, S/C = 212), se purgó en primer lugar con  $\text{N}_2$  seguido de  $\text{H}_2$  y finalmente, se presurizó a 14 bar de  $\text{H}_2$ . La mezcla se mantuvo bajo agitación magnética controlada a 1000 rpm y temperatura de 110 °C.

### 4.4.4 Preparación y caracterización de los catalizadores

Los catalizadores de Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Pd/C se prepararon con diferentes cargas metálicas mediante impregnación del soporte con la cantidad apropiada de una solución de Pd(acac)<sub>2</sub> disuelto en tolueno anhidro. El catalizador se secó a 120 °C y luego se redujo con una corriente de  $\text{H}_2$  a 250 °C durante 3 h.

El catalizador 1 % Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  empleado fue adquirido de Sigma Aldrich.

La cantidad de paladio en los catalizadores se determinó mediante análisis ICP-AES. El tamaño del cristal del metal se determinó mediante espectroscopia electrónica de transmisión (TEM) utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEM 1010 operado a 100 kV.

Los espectros de IR se registraron con un espectrómetro Nexus 8700 FTIR utilizando un detector DTGS y adquiriendo una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Se conectó una celda de IR que permite tratamientos *in situ* de presión y temperaturas controladas, a un sistema de vacío con una instalación de dosificación de gas. Para el estudio de adsorción/desorción de imina, los catalizadores ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 1% Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se impregnaron *ex situ* con la correspondiente imina en una disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente durante 4 h. Después de la impregnación, las muestras se secaron a vacío y se prensa-

ron en pastillas para realizar los correspondientes estudios de IR. Los espectros IR se adquirieron bajo vacío dinámico a  $10^{-5}$  mbar y a temperaturas de desorción de 50 y 150 °C.

Para los estudios de IR-CO, la muestra se activó *in situ* en un flujo de H<sub>2</sub> (10 mL/min) y 250 °C durante 2 h, seguido de una etapa de evacuación a 300 °C durante 40 min y enfriamiento a 25 °C. El CO se dosificó desde 0,1 mbar a 9 mbar a la temperatura de 25 °C. Los espectros se adquirieron en cada dosificación.

Los estudios DRIFTS de adsorción de CO se realizaron con un espectrómetro Bruker Vertex 70 utilizando un detector MCT y se adquirieron con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Se ha utilizado una célula de reacción de alta temperatura comercial Praying Mantis de productos Harrick Scientific. Los catalizadores ( $\approx$ 10 mg) se redujeron *in situ* con un flujo de H<sub>2</sub> (10 mL/min) a 200 °C durante 1 h, seguido de una etapa de enfriamiento en un flujo de helio (10 mL/min) a 25 °C. A esta temperatura, el gas se sustituyó por una mezcla de CO/He al 4 % (flujo de 10 ml/min) y los espectros de IR se adquirieron después de pasar el flujo de gas durante aproximadamente 30 min.



## 4.5 Bibliografía

1. Diego, V.J., *Valoración De Moléculas Plataforma Derivadas De Biomasa Mediante Aminación Reductiva Utilizando Nanopartículas Metálicas Como Catalizadores Heterogéneos*. <http://hdl.handle.net/10251/90466>, 2017.
2. Feriani, A., Gaviraghi, G., Toson, G., Mor, M., Barbieri, A., Grana, E., Boselli, C., Guarneri, M., Simoni, D., and Manfredini, S., *Cholinergic Agents Structurally Related to Furtrethonium. 2. Synthesis and Antimuscarinic Activity of a Series of N-[5-[(1'-Substituted-acetoxy)methyl]-2-furfuryl]dialkylamines*. *Journal of Medicinal Chemistry*, 1994. **37**(25): p. 4278-4287.
3. Plitta, B., Adamska, E., Giel-Pietraszuk, M., Fedoruk-Wyszomirska, A., Naskręt-Barciszewska, M., Markiewicz, W.T., and Barciszewski, J., *New cytosine derivatives as inhibitors of DNA methylation*. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2012. **55**: p. 243-254.
4. Lowe, J.A., III; Sakya, S. M.; Sanner, M. A.; Coe, J. W.; McHardy, S, *Furst Preparation of heteroaryl amides as type I glycine transport inhibitors*. WO 2008065500, 2008.
5. Galletti, P., Montecavalli, A., Moretti, F., Pasteris, A., Samorì, C., and Tagliavini, E., *Furan containing ammonium salts from furfural: synthesis and properties evaluation*. *New Journal of Chemistry*, 2009. **33**(9): p. 1859-1868.
6. Heydari, A., Khaksar, S., Akbari, J., Esfandyari, M., Pourayoubi, M., and Tajbakhsh, M., *Direct reductive amination and selective 1,2-reduction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes and ketones by NaBH<sub>4</sub> using H3PW12O40 as catalyst*. *Tetrahedron Letters*, 2007. **48**(7): p. 1135-1138.
7. Grenga, P.N., Sumbler, B.L., Beland, F., and Priefer, R., *Reductive amination agents: comparison of Na(CN)BH<sub>3</sub> and Si-CBH*. *Tetrahedron Letters*, 2009. **50**(48): p. 6658-6660.

8. Abdel-Magid, A.F. and Mehrman, S.J., *A Review on the Use of Sodium Triacetoxyborohydride in the Reductive Amination of Ketones and Aldehydes*. Organic Process Research & Development, 2006. **10**(5): p. 971-1031.
9. Stemmler, T., Surkus, A.-E., Pohl, M.-M., Junge, K., and Beller, M., *Iron-Catalyzed Synthesis of Secondary Amines: On the Way to Green Reductive Aminations*. ChemSusChem, 2014. **7**(11): p. 3012-3016.
10. Pisiewicz, S., Stemmler, T., Surkus, A.-E., Junge, K., and Beller, M., *Synthesis of Amines by Reductive Amination of Aldehydes and Ketones using Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NGr@C Catalyst*. ChemCatChem, 2015. **7**(1): p. 62-64.
11. Nasrollahzadeh, M., *Green synthesis and catalytic properties of palladium nanoparticles for the direct reductive amination of aldehydes and hydrogenation of unsaturated ketones*. New Journal of Chemistry, 2014. **38**(11): p. 5544-5550.
12. Vidal, J.D., Climent, M.J., Concepcion, P., Corma, A., Iborra, S., and Sabater, M.J., *Chemicals from Biomass: Chemoselective Reductive Amination of Ethyl Levulinate with Amines*. ACS Catalysis, 2015. **5**(10): p. 5812-5821.
13. Xu, Z., Yan, P., Xu, W., Jia, S., Xia, Z., Chung, B., and Zhang, Z.C., *Direct reductive amination of 5-hydroxymethylfurfural with primary/secondary amines via Ru-complex catalyzed hydrogenation*. RSC Advances, 2014. **4**(103): p. 59083-59087.
14. Touchy, A.S., Hakim Siddiki, S.M.A., Kon, K., and Shimizu, K.-i., *Heterogeneous Pt Catalysts for Reductive Amination of Levulinic Acid to Pyrrolidones*. ACS Catalysis, 2014. **4**(9): p. 3045-3050.
15. Zhu, D.Z., J.; Qu, S.; Duan, W.; Wang, G.; Tan, C.; He, P.; Ji, F.; Sun, C.; Yao, X., *Benzoheterocyclic compounds as DNA and RNA replication inhibitors and their preparation, pharmaceutical compositions and*

- use in the treatment of HBV and HCV infections*. WO 2011127833, 2011.
16. Cukalovic, A. and Stevens, C.V., *Production of biobased HMF derivatives by reductive amination*. *Green Chemistry*, 2010. **12**(7): p. 1201-1206.
  17. Villard, R., Robert, F., Blank, I., Bernardinelli, G., Soldo, T., and Hofmann, T., *Racemic and Enantiopure Synthesis and Physicochemical Characterization of the Novel Taste Enhancer N-(1-Carboxyethyl)-6-(hydroxymethyl)pyridinium-3-ol Inner Salt*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003. **51**(14): p. 4040-4045.
  18. Kirchhecker, S., Tröger-Müller, S., Bake, S., Antonietti, M., Taubert, A., and Esposito, D., *Renewable pyridinium ionic liquids from the continuous hydrothermal decarboxylation of furfural-amino acid derived pyridinium zwitterions*. *Green Chemistry*, 2015. **17**(8): p. 4151-4156.
  19. Zhu, M.-M., Tao, L., Zhang, Q., Dong, J., Liu, Y.-M., He, H.-Y., and Cao, Y., *Versatile CO-assisted direct reductive amination of 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a supported gold catalyst*. *Green Chemistry*, 2017. **19**(16): p. 3880-3887.
  20. Ruiz-Castillo, P. and Buchwald, S.L., *Applications of Palladium-Catalyzed C–N Cross-Coupling Reactions*. *Chemical Reviews*, 2016. **116**(19): p. 12564-12649.
  21. Cisneros, L., Serna, P., and Corma, A., *Selective Reductive Coupling of Nitro Compounds with Aldehydes to Nitrones in H<sub>2</sub> Using Carbon-Supported and -Decorated Platinum Nanoparticles*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014. **53**(35): p. 9306-9310.
  22. Cisneros, L., Serna, P., and Corma, A., *Selective reductive coupling of nitro aliphatic compounds with aldehydes in hydrogen using gold catalyst*. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016. **37**(10): p. 1756-1763.



## **Capítulo 5**

# **Síntesis quimioselectiva de surfactantes y biolubricantes derivados del ácido levulínico y cetonas mediante eterificación reductiva**

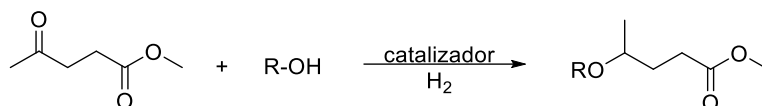


## 5.1 Introducción

Entre las doce moléculas plataforma elegidas por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE US), el ácido levulínico o ácido 4-oxopentanoico ha sido clasificado como una de las moléculas plataforma más prometedoras para su transformación en compuestos con múltiples aplicaciones [1]. El ácido levulínico (AL) puede obtenerse a partir de la biomasa lignocelulósica que no compite con la alimentación, mediante la hidrólisis de la fracción de celulosa en glucosa que se deshidrata en medio ácido en 5-hidroxi-metilfurfural el cual posteriormente se hidroliza en los ácidos levulínico y fórmico. En los últimos años se han publicado importantes avances en la producción de ácido levulínico [2-6]. Numerosas industrias como Av Biofine International lo obtienen a partir de la biomasa. La demanda mundial del AL fue de  $2.6 \cdot 10^3$  Tm/a en 2017 y se estima que en el año 2020 alcance un valor de  $3.8 \cdot 10^3$  Tm/a.

El AL posee una gran versatilidad química debido a la presencia en su estructura química de un grupo cetona y ácido carboxilo. Una de las reacciones más estudiadas para valorizar el AL ha sido su reducción para obtener  $\gamma$ -valerolactona, que posee unas propiedades excelentes para ser empleada como biolubricante y disolvente [7].

Siguiendo con nuestro objetivo de desarrollar procesos sostenibles para obtener productos de alto valor añadido derivados de la biomasa utilizando la catálisis heterogénea [8, 9], en este estudio se propone la valorización del levulinato de metilo (LM) mediante su conversión en 4-alcoxipentanoatos de metilo mediante un proceso de eterificación reductiva con alcoholes grasos (Esquema 5.1).



**Esquema 5.1.** Eterificación reductiva de levulinato de metilo con alcoholes alifáticos.

Estos compuestos presentan aplicaciones potenciales como disolventes, aditivos para combustibles y particularmente cuando está involucrado en la eterificación reductiva un alcohol graso, se pueden obtener ésteres metílicos (análogos a los esteres metílicos de los ácidos grasos) que pueden ser utilizados como intermedios para la obtención de surfactantes aniónicos o no iónicos a través de reacciones de saponificación o transesterificación (con glicerina, azúcares, polietilenglicol, etc.) respectivamente.

Actualmente, los surfactantes se consideran una de las familias químicas más importantes debido a sus múltiples aplicaciones y se encuentran en alimentos preparados, productos farmacéuticos, detergentes, productos agroquímicos, petroquímicos, textiles, etc. Anualmente se generan grandes volúmenes en el mercado global y se estima un crecimiento anual del 3-4 %. Excepto los jabones, los surfactantes se han producido convencionalmente a partir de productos petroquímicos o de aceites vegetales (productos oleoquímicos), siendo los procedentes de la industria petroquímica los más predominantes. Sin embargo, en la última década, se ha producido un creciente interés en la producción de surfactantes a partir de productos renovables derivados de la biomasa tales como el HMF, carbohidratos, ácidos orgánicos o aminoácidos [10-12].

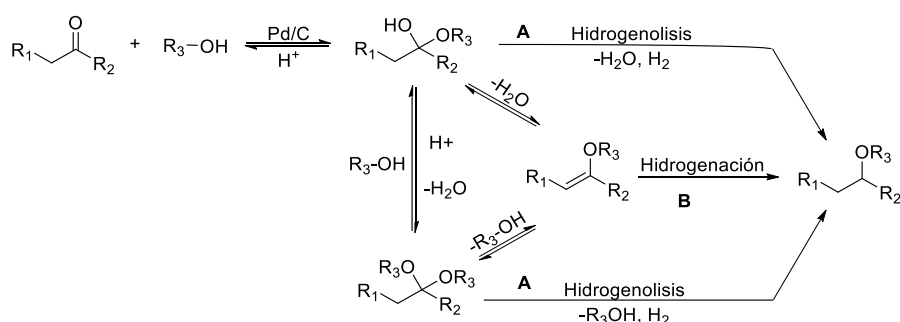
La eterificación de compuestos orgánicos oxigenados es una transformación orgánica importante tanto en la Industria Farmacéutica como en la Industria Química. La síntesis de éteres asimétricos se lleva a cabo usualmente mediante la reacción de Williamson a pesar de que requiere el uso de bases



fuertes y de que se generan cantidades estequiométricas de sales como sub-productos. La formación de éteres mediante la eterificación directa con alcoholes o alquenos utilizando catalizadores ácidos también ha sido ampliamente utilizado. Sin embargo, mediante estos métodos, en muchos casos, se obtiene una selectividad limitada al correspondiente éter.

Un método alternativo para sintetizar éteres es mediante la eterificación reductiva de compuestos carbonílicos con alcoholes utilizando metales soportados como catalizadores heterogéneos e hidrógeno como agente reductor. Se han descrito catalizadores basados en metales soportados, tales como, platino [13], paladio [14-16] o rodio [17]. En este proceso se ha sugerido que los intermedios de la reacción son los correspondientes acetales, hemiacetales y/o éteres de enol, compuestos que requieren la presencia de catalizadores ácidos para su formación (Esquema 5.2), por lo que, en muchos casos se requiere de un co-catalizador ácido adicional para llevar a cabo la eterificación reductiva.

De acuerdo con el Esquema 5.2, la eterificación reductiva podría transcurrir a través de dos posibles rutas. La ruta A, donde el éter se forma por hidrogenólisis directa del hemiacetal o acetal y la ruta B donde tanto el hemiacetal como el acetal serían los precursores del éter de enol, cuya hidrogenación originaría el éter.



**Esquema 5.2.** Mecanismo propuesto para la eterificación reductiva de compuestos carbonílicos con alcoholes.

El catalizador más empleado hasta el momento para llevar a cabo la eterificación reductiva de aldehídos y cetonas con alcoholes primarios es el paladio soportado sobre carbón, aunque las principales desventajas de este proceso son la necesidad de emplear altas presiones de hidrógeno (40 bares) [14] así como el uso de un ácido como co-catalizador [15, 16, 18].

En la bibliografía, el único precedente de eterificación reductiva de ácido levulínico (AL) con alcoholes primarios para dar lugar a alquil 4-alcoxipentanoatos ha sido descrita por Tulchinsky y col. [19] utilizando 5 % Pd/C como catalizador. El proceso involucra la esterificación autocatalizada del ácido levulínico con alcoholes (metanol, etanol, butanol y heptanol) seguido de la eterificación reductiva del éster formado con el alcohol primario. Este tipo de compuestos encuentran aplicaciones como disolventes con baja emisión de volátiles debido a su alto punto de ebullición. Las reacciones se llevan a cabo utilizando un exceso de alcohol (relación molar alcohol/AL = 20), a temperaturas de 200-220 °C, empleando presiones de hidrógeno entre 7-49 bares y tiempos de reacción de 18-24 h para obtener los productos deseados, alquil 4-alcoxipentanoatos, con rendimientos comprendidos entre 54-77 %. Este procedimiento presenta grandes desventajas como son las altas temperaturas y presiones de hidrógeno necesarias, así como los largos tiempos de reacción necesarios para obtener los compuestos de interés con rendimientos moderados.

Aunque se ha postulado que se requieren altas presiones de hidrógeno para obtener buenos resultados en la eterificación reductiva de aldehídos y cetonas con alcoholes primarios [14, 20], Fuji y col. [21] han propuesto un protocolo alternativo, utilizando como catalizador Pd/C bajo condiciones suaves de reacción y en ausencia tanto de disolvente como de co-catalizador ácido. En este proceso, la reacción se lleva a cabo bajo burbujeo constante de hidrógeno a presión atmosférica, eliminando el agua formada durante el proceso de reacción. Este método, estudiado solo para compuestos carbonílicos monofuncionales y alcoholes de bajo peso molecular, requiere de un exceso

del compuesto carbonílico, y largos tiempos de reacción (24 h). Sin embargo, las suaves condiciones de reacción requeridas y la posibilidad de recircular el hidrógeno para reutilizarlo, lo convierten en un proceso muy atractivo desde el punto de vista de la Química Verde para valorizar un compuesto bifuncional como el levulinato de metilo. Por ello, adoptamos este protocolo para la producción 4-alcoxipentanoatos de metilo como precursores de surfactantes mediante la eterificación reductiva de LM con alcoholes grasos. En este capítulo se mostrará como este tipo de compuestos se han obtenido con éxito utilizando un catalizador basado en nanopartículas de Pd soportadas sobre carbón activo. Además, el catalizador también se ha aplicado con excelentes resultados a la eterificación reductiva de diferentes cetonas con alcoholes grasos para producir biolubricantes [18].

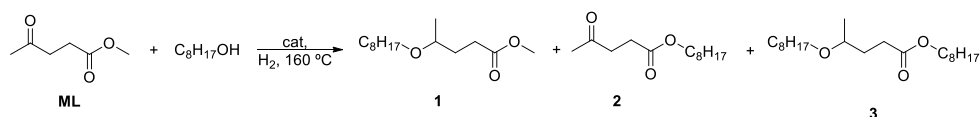
## 5.2 Resultados y discusión

De acuerdo con los objetivos de esta Tesis, en este estudio se seleccionó la eterificación reductiva de levulinato de metilo (LM) con octanol como reacción modelo. En una primera aproximación las reacciones se llevaron a cabo bajo un burbujeo continuo de hidrógeno a presión atmosférica y una relación molar LM/octanol = 2 en ausencia de disolvente, a 160 °C y en presencia de diferentes catalizadores metálicos. Considerando el mecanismo de reacción propuesto por Fuji y col. (Esquema 5.2), la eterificación reductiva de compuestos carbonílicos puede ocurrir vía hidrogenolisis de los intermedios hemiacetal/acetal (ruta A) o mediante hidrogenación del éter de enol (ruta B). Por ello, en principio, se requiere un catalizador bifuncional que posea centros ácidos (para promover la formación de los intermedios) y centros metálicos (para promover la hidrogenación y/o hidrogenolisis de los intermedios). Sin embargo, hemos de considerar que el LM es una molécula bifuncional que contiene un grupo cetona, y un grupo éster. El grupo éster, en presencia de un alcohol primario y un catalizador ácido, puede dar lugar a una reacción de transesterificación, mientras que, el grupo cetona bajo una atmósfera reductora puede reducirse dando lugar a 4-hidroximetilpentanoato el cual además, puede ciclar para dar la  $\gamma$ -valerolactona, disminuyendo así considerablemente la selectividad al producto deseado.

Por ello, es necesario controlar las propiedades catalíticas de ambos centros, ácido y metálico, con el fin de diseñar un catalizador activo y selectivo en la reacción de eterificación reductiva de levulinato de metilo con alcoholes primarios.

Para diseñar un catalizador bifuncional con centros ácido-metálico adecuado, en primer lugar, se prepararon una serie de catalizadores, con una carga metálica del 5 % en peso, basados en nanopartículas de paladio sobre soportes con acidez débil como por ejemplo el dióxido de titanio (5 %

Pd/TiO<sub>2</sub>). Seleccionamos paladio como metal reductor debido a la baja actividad que presenta en la reducción de compuestos carbonílicos. Como se puede observar en los resultados de la Tabla 5.1, el catalizador 5 % Pd/TiO<sub>2</sub> da lugar a una alta conversión del alcohol, pero a una baja selectividad (7 %) al compuesto deseado, 4-octiloxilevulinato de metilo **1** (Esquema 5.3), mientras que el cetoéster **2**, proveniente de la transesterificación con el ML con octanol fue el producto mayoritario.



**Esquema 5.3.** Eterificación reductiva de levulinato de metilo con octanol

Estos resultados indican que los centros ácidos del soporte son capaces de promover más rápidamente la reacción de transesterificación, que los centros metálicos la hidrogenación para obtener el correspondiente éter.

**Tabla 5.1.** Resultados de la eterificación reductiva de levulinato de metilo con 1-octanol utilizando diferentes catalizadores de Pd soportado.

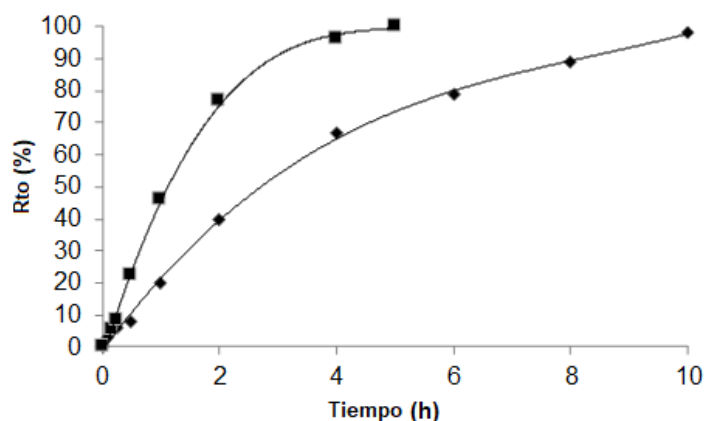
Ent	Catalizador	Conv (%)	Rto 1(%)	Rto 3(%)	Rto 2 (%)	Sel. 1 (%)
1	5 % Pd/TiO <sub>2</sub>	91	7	-	84	8
2	5 % Pd/CeO <sub>2</sub>	12	-	-	12	0
3	5 % Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	4	-	8	33
5	5 % Pd/C	80 (100) <sup>c</sup>	79 (98) <sup>c</sup>	1(2) <sup>c</sup>	-	99(98) <sup>c</sup>
6	5 % Pd/C <sup>b</sup>	100	98	2	-	98

[a] Condiciones de reacción: ML(2mmol),1-octanol (1mmol), Flujo de H<sub>2</sub> = 3.5 mL/min a presión atmosférica, relación molar 1-octanol/Pd=200, 160°C, 6 h. [b] usando ML(1 mmol), 1-octanol (2 mmol) 5h, relación molar ML/Pd = 200. [c] 10 h de reacción

La reacción también se llevó a cabo utilizando Pd sobre diferentes soportes con distinto carácter ácido-base como el óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>) y óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Los resultados obtenidos en este caso mostraron conversiones muy bajas, y al igual que ocurría anteriormente, el producto mayoritario fue el producto transesterificado **2** (entradas 2 y 3, Tabla 5.1).

Estos resultados indican que la selección de un soporte con una acidez más débil, capaz de promover la formación de los intermedios éter de enol y/o acetales pero no la reacción de transesterificación resultaría un soporte más adecuado para llevar a cabo la reacción de eterificación reductiva. Los soportes carbonáceos, en general, poseen una acidez muy débil asociada a la presencia de funciones ácidas oxigenadas en la superficie tales como grupos carboxílicos y/o fenólicos. Por ello, se preparó un catalizador con una carga metálica del 5 % de paladio sobre carbón activo.

Cuando la eterificación reductiva de ML con octanol se llevó a cabo en presencia de este catalizador (5 % Pd/C) se observó que era muy activo y selectivo al éter **1** (entrada 5, Tabla 5.1), obteniéndose una conversión del 100 % con una selectividad del 98 % en 10 h de reacción. Además, la velocidad de la reacción se pudo mejorar utilizando una relación molar LM/1-octanol = 0.5 (entrada 6, Tabla 5.1) y (Figura 5.1) por lo que se decidió seguir el estudio utilizando dicha relación molar.



**Figura 5.1.** Resultados de la eterificación reductiva de levulinato de metilo con octanol en presencia de 5 % Pd/C: (■) 1:2 ML:1-octanol y (◆) 2:1 ML:1-octanol.

Con respecto a la naturaleza de los intermedios de la reacción, durante el transcurso de la reacción no se detectó la presencia del acetal y/o éter de enol lo que contrasta con los resultados generalmente encontrados en el caso de la eterificación reductiva de aldehídos y cetonas donde este tipo de intermedios sí que son detectados [18].

Por ello para comprobar si los acetales podrían ser los productos intermedios se llevó a cabo la reacción entre el levulinato de metilo y el octanol en las mismas condiciones de reacción utilizando 5 % Pd/C, pero empleando nitrógeno en lugar de hidrógeno. Después de 4 h de reacción únicamente se observó una conversión del levulinato de metilo del 13 %, siendo el cetoéster transesterificado, levulinato de octilo **2**, el único producto detectado en el medio de reacción.

Además, adicionalmente se realizó un experimento en el cual se llevó a cabo la reacción en ausencia de catalizador e hidrógeno. Tras 4 h de reacción se obtuvo un rendimiento al producto transesterificado **2** del 11 %. Por lo tanto, estos resultados indicaban que el soporte no es lo suficientemente ácido para catalizar la formación del acetal intermedio ni el proceso de transesterificación. Los resultados obtenidos y considerando la alta velocidad de reacción observada en la formación del éter **1** cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de hidrógeno (Tabla 5.1), parecen indicar que la reacción no ocurre a través del acetal intermedio sino a través de la formación del éter de enol. Sin embargo, no se puede descartar la formación de acetales intermedios, puesto que es conocida la capacidad del Pd para catalizar reacciones de acetalización bajo atmósfera de hidrógeno [21, 22].

### 5.2.1 Efecto del tamaño de las nanopartículas metálicas en la actividad catalítica

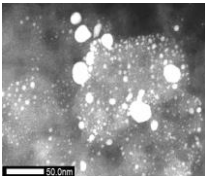
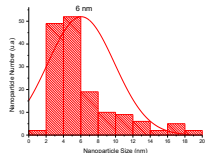
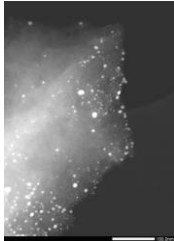
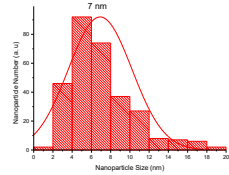
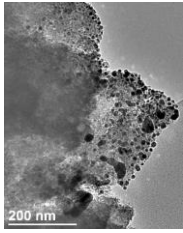
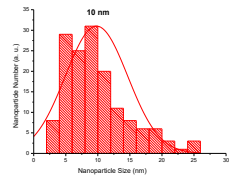
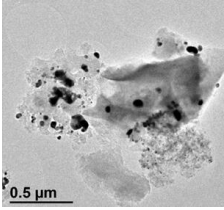
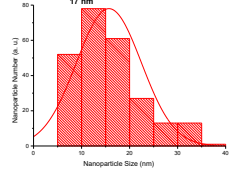
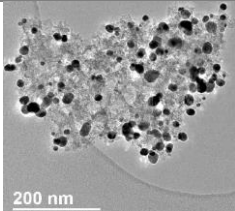
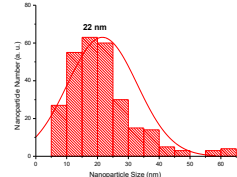
Como se ha comentado en el capítulo anterior, la modificación del tamaño de cristal del metal produce cambios en la relación relativa entre los átomos de paladio menos saturados (localizados en las esquinas de los cristales) y átomos de paladio más saturados, localizados en las caras del cristal. De forma que esta relación es más baja cuando mayor es el tamaño de cristal. Dado que las propiedades electrónicas de ambos tipos de átomos de paladio deben ser diferentes, si la hidrogenación del intermedio de reacción es un proceso sensible a la estructura del metal, la actividad catalítica (TOF *Turnover Frequency*), debería ser diferente para muestras de catalizador con diferente tamaño de cristal.

El único precedente del efecto del tamaño de cristal del Pd sobre la actividad catalítica fue descrito por Bethmont y col. [23] en la eterificación reductiva del octanal con butanol utilizando Pd/C y 40 bar de hidrógeno. Los autores encuentran que el mecanismo de la reacción transcurre a través de la formación del éter de enol seguida de hidrogenación, siendo la actividad de una muestra de catalizador reducida *in situ* con un tamaño de cristal medio de 18 nm superior a la obtenida con una muestra de catalizador reducida *ex situ* con un tamaño de cristal medio de 10 nm.

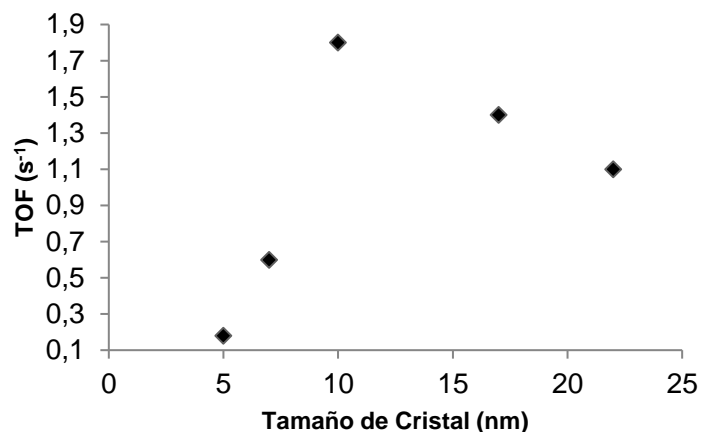
Con objeto de estudiar el efecto del tamaño de cristal en la eterificación reductiva de levulinato de metilo, se prepararon una serie de catalizadores basados en paladio sobre carbono (Pd/C) con distinto tamaño de cristal. Para ello se sintetizaron catalizadores de Pd/C con carga metálica de 0.5, 1.5, 2.5, 5 y 10 % (en peso) cuya distribución del tamaño de partícula, medidas por TEM, se puede observar en la Tabla 5.2.



**Tabla 5.2.** Información obtenida mediante imágenes de TEM de diferentes muestras de Pd/C.

Catalizador	Tamaño cristal (nM)	Imágenes TEM	Distribución tamaño cristal
0.5 % Pd/C	5		
1.5 % Pd/C	7		
2.5 % Pd/C	10		
5 % Pd/C	17		
10 % Pd/C	22		

En la Figura 5.2 se representa el valor del TOF (calculado como velocidad inicial de la reacción por mmol de paladio en la superficie del catalizador) frente al tamaño de cristal. Como puede observarse el valor del TOF inicialmente se incrementa a medida que aumenta el tamaño de partícula hasta alcanzar un máximo que corresponde con un tamaño promedio de cristal de 10 nm (carga metálica del 2.5 % en peso) y posteriormente el valor del TOF disminuye a medida que se incrementa aún más el tamaño de cristal.



**Figura 5.2.** Valores de TOF frente al tamaño de cristal de los catalizadores de Pd/C en la reacción de eterificación reductiva de LM con octanol.

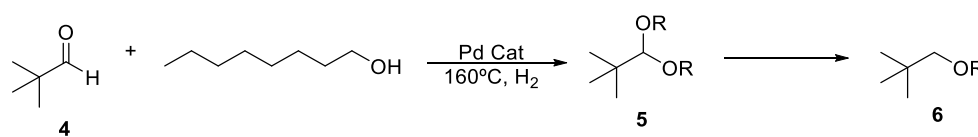
Estos resultados indican que la hidrogenación del intermedio es un proceso sensible a la estructura del catalizador y de acuerdo con lo descrito por Bethmont, el intermedio de la reacción sería el éter de enol. Así pues, la utilización del catalizador óptimo, en la reacción de eterificación reductiva de LM con n-octanol, con un tamaño de cristal de 10 nm permite alcanzar una conversión prácticamente total con una selectividad del 98 % al éter **1** en tan sólo 2 h de reacción (Tabla 5.3).

**Tabla 5.3.** Resultados de la eterificación reductiva de LM con octanol empleando catalizadores de Pd/C.

cat	Tamaño cristal (nm)	$r^0$	Tiempo (h)	Conv. LM (%)	Rto 1 (%)	Rto 3 (%)	Sel. 1 (%)	TOF <sup>b</sup> (s <sup>-1</sup> )
0.5% Pd/C	5	0.4	6	97	47	36	49	0.18
1.5% Pd/C	7	1.3	6	95	88	7	93	0.6
2.5% Pd/C	10	2	2	100	98	2	98	1.8
5% Pd/C	17	0.7	5	100	98	2	98	1.36
10% Pd/C	22	0.26	6	66	66	-	100	1.1

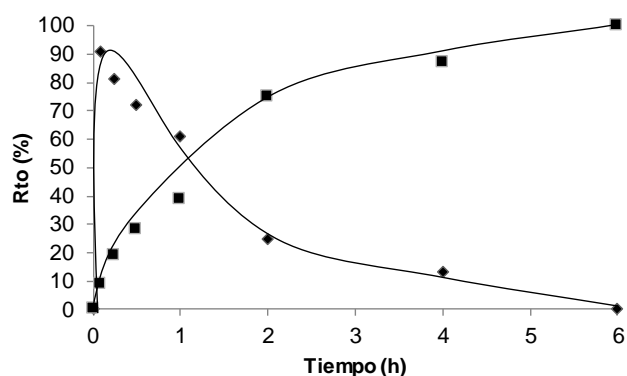
[a] Condiciones de reacción: 160°C, pivaldehído/octanol 1:2, ML/Pd=200;  $r^0$  [mol h<sup>-1</sup>] 10<sup>3</sup>. [b] velocidad inicial por mmol de paladio superficial (calculado mediante el dato obtenido por quimisorción de CO)

Con objeto de confirmar que la reacción transcurre a través de la hidrogenación del éter de enol se procedió a estudiar el efecto del tamaño de cristal sobre la actividad en un sustrato donde no es posible la formación del éter de enol. Para ello, se llevó a cabo la eterificación reductiva del pivaldehído (2,2-dimetilpropanal) con octanol (Esquema 5.4), utilizando catalizadores de paladio soportado sobre carbón con diferente tamaño de cristal, 5, 7, 10, 17 y 22 nm. En este caso, como el éter de enol intermedio no puede formarse el mecanismo de la reacción debe transcurrir a través de hidrogenolisis del hemiacetal/acetal intermedio **5** (Esquema 5.4).

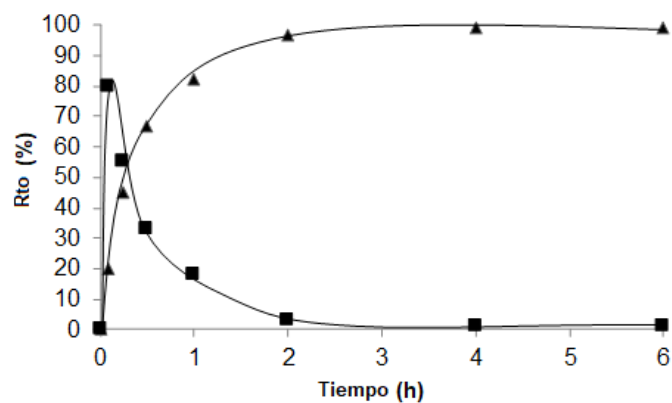


**Esquema 5.4.** Reacción de eterificación reductiva de pivaldehído con octanol.

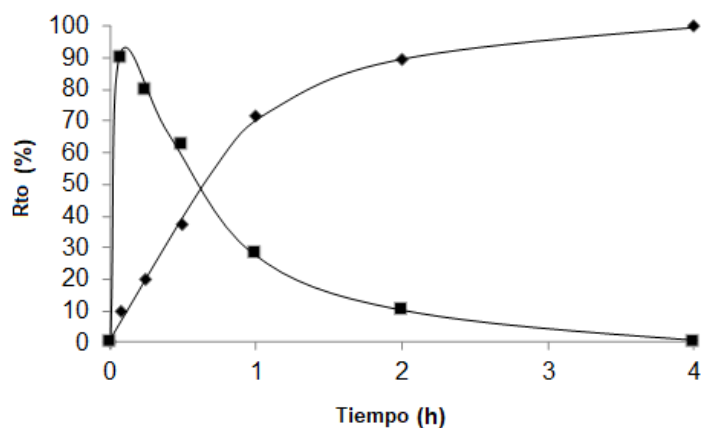
Como se puede observar en las Figuras 5.3-5.6 la eterificación reductiva del pivaldehído ocurre a través de la formación del acetal como intermedio. De hecho el acetal aparece como un producto primario e inestable mientras que el éter **6** aparece como un producto secundario y estable.



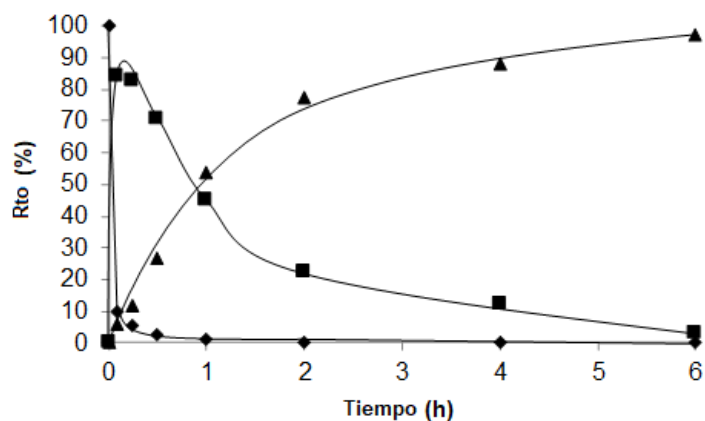
**Figura 5.3.** Eterificación reductiva de pivaldehído utilizando 0.5 % Pd/C: (■) acetal **5**, y (▲) producto **6**.



**Figura 5.4.** Eterificación reductiva de pivaldehído utilizando 1.5 % Pd/C: (■) acetal **5**, y (▲) producto **6**.

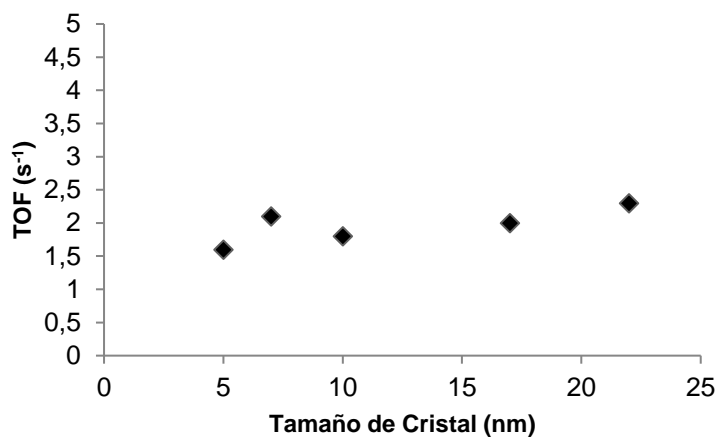


**Figura 5.5.** Eterificación reductiva de pivaldehído utilizando 2.5 % Pd/C: (■) acetal 5, y (▲) producto 6.



**Figura 5.6.** Eterificación reductiva de pivaldehído utilizando 5 % Pd/C: (■) acetal 5, y (▲) producto 6.

Cuando se determinó los valores de TOF para las diferentes muestras de Pd/C se obtuvieron valores muy similares independientemente del tamaño de cristal de cada catalizador (Figura 5.7).

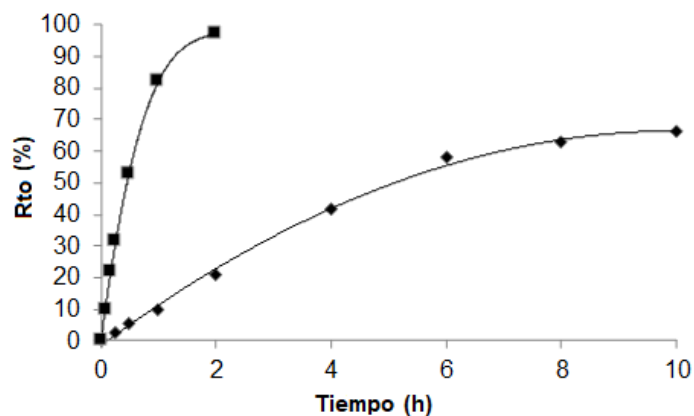


**Figura 5.7.** Valores de TOF obtenidos en la eterificación reductiva de pivaldehído con octanol empleando catalizadores de Pd/C con diferente tamaño de cristal.

Estos resultados indican que la hidrogenólisis del acetal no es un proceso sensible a la estructura, y por tanto, es más probable que la eterificación reductiva del levulinato de metilo con octanol ocurra vía hidrogenación del éter de enol, ya que como se comprobó anteriormente este proceso es sensible a la estructura del catalizador.

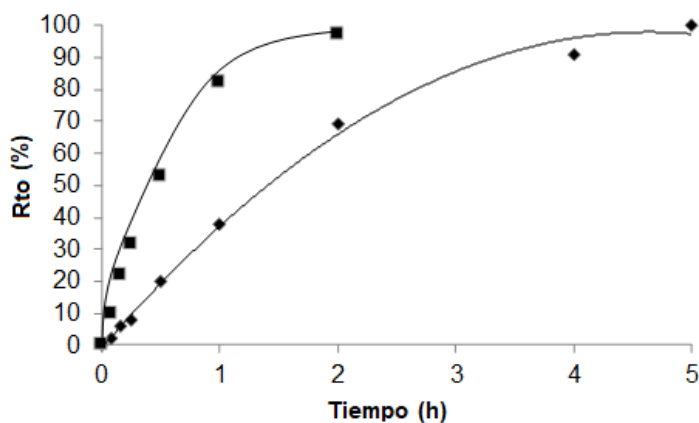
### 5.2.2 Optimización de las condiciones de reacción

Con el fin de optimizar las condiciones de la reacción de eterificación reductiva del LM se seleccionó el catalizador 2.5 % Pd/C y se varió la temperatura, y el flujo de hidrógeno. Como se puede observar en la Figura 5.8 cuando se disminuye la temperatura de 160 a 120 °C la conversión del LM desciende a un 65 % tras 6 h de reacción, aunque con una excelente selectividad al éter (96 %).



**Figura 5.8.** Reacción de eterificación reductiva de LM con octanol: (■) 160°C and (◆) 120°C.

Por otra parte, el incremento del flujo de hidrógeno de 3.5 mL/min a 4.5 mL/min no provocó ninguna mejora en cuanto a rendimiento y selectividad al éter, lo que indica que con un flujo de 3.5 mL/min se tiene una concentración adecuada y suficiente de hidrógeno en nuestras condiciones de reacción. Sin embargo un descenso en el flujo de hidrógeno (1.5 mL/min) sí ocasionó un considerable descenso en la velocidad de la reacción, aunque aún es posible obtener una conversión del 100 % con una total selectividad al éter deseado después de 5 h de reacción (Figura 5.9).



**Figura 5.9.** Reacción de eterificación reductiva de LM con octanol: (■) 3.5 mL/min H<sub>2</sub> y (◆) 1.5 mL/min H<sub>2</sub>.

### 5.2.3 Alcance de la reacción de eterificación reductiva

El alcance de la reacción se estudió utilizando diferentes alcoholes grasos con longitudes de cadena comprendidas entre 8 y 16 carbonos, empleando como catalizador 2.5 % Pd/C. Los resultados de la Tabla 5.4 muestran que los alquiloipentanoatos de metilo correspondientes se obtuvieron en todos los casos con excelentes resultados en cuanto a rendimiento y selectividad. Aunque, como se puede observar, el tamaño del alcohol influye en la velocidad inicial de la reacción. Así pues, se observa que la actividad catalítica disminuye conforme aumenta la cadena alcánica del alcohol siendo necesarios mayores tiempos de reacción para obtener una conversión total. Este comportamiento puede ser atribuido a la existencia de impedimentos estéricos durante el proceso de hidrogenación cuando la cadena alcánica del alcohol se incrementa. De hecho, esto se evidencia claramente cuando se utiliza un alcohol secundario de gran tamaño como el 2-decil-1-tetradecanol (entra 6, Tabla 5.4).



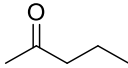
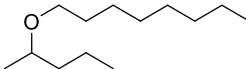

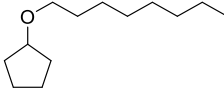
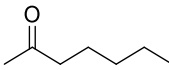
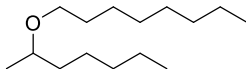
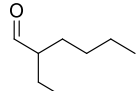
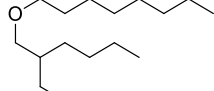
**Tabla 5.4.** Eterificación reductiva de LM con alcoholes grasos utilizando como catalizador 2.5 % Pd/C.

En-trada	R-OH	$r^{0[b]}$	t (h)	Conv. 1 (%)	Rto 3 (%)	Selec. 3 (%)
1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	2.0	2	100	98	98
2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	1.9	2	100	100	100
3	(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	1.8	2	100	100	100
4	(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> CH <sub>3</sub>	1.7	2	100	100	100
5	(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub>	0.9	3	100	100	100
6	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH[(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub> ]CH <sub>2</sub> OH	0.03	6	100	100	100

[a] Condiciones de reacción: alcohol/LM = 2, relación molar LM/Pd=200, a 160 °C flujo H<sub>2</sub> (3.5 mL/min)[b] [mol h<sup>-1</sup>]<sup>3</sup>

Por otra parte, recientemente. Jadhav y col. [18] han publicado la preparación de una serie de biolubricantes mediante eterificación reductiva de diferentes compuestos carbonílicos con alcoholes todos ellos provenientes de la biomasa cuyas propiedades lubricantes son superiores a los lubricantes convencionales procedentes del petróleo. Los autores encontraron que el sistema catalítico óptimo era 5 % Pd/C comercial y el ácido 4-etilbencenosulfónico soportado sobre sílice como co-catalizador. Llevando a cabo la eterificación a 10 bares de hidrógeno y a una temperatura de 120 °C, los autores obtenían los correspondientes éteres con rendimientos comprendidos entre el 50 y el 90 %. Por ello, y con objeto de estudiar la posibilidad de producir biolubricantes con nuestro sistema catalítico, la eterificación reductiva se extendió a cetonas (alifáticas y cíclicas) y aldehídos que pueden ser obtenidos a partir de la biomasa utilizando 2.5 % Pd/C como catalizador. Como se puede observar en la Tabla 5.5 en todos los casos se obtuvieron los éteres correspondientes con rendimientos y selectividades totales en tiempos cortos de reacción.

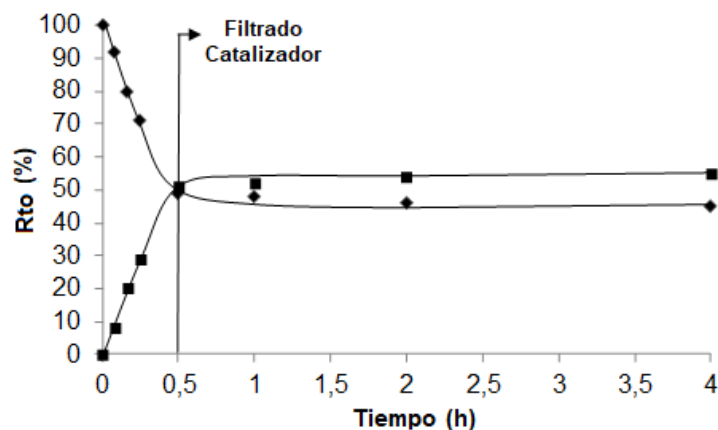
**Tabla 5.5.** Eterificación reductiva de compuestos carbonílicos derivados de la biomasa con alcoholes grasos empleando 2.5 % Pd/C como catalizador.

En- trada	Cetona	Producto	t (h)	Conv. (%)	Rto (%)	Selc. (%)
1			3	100	100	100
2			2	100	100	100
3			3	100	100	100
4			3	100	100	100

Condiciones de reacción: relación molar alcohol/compuesto carbonílico = 2, relación molar compuesto carbonílico /Pd=200, a 160 °C bajo un flujo de H<sub>2</sub> (3.5mL/min)

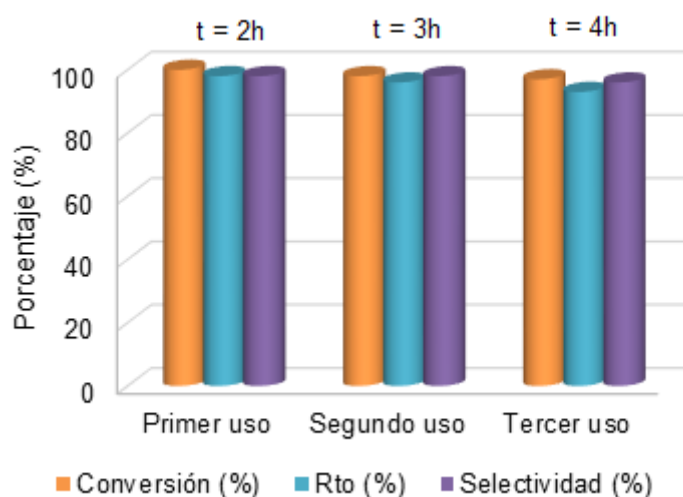
#### 5.2.4 Estabilidad y reusabilidad del catalizador Pd/C

Para comprobar la heterogeneidad del proceso, se llevó a cabo la eterificación reductiva de levulinato de metilo con octanol utilizando 2.5 % Pd/C y después de 30 minutos se detuvo la reacción, el catalizador se filtró en caliente y se continuó la reacción durante 5 h. No se observó un aumento en la conversión con el paso del tiempo, lo que indica que no ocurre un lixiviado del paladio a la fase líquida durante la reacción (Figura 5.10), indicando que la catálisis es plenamente heterogénea.



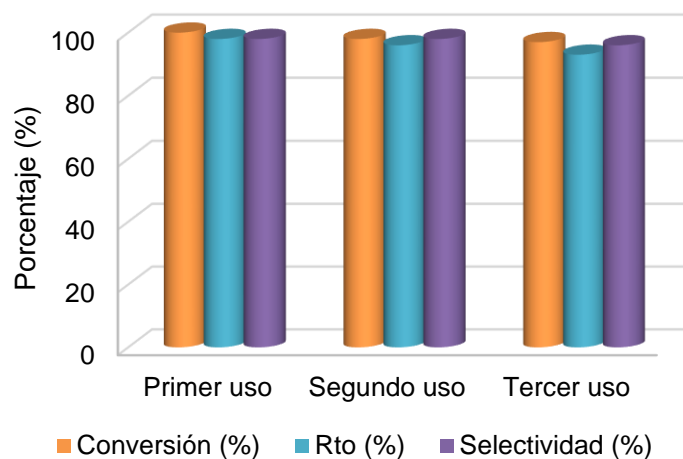
**Figura 5.10.** Prueba de lixiviado del catalizador 2.5 % Pd/C en la eterificación reductiva de LM con octanol.

Para estudiar la reusabilidad del catalizador (2.5 % Pd/C), al finalizar la reacción se filtró, se lavó con etanol y se llevó a cabo una extracción sólido-líquido con diclorometano mediante un sistema Soxhlet. A continuación, el catalizador se utilizó en un segundo y tercer ciclo catalítico. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.11, y como se puede comprobar, se obtuvieron buenos rendimientos y selectividades tras cada uso. Sin embargo, fue necesario prolongar el tiempo de reacción para alcanzar altos rendimientos (Figura 5.11).



**Figura 5.11:** Reúsos del catalizador 2.5 % Pd/C en la eterificación reductiva de LM con octanol.

Sin embargo, la actividad del catalizador pudo ser totalmente recuperada tras su reducción con una corriente de  $H_2$  a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h (Figura 5.12) lo que indica que la pérdida de actividad observada en la Figura 5.11 es debida a la formación de especies oxidadas de paladio sobre la superficie del catalizador.

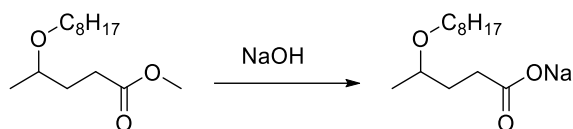


**Figura 5.12.** Reúso del catalizador 2.5 % Pd/C en la eterificación reductiva de levulinato de metilo con etanol.

### 5.3 Propiedades surfactantes de las sales sódicas del ácido 4-alcoxipentanoico

Como se ha comentado en la introducción, los ésteres metílicos del ácido 4-alcoxipentanoico pueden ser convertidos en surfactantes aniónicos mediante saponificación en presencia de bases para dar lugar a las correspondientes sales alcalinas del ácido 4-alcoxipentanoico. Así pues, en primer lugar, llevamos a cabo la saponificación del éster metílico del ácido 4-octiloxipentanoico con hidróxido sódico (Esquema 5.5).

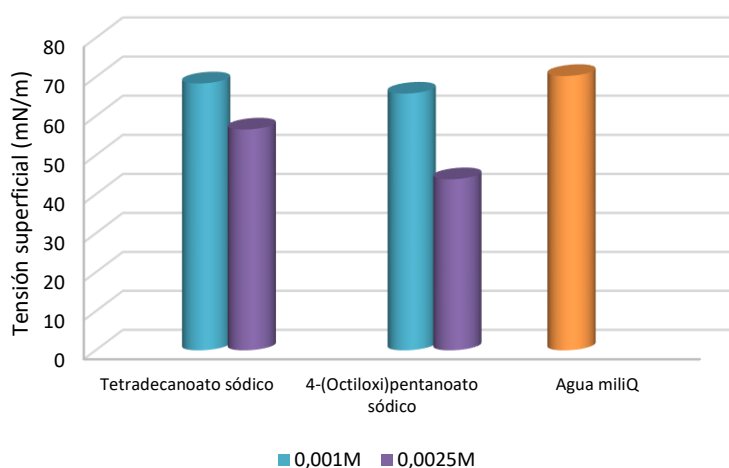
Con el objetivo de determinar su capacidad tensioactiva, se prepararon varias disoluciones acuosas de diferentes concentraciones y se midió su tensión superficial mediante el método de la gota pendiente. La capacidad tensioactiva de la sal sódica del ácido 4-octiloxipentanoico se comparó con la del miristato sódico (tetradecanato sódico) comercial.



**Esquema 5.5.** Obtención de la sal sódica del ácido 4-octiloxipentanoico a partir del éster metílico correspondiente.

En la Figura 5.13 se puede observar que la tensión superficial del agua es menor en la disolución del 4-octiloxipentanoato sódico que la disolución del compuesto comercial (miristato sódico), mientras que la concentración micelar crítica de la sal sódica del ácido 4-octiloxipentanoico resulta ser un orden de magnitud inferior que la muestra comercial,  $5 \cdot 10^{-3}$  y  $2 \cdot 10^{-2}$  respectivamente.

Estos resultados indican que las sales sódicas de los ácidos 4-alcoxipentanoicos presentan unas propiedades surfactantes superiores a las de las sales sódicas de los ácidos grasos (jabones) comerciales con longitud de cadena alcánica similar.



**Figura 5.13.** Tensión superficial del tetradecanoato sódico (0.001M, 0.0025M), 4-octiloxipentanoato sódico (0.001M, 0.0025M) y agua miliQ.

## 5.4 Conclusiones

Se ha llevado a cabo la eterificación reductiva del levulinato de metilo y compuestos carbonílicos con alcoholes grasos utilizando nanopartículas de Pd soportados sobre diferentes soportes.

Se ha mostrado que las propiedades ácido-base del soporte tienen una gran influencia sobre la selectividad del proceso. Así, soportes ácidos como el  $\text{TiO}_2$  promueven principalmente la reacción de transesterificación del cetoéster, mientras que soportes con acidez muy débil como el carbón activo dan lugar a un catalizador altamente selectivo hacia la eterificación reductiva.

El estudio del efecto del tamaño de cristal de las nanopartículas de Pd sobre la actividad ha mostrado que la eterificación reductiva es un proceso sensible a la estructura, lo que apunta a que la reacción transcurre a través de la hidrogenación del éter de enol.

Se ha mostrado que el catalizador óptimo para esta reacción es Pd/C con un tamaño de cristal de 10 nm. Este catalizador es estable y mantiene su actividad tras varios usos consecutivos.

Con el catalizador optimizado se han podido obtener diferentes 4-alcoxipentanoatos de metilo, precursores de surfactantes con excelentes rendimientos.

Además, el sistema catalítico se ha utilizado en la preparación de biolubricantes mediante la eterificación reductiva de compuestos carbonílicos con alcoholes todos ellos procedentes de la biomasa.

Se ha determinado la variación de la tensión superficial del agua de disoluciones del 4-octiloxipentanoato sódico, encontrándose que la tensión superficial y la concentración micelar crítica es menor que la que presenta la sal sódica de un ácido graso con un número de carbonos equivalente.

## 5.5 Sección Experimental

### 5.5.1 Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad analítica. Los siguientes reactivos se adquirieron de Sigma-Aldrich: Levulinato de metilo ( $\geq 99\%$ ), n-Octanol ( $\geq 99\%$ ), n-Decanol ( $\geq 98\%$ ), n-Dodecanol ( $\geq 98\%$ ), n-Hexadecanol ( $\geq 99\%$ ), n-Octadecanol ( $\geq 96\%$ ), 2-Decil-1-tetradecanol ( $\geq 97\%$ ), 2-Pentanona ( $\geq 98\%$ ), Ciclopentanona ( $\geq 99\%$ ), 2-Heptanona ( $\geq 98\%$ ), Pivaldehído ( $\geq 96\%$ ), 2-Ethilhexanal ( $\geq 96\%$ ) y acetilacetato de Paladio (II) ( $\geq 99\%$ ). El Carbon NORIT® RX 3 extra se adquirió de la empresa NORIT.

### 5.5.2 Preparación y caracterización de los catalizadores

Los diferentes catalizadores (0.5, 1.5, 2.5, 5 y 10% de Pd/C) se prepararon a través del método de deposición-precipitación mezclando la cantidad apropiada de Carbon RX 3 con la cantidad adecuada de una disolución de acetilacetato de paladio (II) en 10 mL de tolueno [24]. Después de agitar durante toda la noche a temperatura ambiente, el disolvente se evaporó y el catalizador se secó en un horno a 100°C, a continuación se redujo con una corriente de H<sub>2</sub> (50 mL/min) a 250°C durante 3 h [30]. El tamaño de las nanopartículas metálicas se midió utilizando TEM (microscopía electrónica de transmisión).

### 5.5.3 Procedimiento general de la reacción de eterificación reductiva

Los experimentos catalíticos se realizaron en ausencia de disolvente. En un matraz de fondo redondo de 10 mL conectado a un sistema Dean-stark y a un condensador se añadió el cetoéster o compuesto carbonílico (2 mmol) y el alcohol (4 mmol). La mezcla se calentó a 160 °C en un sistema equipado con un baño de silicona y un agitador magnético. A continuación, se adicionó la cantidad correspondiente de catalizador (0.5 mol % de paladio) y se burbujeó el medio de la reacción con hidrógeno con un flujo de 3.5 mL/min. El



avance de la reacción se siguió con el tiempo extrayendo muestras regularmente que se analizaron mediante cromatografía de gases. Como patrón externo de la reacción se utilizó nonano. La velocidad inicial de la reacción ( $r^0$  [ $\text{mol h}^{-1}$ ]) se determinó en todos los casos para conversiones del correspondiente compuesto carbonílico menores al 20 %.

Para evitar el control por difusión externa, la reacción se llevó a cabo a diferentes velocidades de agitación (600, 1000, 1400 rpm). Se encontró que utilizando velocidades de agitación entre 1000 y 1200 rpm no se modificaba la velocidad inicial de reacción, por ello, todos los experimentos se llevaron a cabo a 1000 rpm.

Finalizada la reacción el catalizador se filtró y se lavó con etanol. La fase orgánica se analizó mediante cromatografía de GC-MS utilizando un equipo Agilent 6890N equipado con una columna HP-5. La purificación de los productos se llevó a cabo mediante cromatografía *flash* utilizando como eluyente mezclas hexano/acetato de etilo de polaridad creciente.

#### 5.5.4 Determinación de mmoles de paladio superficiales

La dispersión del Pd en los catalizadores estudiados, se estimó a partir de la adsorción de CO usando el método de doble isoterma en un equipo Quantachrome Autosorb-1C. Las muestras se diluyeron con sílice para preparar la pastilla (60:40, muestra:  $\text{SiO}_2$ ). Antes de la adsorción, las muestras (300 mg con un tamaño de pellet de 0,8-1,1 mm) se redujeron *in situ* con un flujo de hidrógeno puro (25 mL/min) a la misma temperatura de reducción utilizada antes de la reacción, 250 °C durante 3 h (rampa de 10°C/min). Después de la reducción, las muestras se desgasificaron a  $1333 \times 10^{-3}$  Pa durante 2 h a la temperatura de reducción, y luego la temperatura se descendió a 25°C (1 hora para enfriar la muestra hasta la temperatura de adsorción). A continuación, se suministró CO puro y se midió la primera isoterma de adsorción (es decir, la adsorción total de CO). Después de la evacuación a 25°C, se tomó la segunda isoterma (es decir, la adsorción de CO reversible). La cantidad de

CO quimisorbida se obtuvo restando las dos isothermas. El rango de presión estudiado fue de  $0.5-11 \times 10^4$  Pa. La dispersión de Pd (D) se calculó a partir de la cantidad de CO adsorbido de forma irreversible, asumiendo una estequiometría de Pd/CO = 1 [25-28]. El diámetro medio de las nanopartículas de Pd (d) se determinó a partir de los datos de quimisorción asumiendo una geometría esférica para la partícula de metal de acuerdo con el procedimiento descrito por Anderson [29]. Las ecuaciones utilizadas para la dispersión de metales y la determinación del diámetro del metal se muestran a continuación:

$$D (\%) = \frac{Nm \cdot Fs \cdot M \cdot 100}{L} \cdot 100$$

Donde:

Nm: Adsorción de quimisorción expresada en mol de CO por gramo de muestra

F<sub>s</sub>: Estequiometría de adsorción

M: Peso molecular del metal soportado

L: Porcentaje de carga del metal soportado

$$d = \frac{L \cdot 6}{ASA \cdot Z \cdot 100}$$

Donde:

d: Diámetro medio del metal (m)

Z: Densidad del metal soportado (g/m<sup>3</sup>)

ASA: Área de superficie activa (m<sup>2</sup>/g de muestra) calculada a partir de la siguiente ecuación:

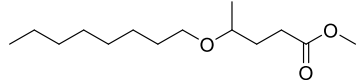
$$ASA = Nm \cdot Fs \cdot Am \cdot N_A$$

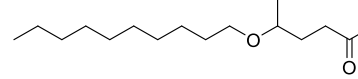
Am: Área de la sección transversal ocupada por cada átomo de superficie activa

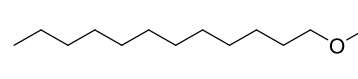
N<sub>A</sub>: el número de Avogadro

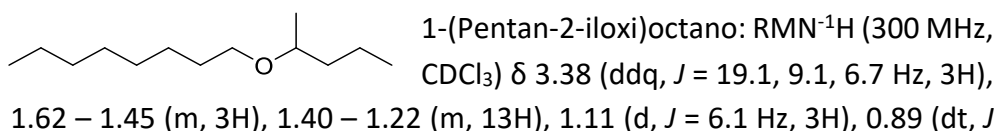
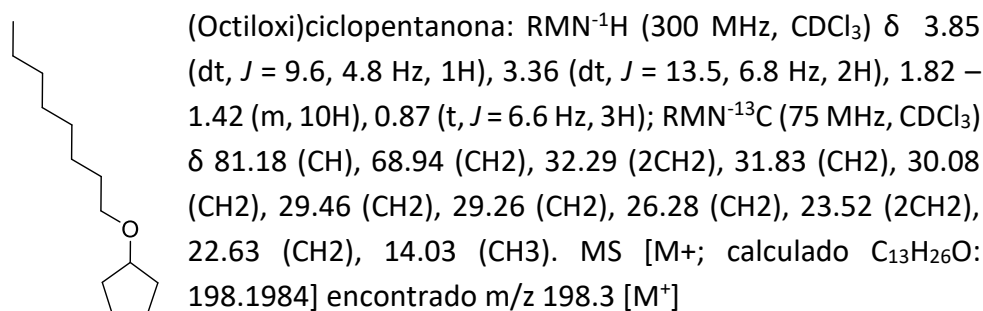
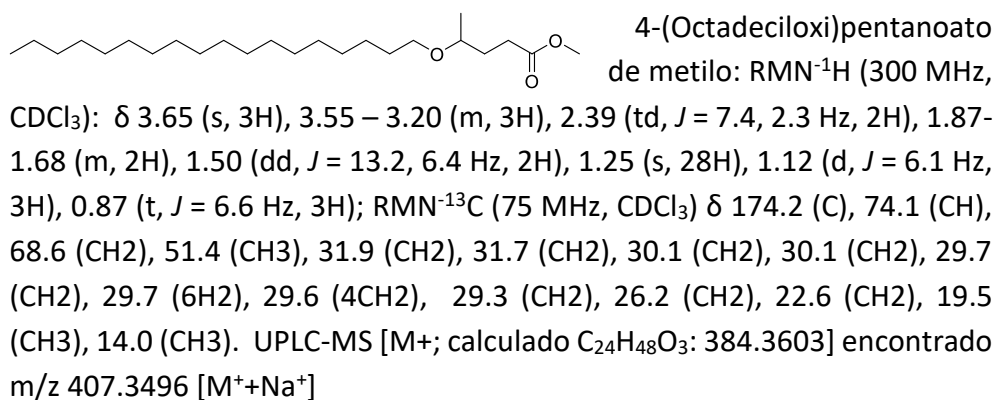
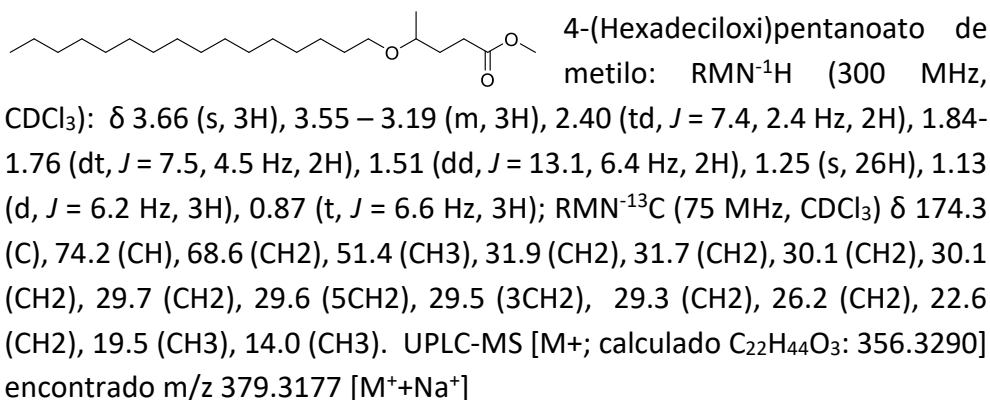
### 5.5.5 Características espectroscópicas de los compuestos obtenidos

A continuación, se detallan las características más relevantes (RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C, GC-MS y UPLC) de los compuestos obtenidos mediante eterificación reductiva.

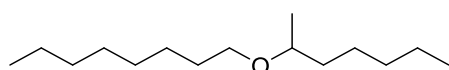
 4-(Octiloxi)pentanoato de metilo: RMN<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.66 (s, 3H), 3.55 – 3.21 (m, 3H), 2.39 (td, *J* = 7.4, 2.4 Hz, 2H), 1.91 – 1.71 (m, 2H), 1.50 (dd, *J* = 13.2, 6.5 Hz, 2H), 1.27 (s, 10H), 1.12 (d, *J* = 6.1 Hz, 3H), 0.87 (t, *J* = 6.5 Hz, 3H); RMN<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 174.3 (C), 74.2 (CH), 68.62 (CH<sub>2</sub>), 51.4 (CH<sub>3</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 30.2 (CH<sub>2</sub>), 30.1 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 29.25 (CH<sub>2</sub>), 26.2 (CH<sub>2</sub>), 22.6 (CH<sub>2</sub>), 19.5 (CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>). UPLC-MS [M<sup>+</sup>; calculado C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>: 244.2038] encontrado m/z 267.1925 [M<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>]

 4-(Deciloxi)pentanoato de metilo: RMN<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.64 (s, 3H), 3.56 – 3.19 (m, 3H), 2.38 (td, *J* = 7.4, 2.4 Hz, 2H), 1.74 (dt, *J* = 7.5, 4.6 Hz, 2H), 1.49 (dd, *J* = 13.2, 6.5 Hz, 2H), 1.24 (s, 14H), 1.11 (d, *J* = 6.1 Hz, 3H), 0.85 (t, *J* = 6.5 Hz, 3H); RMN<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 174.2 (C), 74.1 (CH), 68.6 (CH<sub>2</sub>), 51.4 (CH<sub>3</sub>), 31.9 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 30.1 (CH<sub>2</sub>), 30.1 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 26.2 (CH<sub>2</sub>), 22.6 (CH<sub>2</sub>), 19.5 (CH<sub>3</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>). UPLC-MS [M<sup>+</sup>; calculado C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>: 272.2351] encontrado m/z 295.2243 [M<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>]

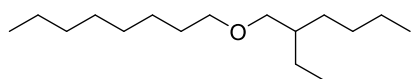
 4-(Dodeciloxi)pentanoato de metilo: RMN<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.66 (s, 3H), 3.56 – 3.14 (m, 3H), 2.40 (td, *J* = 7.4, 2.4 Hz, 2H), 1.84-1.70 (m, 2H), 1.50 (dd, *J* = 13.2, 6.5 Hz, 2H), 1.25 (s, 18H), 1.13 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H), 0.87 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H); RMN<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 174.3 (C), 74.2 (CH), 68.6 (CH<sub>2</sub>), 51.4 (CH<sub>3</sub>), 31.9 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 30.1 (CH<sub>2</sub>), 30.1 (CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (3CH<sub>2</sub>), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 26.2 (CH<sub>2</sub>), 22.6 (CH<sub>2</sub>), 19.5 (CH<sub>3</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>). UPLC-MS [M<sup>+</sup>; calculado C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>: 300.2664] encontrado m/z 323.2252 [M<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>]



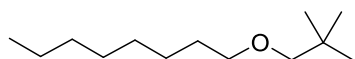
= 11.8, 4.6 Hz, 6H); RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 75.07 (CH), 70.96 (CH<sub>2</sub>), 68.49 (CH<sub>2</sub>), 39.00 (CH<sub>2</sub>), 31.84 (CH<sub>2</sub>), 30.23 (CH<sub>2</sub>), 29.46 (CH<sub>2</sub>), 29.28 (CH<sub>2</sub>), 26.26 (CH<sub>2</sub>), 22.64 (CH<sub>2</sub>), 19.72 (CH<sub>2</sub>), 18.82 (CH<sub>2</sub>), 14.14 (CH<sub>3</sub>), 14.05 (CH<sub>3</sub>). MS [M<sup>+</sup>; calculado C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>O: 200.2140] encontrado m/z 185.2 [M<sup>+</sup>- CH<sub>3</sub>]



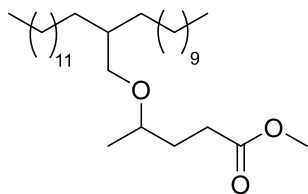
1-(Heptan-2-iloxi)octano: RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.57-3.20 (m, 3H), 1.61 – 1.46 (m, 3H), 1.37 – 1.18 (m, 17H), 1.10 (d, *J* = 6.1 Hz, 3H), 0.95-0.81 (m, 6H); RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 75.33 (CH), 68.47 (CH<sub>2</sub>), 36.72 (CH<sub>2</sub>), 31.97 (CH<sub>2</sub>), 31.84 (CH<sub>2</sub>), 30.22 (CH<sub>2</sub>), 29.46 (CH<sub>2</sub>), 29.29 (CH<sub>2</sub>), 26.27 (CH<sub>2</sub>), 25.29 (CH<sub>2</sub>), 22.65 (2CH<sub>2</sub>), 19.72 (CH<sub>2</sub>), 14.03 (CH<sub>3</sub>), 14.00 (CH<sub>3</sub>). MS [M<sup>+</sup>; calculado C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>O: 228.2453] encontrado m/z 213.2 [M<sup>+</sup>- CH<sub>3</sub>]



1-((2-Etilhexil)oxi)octano: RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.37 (dd, *J* = 8.9, 4.3 Hz, 2H), 3.26 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 1.61 – 1.45 (m, 4H), 1.42 – 1.20 (m, 17H), 0.96 – 0.80 (m, 9H); RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 73.79 (CH<sub>2</sub>), 71.14 (CH<sub>2</sub>), 39.70 (CH), 31.85 (CH<sub>2</sub>), 30.65 (CH<sub>2</sub>), 29.75 (CH<sub>2</sub>), 29.46 (CH<sub>2</sub>), 29.30 (CH<sub>2</sub>), 29.14 (CH<sub>2</sub>), 26.23 (CH<sub>2</sub>), 23.93 (CH<sub>2</sub>), 23.11 (CH<sub>2</sub>), 22.66 (CH<sub>2</sub>), 14.05 (2CH<sub>3</sub>), 11.03 (CH<sub>3</sub>). MS [M<sup>+</sup>; calculado C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>O: 256.2766] encontrado m/z 227.3 [M<sup>+</sup>- CH<sub>3</sub>]



1-(Neopentiloxi)octano: RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 3.39 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.04 (s, 2H), 1.64 – 1.48 (m, 2H), 1.26 (dd, *J* = 8.9, 5.1 Hz, 10H), 0.94 – 0.82 (m, 12H); RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 81.39 (CH<sub>2</sub>), 71.68 (CH<sub>2</sub>), 32.08 (CH), 31.86 (CH<sub>2</sub>), 31.60 (CH<sub>2</sub>), 29.81 (CH<sub>2</sub>), 29.68 (CH<sub>3</sub>), 29.47 (CH<sub>3</sub>), 29.30 (CH<sub>3</sub>), 26.74 (CH<sub>2</sub>), 26.19 (CH<sub>2</sub>), 22.66 (CH<sub>2</sub>), 14.08 (CH<sub>3</sub>). MS [M<sup>+</sup>; calculado C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>O: 200.2140] encontrado m/z 185.2 [M<sup>+</sup>- CH<sub>3</sub>]



4-((2-deciltetradecil)oxi)pentanoato de metilo.  
MS [M<sup>+</sup>; calculado C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>O: 468.4542] encontrado  
m/z 337.3834 [M<sup>+</sup>- CH<sub>2</sub>H<sub>49</sub>]

## 5.6 Bibliografía

1. Yan, L., Yao, Q., and Fu, Y., *Conversion of levulinic acid and alkyl levulinates into biofuels and high-value chemicals*. *Green Chemistry*, 2017. **19**(23): p. 5527-5547.
2. Mascall, M. and Nikitin, E.B., *High-yield conversion of plant biomass into the key value-added feedstocks 5-(hydroxymethyl)furfural, levulinic acid, and levulinic esters via 5-(chloromethyl)furfural*. *Green Chemistry*, 2010. **12**(3): p. 370-373.
3. Brasholz, M., von Känel, K., Hornung, C.H., Saubern, S., and Tsanaksidis, J., *Highly efficient dehydration of carbohydrates to 5-(chloromethyl)furfural (CMF), 5-(hydroxymethyl)furfural (HMF) and levulinic acid by biphasic continuous flow processing*. *Green Chemistry*, 2011. **13**(5): p. 1114-1117.
4. Kelly, J.P., Carroll, Michael Eugene, Topping, Paul, *Method for producing Levulinic Acid from Sludge and Lignocellulosic Biomass*. US20150052806A1, 2015.
5. William A. Frey, J.W.B., John Patrick Kelly, Michael Eugene Carroll, Peter Chester Guion *Method for Producing Levulinic Acid from Lignocellulosic Biomass*. US 2015/0052806 A1 2015.
6. Larry Todd Banner, J.A.B., Brian J. Brazeau, Tzzy-Jan Han, Paul Loucks, Shannon Nicole Shriver, Shuang Zhou *Levulinic Acid from Fungal Biomass* US 8,962,883 B2 2015.
7. Alonso, D.M., Wettstein, S.G., and Dumesic, J.A., *Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass*. *Green Chemistry*, 2013. **15**(3): p. 584-595.
8. Vidal, J.D., Climent, M.J., Concepcion, P., Corma, A., Iborra, S., and Sabater, M.J., *Chemicals from Biomass: Chemoselective Reductive Amination of Ethyl Levulinate with Amines*. *ACS Catalysis*, 2015. **5**(10): p. 5812-5821.
9. Vidal, J.D., Climent, M.J., Corma, A., Concepcion, D.P., and Iborra, S., *One-Pot Selective Catalytic Synthesis of Pyrrolidone Derivatives from Ethyl Levulinate and Nitro Compounds*. *ChemSusChem*, 2017. **10**(1): p. 119-128.

10. Foley, P., Kermanshahi pour, A., Beach, E.S., and Zimmerman, J.B., *Derivation and synthesis of renewable surfactants*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(4): p. 1499-1518.
11. Arias, K.S., Climent, M.J., Corma, A., and Iborra, S., *Biomass-Derived Chemicals: Synthesis of Biodegradable Surfactant Ether Molecules from Hydroxymethylfurfural*. ChemSusChem, 2014. **7**(1): p. 210-220.
12. Climent, M.J., Corma, A., Iborra, S., and Martínez-Silvestre, S., *Transformation of Cellulose into Nonionic Surfactants Using a One-Pot Catalytic Process*. ChemSusChem, 2016. **9**(24): p. 3492-3502.
13. Gooßen, L.J. and Linder, C., *Catalytic Reductive Etherification of Ketones with Alcohols at Ambient Hydrogen Pressure: A Practical, Waste-Minimized Synthesis of Dialkyl Ethers*. Synlett, 2006. **2006**(20): p. 3489-3491.
14. Bethmont, V., Fache, F., and Lemaire, M., *An alternative catalytic method to the Williamson's synthesis of ethers*. Tetrahedron Letters, 1995. **36**(24): p. 4235-4236.
15. Shi, Y., Dayoub, W., Chen, G.-R., and Lemaire, M., *Selective synthesis of 1-O-alkyl glycerol and diglycerol ethers by reductive alkylation of alcohols*. Green Chemistry, 2010. **12**(12): p. 2189-2195.
16. Sutter, M., Dayoub, W., Métay, E., Raoul, Y., and Lemaire, M., *Selective Synthesis of 1-O-Alkyl(poly)glycerol Ethers by Catalytic Reductive Alkylation of Carboxylic Acids with a Recyclable Catalytic System*. ChemSusChem, 2012. **5**(12): p. 2397-2409.
17. Howard, W.L. and Brown, J.H., *Hydrogenolysis of Ketals*. The Journal of Organic Chemistry, 1961. **26**(4): p. 1026-1028.
18. Jadhav, D., Grippo, A.M., Shylesh, S., Gokhale, A.A., Redshaw, J., and Bell, A.T., *Production of Biomass-Based Automotive Lubricants by Reductive Etherification*. ChemSusChem, 2017. **10**(11): p. 2527-2533.
19. Tulchinsky, M.L. and Briggs, J.R., *One-Pot Synthesis of Alkyl 4-Alkoxy-pentanoates by Esterification and Reductive Etherification of Levulinic Acid in Alcoholic Solutions*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016. **4**(8): p. 4089-4093.
20. Fache, F., Bethmont, V., Jacquot, L., and Lemaire, M., *Reductive O- and N-alkylations. Alternative catalytic methods to nucleophilic*



- substitution*. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1996. **115**(4): p. 231-238.
21. Fujii, Y., Furugaki, H., Tamura, E., Yano, S., and Kita, K., *A Convenient Catalytic Method for the Synthesis of Ethers from Alcohols and Carbonyl Compounds*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2005. **78**(3): p. 456-463.
  22. Millman, W.S. and Smith, G.V., *Role Of Acetal Formation In Metal Catalyzed Hydrogenation And Exchange Of Cinnamaldehyde*, in *Catalysis in Organic Syntheses 1977*, G.V. Smith, Editor. 1977, Academic Press. p. 33-65.
  23. Bethmont, V., Montassier, C., and Marecot, P., *Ether synthesis from alcohol and aldehyde in the presence of hydrogen and palladium deposited on charcoal*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000. **152**(1): p. 133-140.
  24. Garcia-Ortiz, A.V., Juan D.; Climent, Maria Jose; Concepcion, Patricia; Corma, Avelino; Iborra, Sara, *Chemicals from Biomass: selective synthesis of N-substituted furfuryl amines by the one-pot direct reductive amination of furanic aldehydes*. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b06631. ACS Sustainable Chemistry & Engineering , 2019.
  25. Mastalir, Á., Rác, B., Király, Z., and Molnár, Á., *In situ generation of Pd nanoparticles in MCM-41 and catalytic applications in liquid-phase alkyne hydrogenations*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007. **264**(1): p. 170-178.
  26. Cabiac, A., Cacciaguerra, T., Trens, P., Durand, R., Delahay, G., Medevielle, A., Plée, D., and Coq, B., *Influence of textural properties of activated carbons on Pd/carbon catalysts synthesis for cinnamaldehyde hydrogenation*. Applied Catalysis A: General, 2008. **340**(2): p. 229-235.
  27. Yin, F., Ji, S., Wu, P., Zhao, F., and Li, C., *Deactivation behavior of Pd-based SBA-15 mesoporous silica catalysts for the catalytic combustion of methane*. Journal of Catalysis, 2008. **257**(1): p. 108-116.
  28. Strobel, R., Krumeich, F., Stark, W.J., Pratsinis, S.E., and Baiker, A., *Flame spray synthesis of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and their behavior in*

- enantioselective hydrogenation*. Journal of Catalysis, 2004. **222**(2): p. 307-314.
29. Anderson, J.R., *Structure of Metallic Catalysts*. Academic Press, London, 1975.

## **Capítulo 6**

# **Conclusiones y Publicaciones**



## 6.1 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 monómeros mediante acetalización de HMF con glicerina. Una característica importante que ha de presentar el catalizador óptimo para esta reacción en concreto, es ser capaz de evitar reacciones de polimerización del HMF favoreciendo la reacción de acetalización. Los resultados presentados mostraron que la zeolita bidimensional (ITQ-2) y el material mesoporoso estructurado (MCM-41) poseen las características adecuadas, pudiendo llevarse a cabo el proceso deseado con una excelente conversión y selectividad a los acetales cíclicos.

En segundo lugar, se han obtenido una nueva familia de surfactantes no iónicos derivados de la biomasa mediante reacción de HMF, glicerina y alcoholes grasos.

Ha sido posible obtener dichos surfactantes mediante un proceso en cascada que combina una primera etapa de eterificación del HMF con los alcoholes grasos para obtener selectivamente el correspondiente éter 5-(alcoximetil)furfural intermedio seguida de una reacción de acetalización con glicerina. El estudio mostró que la zeolita BetaF(100) combina la acidez y las propiedades de adsorción adecuadas para este proceso.

La zeolita BetaF(100) se ha empleado con excelentes resultados en un proceso multietapa para la preparación de una variedad de moléculas surfactantes mediante la modificación del alcohol graso empleado. Dichos compuestos surfactantes presentan valores de HLB comprendidos entre 4.9-6.6, buena estabilidad en presencia de agua y buena estabilidad térmica, por lo que, podrían ser empleados como emulsionantes de agua en aceite (W/O) para diversas aplicaciones industriales.

Por otro lado, se han sintetizado 5-(hidroximetil)-2-furfuril aminas N-sustituidas mediante aminación reductiva de HMF con aminas empleando nanopartículas metálicas depositadas sobre carbón activo.

El catalizador de Pd/C óptimo, con una carga metálica del 1 % en peso y tamaño de cristal alrededor de 2.7 nm resultó ser estable y reusable en la reacción de aminación reductiva de HMF con diferentes aminas y amoníaco, así como, en la reacción en cascada utilizando nitrobenzono, para obtener diferentes 5-(hidroximetil)-2-furfuril aminas N-sustituidas con excelentes rendimientos y selectividades.

Por último, se ha llevado a cabo la eterificación reductiva de metil levulinato y compuestos carbonílicos con alcoholes grasos para obtener los correspondientes éteres con excelentes resultados. Para ello se han empleado nanopartículas de paladio sobre carbón activo. Del estudio de la influencia del tamaño de las nanopartículas de las muestras de Pd/C sobre la actividad catalítica, se mostró que el catalizador óptimo, presenta una carga metálica del 2.5 % en peso con un tamaño de cristal alrededor de 10 nm.

El catalizador 2.5 % Pd/C resultó ser estable y reusable en la reacción de eterificación reductiva de levulinato de metilo con octanol, si bien, se necesita un tiempo de reacción mayor para mantener la actividad tras cada ciclo.

La eterificación de LM se ha podido extender a una variedad de alcoholes grasos obteniéndose de forma quimioselectiva una serie de nuevos precursores de surfactantes. Se ha determinado la variación de la tensión superficial del agua de disoluciones del 4-octiloxipentanoato sódico, encontrándose que la tensión superficial y la concentración micelar crítica es menor que la que presenta la sal sódica de un ácido graso con un número de carbonos equivalente.

## 6.2 Publicaciones

- Arias, K.Sulay; García-Ortiz, Andrea; Climent, Maria J.; Corma, Avelino; Iborra, Sara. “*Mutual Valorization of 5-Hydroxymethylfurfural and Glycerol into Valuable Diol Monomers with Solid Acid Catalysts*”. ACS Sustainable Chem. Eng. 2018, 6, 4239–4245.
- García-Ortiz, Andrea; Arias, K.Sulay; Climent, Maria J.; Corma, Avelino; Iborra, Sara. “*One-Pot Synthesis of Biomass-Derived Surfactants by Reacting Hydroxymethylfurfural, Glycerol, and Fatty Alcohols on Solid Acid Catalysts*”. ChemSusChem. 2018, 11, 1-12.
- Andrea García-Ortiz, Juan D. Vidal, Maria J. Climent, Patricia Concepción, Avelino Corma, Sara Iborra. “*Chemicals from Biomass: Selective Synthesis of N-Substituted Furfuryl Amines by the One-Pot Direct Reductive Amination of Furanic Aldehydes*”. ACS Sustainable Chemistry & Engineering (2019), 7(6), 6243-6250.

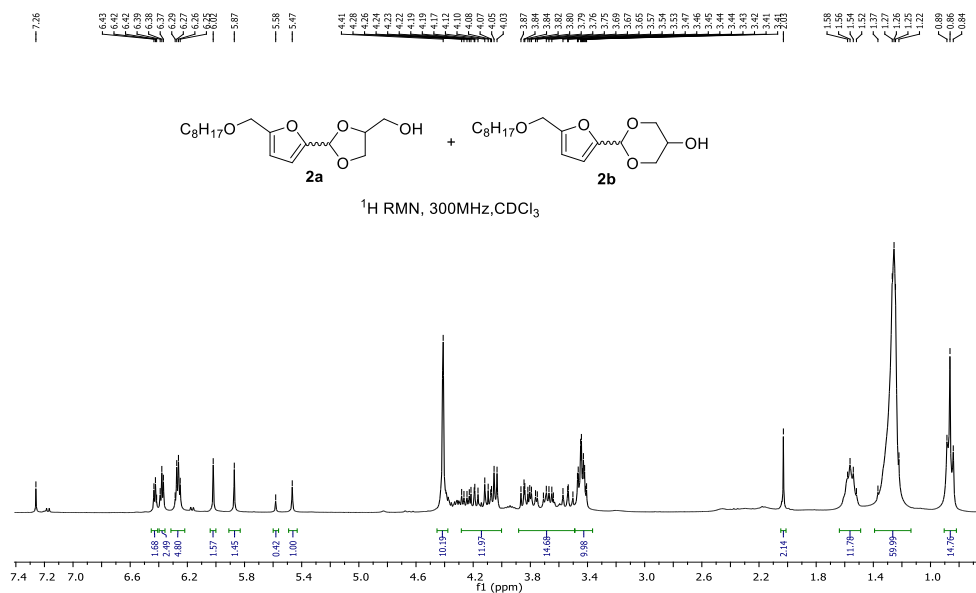




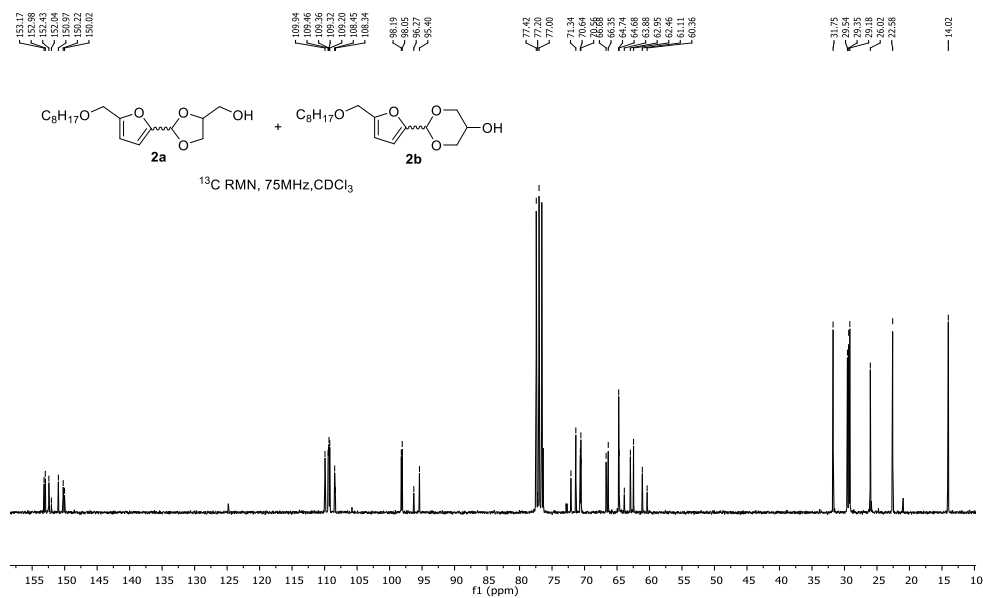
## **Capítulo 7**

# **Anexo**





**Figura 7.1.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de (2-(5-(octiloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxolan-4-il)metanol **2<sup>a</sup>** y 2-(5-(octiloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol **2<sup>b</sup>**



**Figura 7.2.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de (2-(5-(octiloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxolan-4-il)metanol **2a** y 2-(5-(octiloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol **2b**

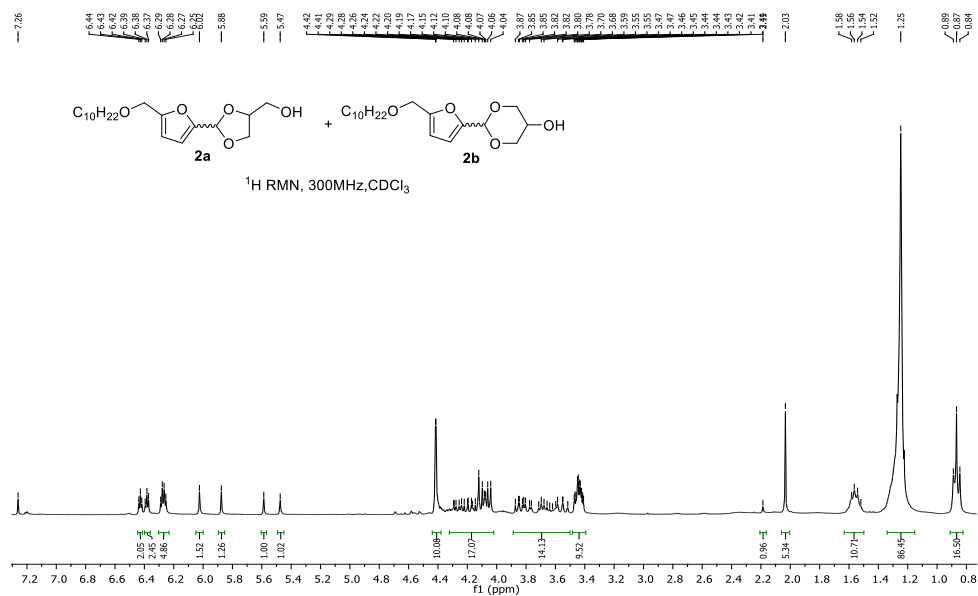
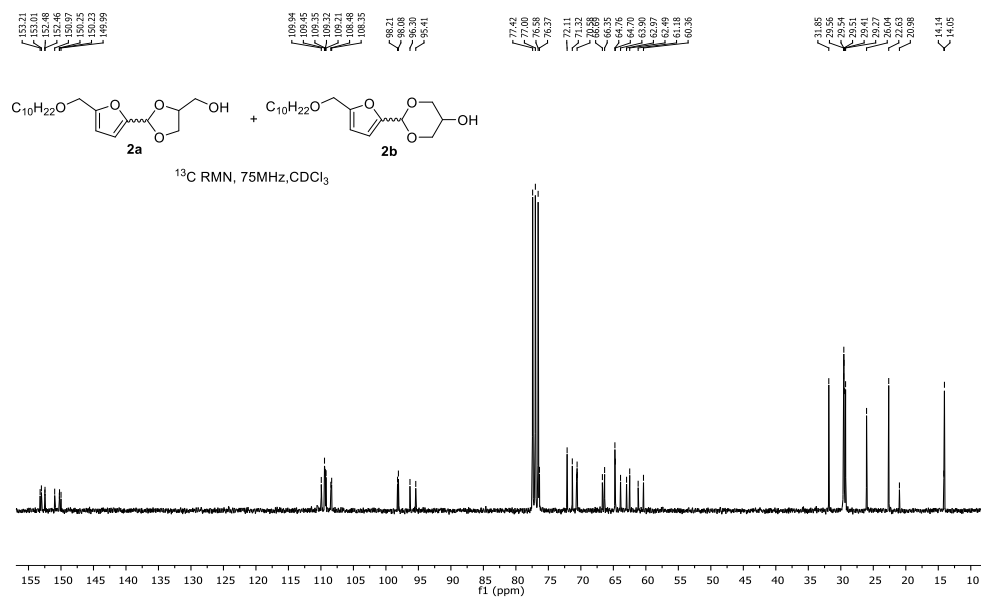
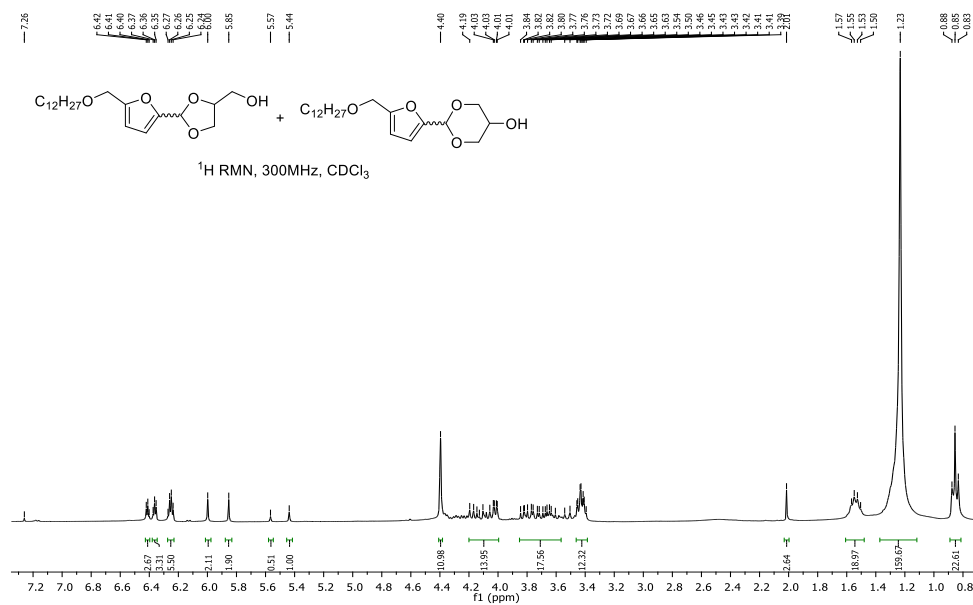


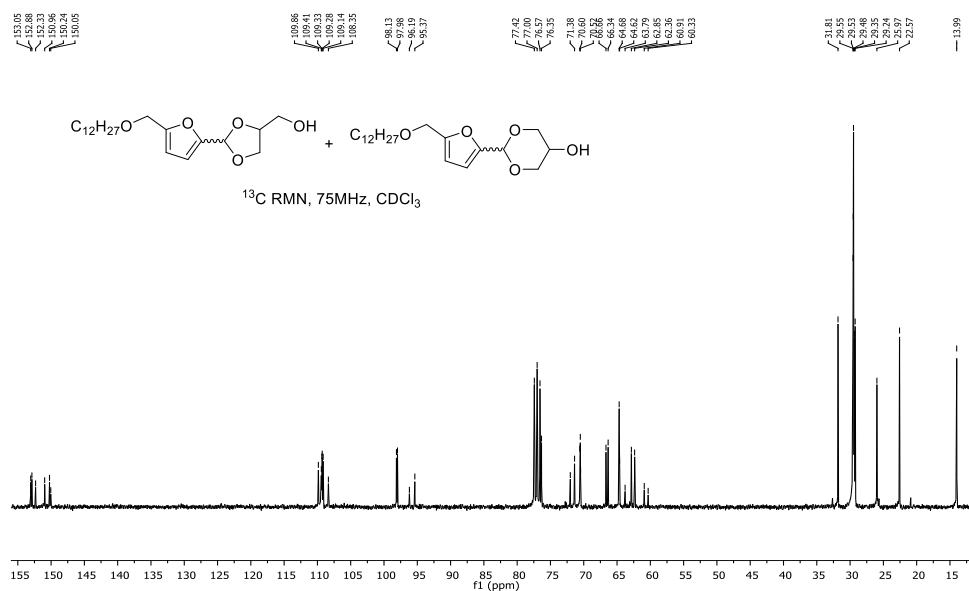
Figura 7.3. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de (2-(5-(deciloxi)metil)furan-2-il)-1,3-dioxolan-4-il)metanol, y 2-(5-(deciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol



**Figura 7.4.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de (2-(5-(deciloxi)metil)furan-2-il)-1,3-dioxolan-4-il)metanol, y 2-(5-(deciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol

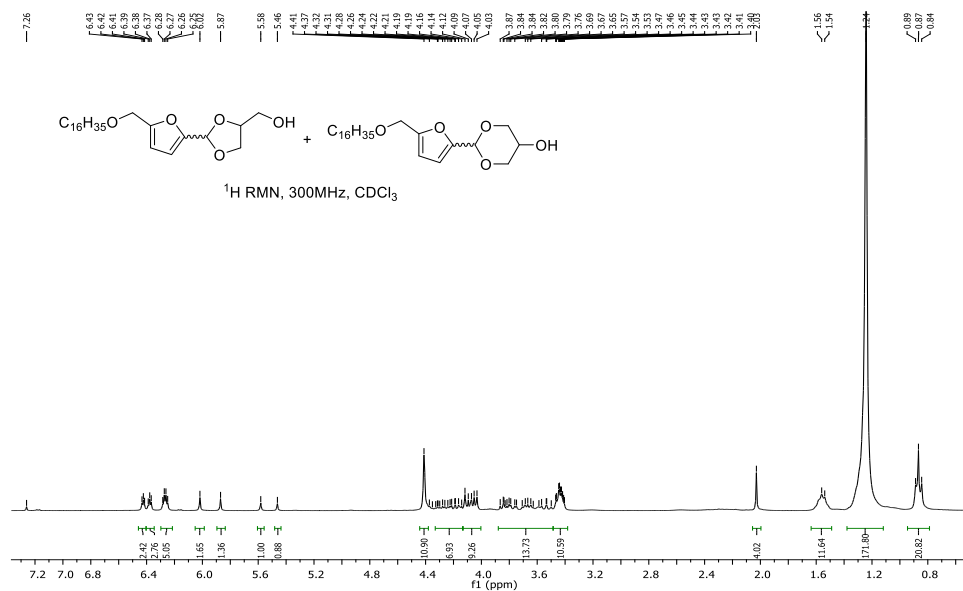


**Figura 7.5.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de (2-(5-(dodeciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxolan-4-il)metanol, y 2-(5-(dodeciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol

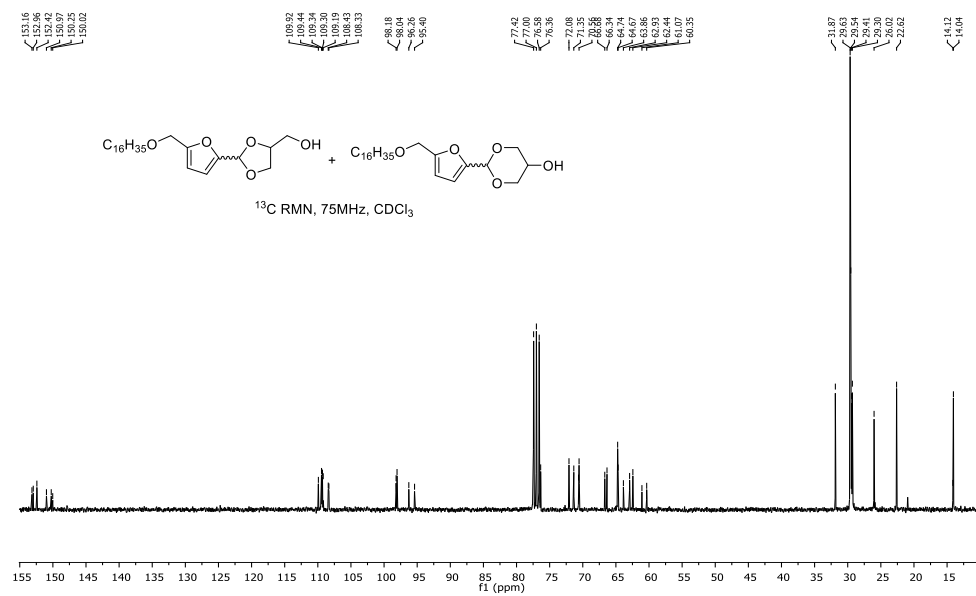


**Figura 7.6.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de (2-(5-(dodeciloimetil)furan-2-il)-1,3-dioxolan-4-il)metanol, y 2-(5-(dodeciloimetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol





**Figura 7.7.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de (2-(5-(hexadeciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxolan-4-il)metanol, 2-(5-(hexadeciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol



**Figura 7.8.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de (2-(5-(hexadeciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxolan-4-il)metanol, 2-(5-(hexadeciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol

V

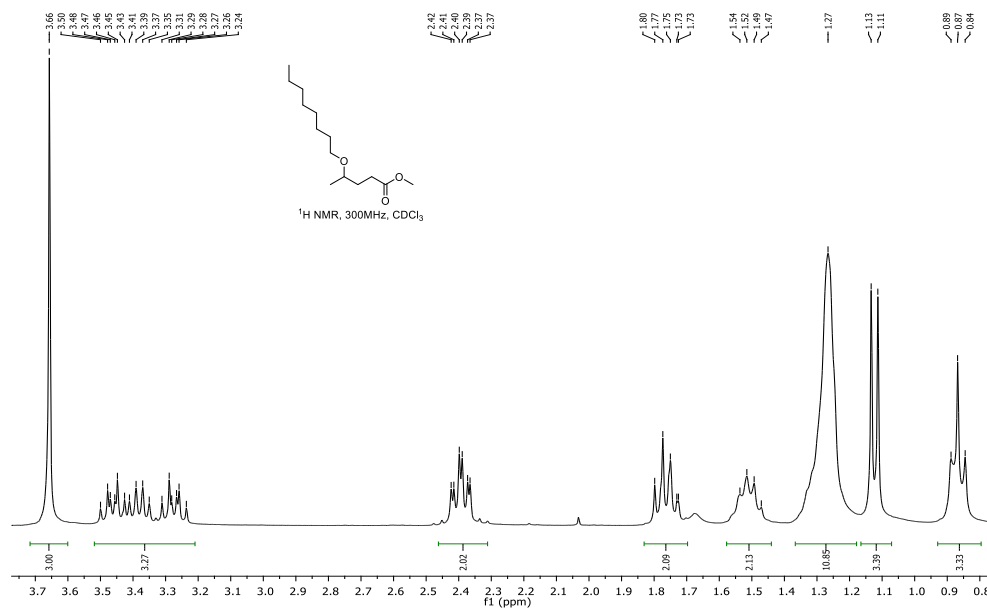


Figura 7.9. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de 4-(Octiloxi)pentanoato de metilo

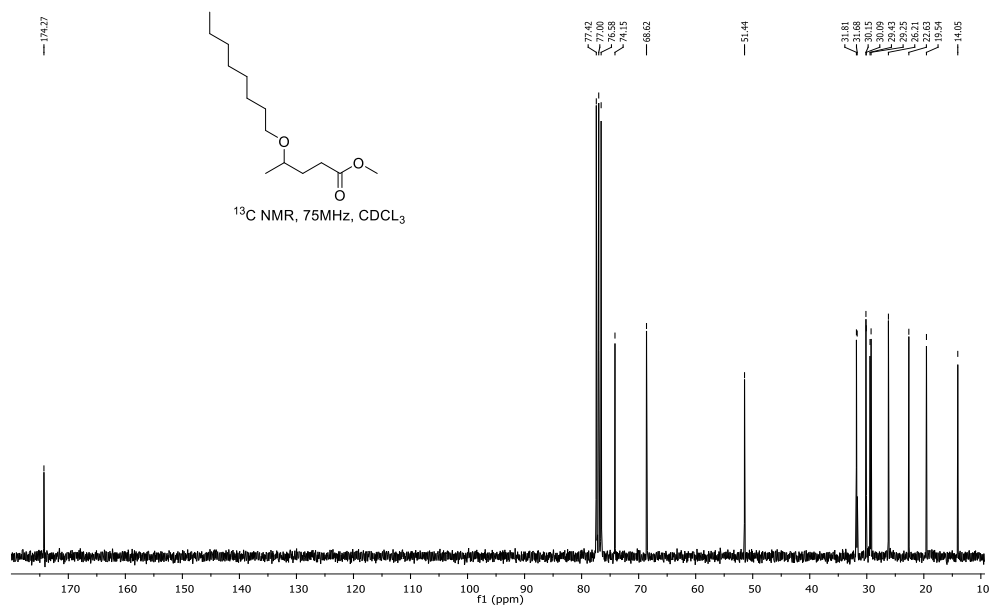


Figura 7.10. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de 4-(Octiloxi)pentanoato de metilo

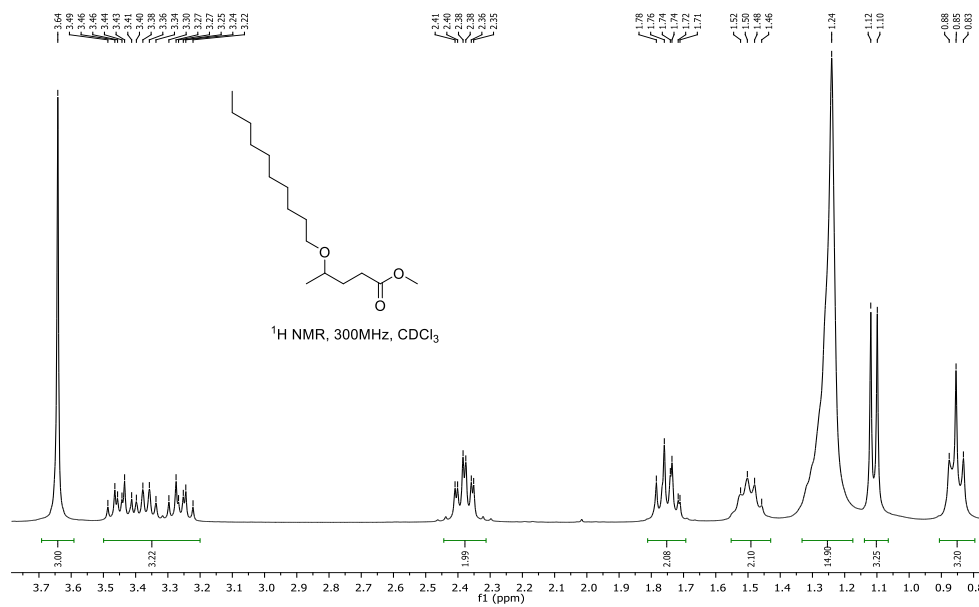


Figura 7.11. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de 4-(Deciloxi)pentanoato de metilo

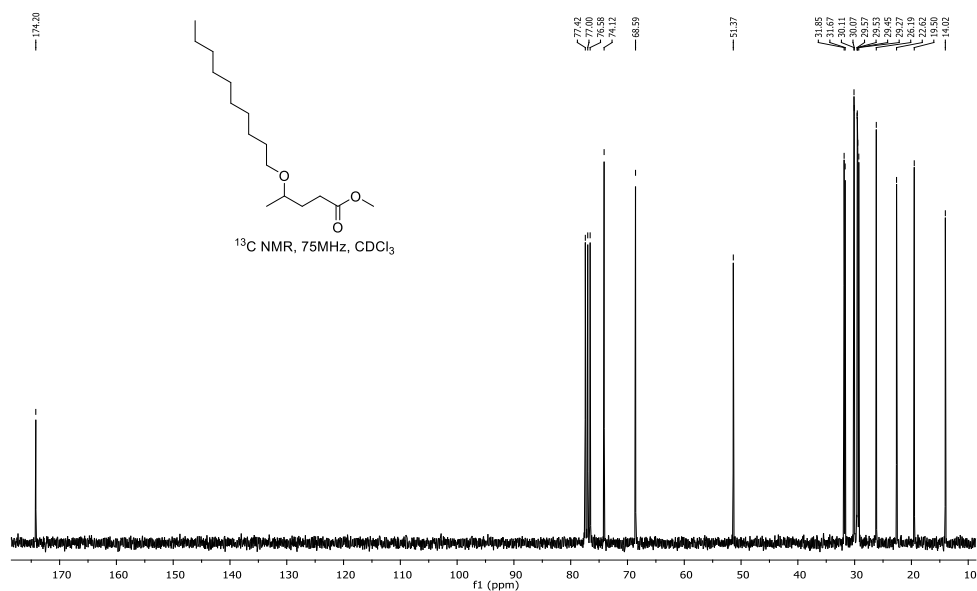


Figura 7.12. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de 4-(Deciloxi)pentanoato de metilo

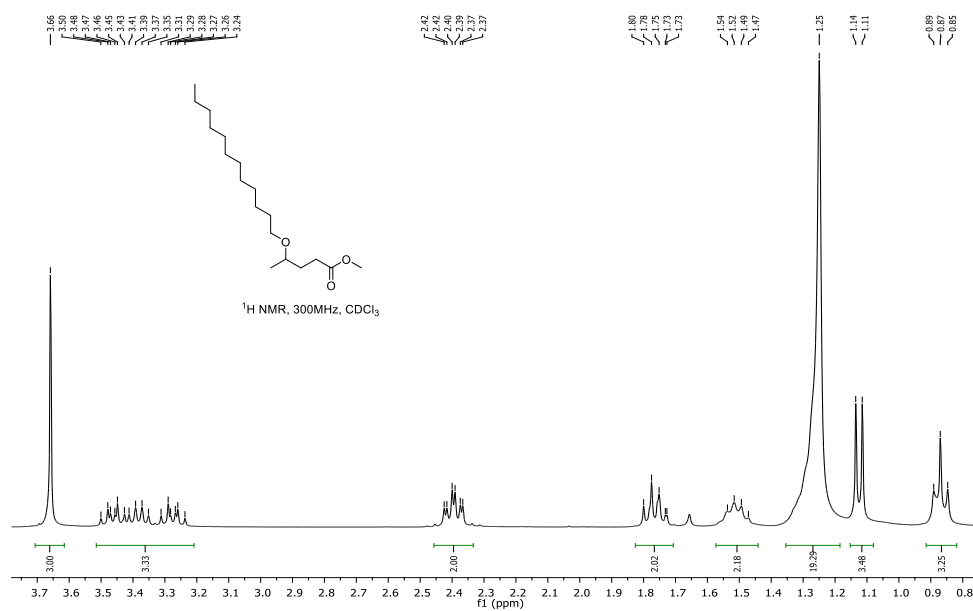


Figura 7.13. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de 4-(Dodeciloxi)pentanoato de metilo

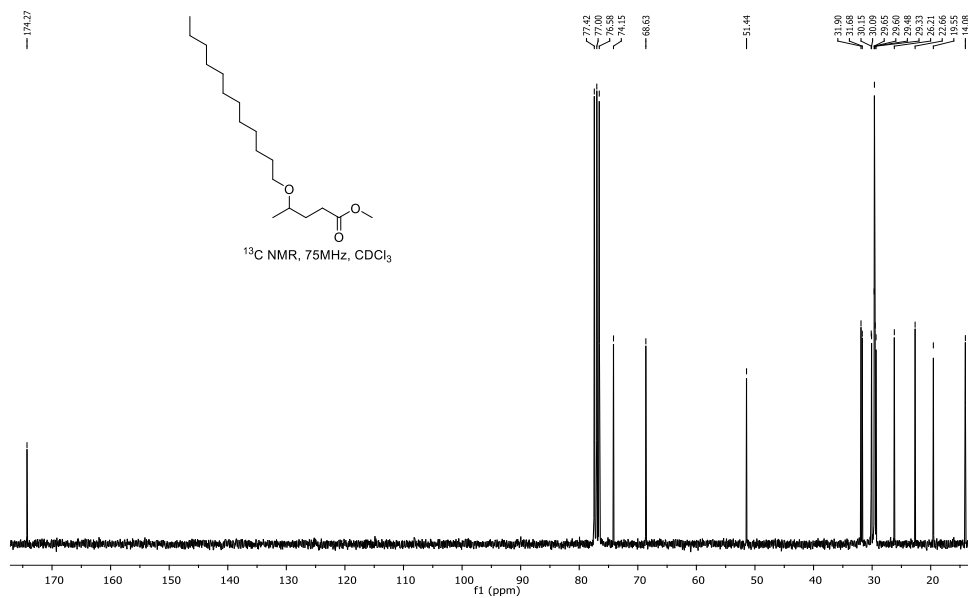


Figura 7.14. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de 4-(Dodeciloxi)pentanoato de metilo



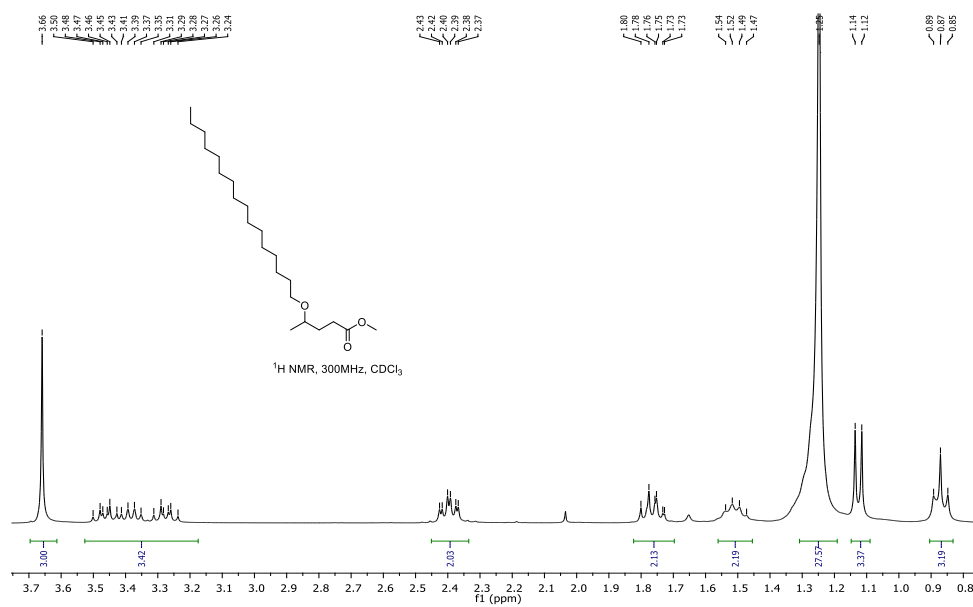


Figura 7.15. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de 4-(Hexadeciloxi)pentanoato de metilo

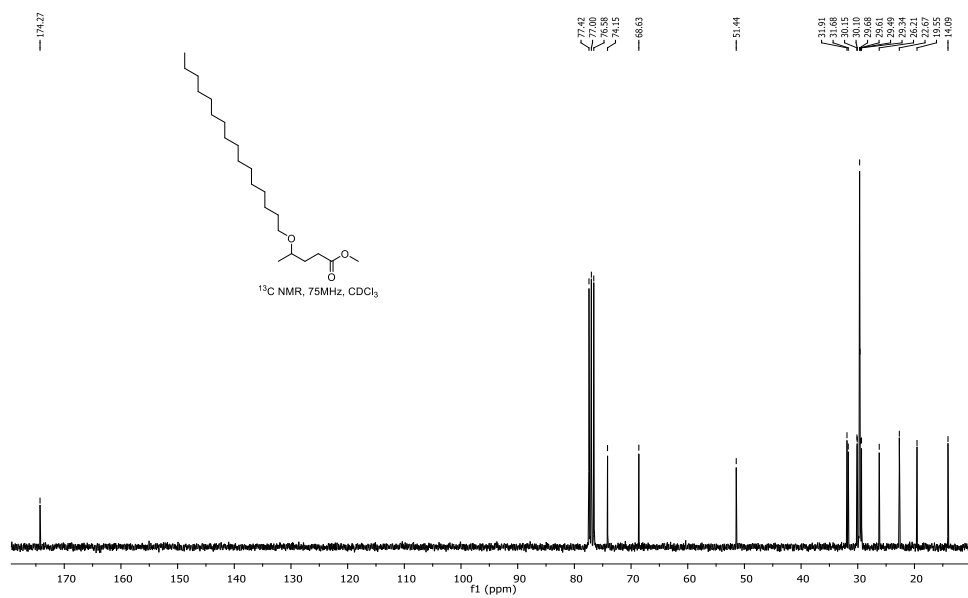


Figura 7.16. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de 4-(Hexadeciloxi)pentanoato de metilo

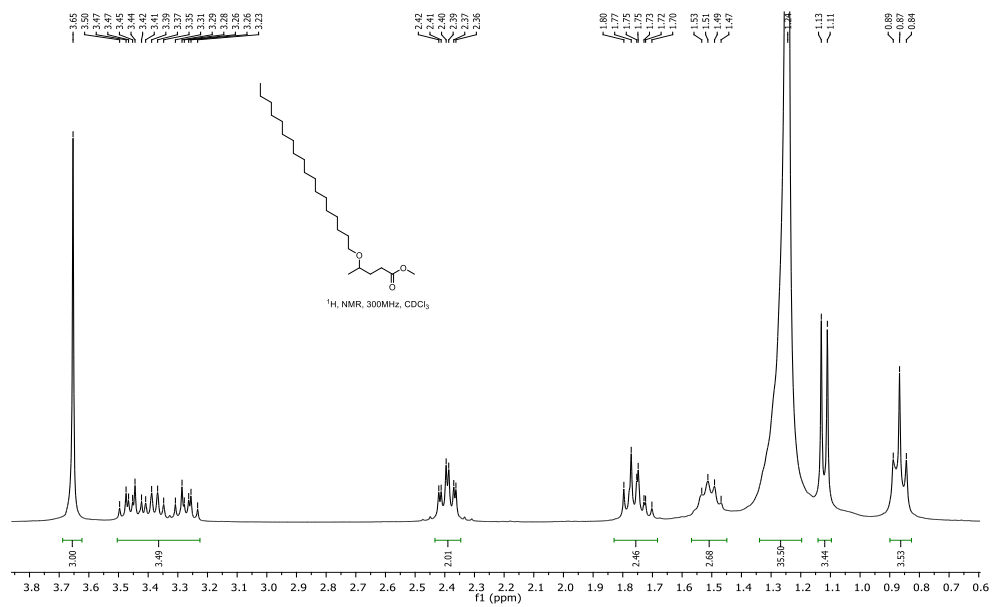


Figura 7.17. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de 4-(Octadeciloxi)pentanoato de metilo

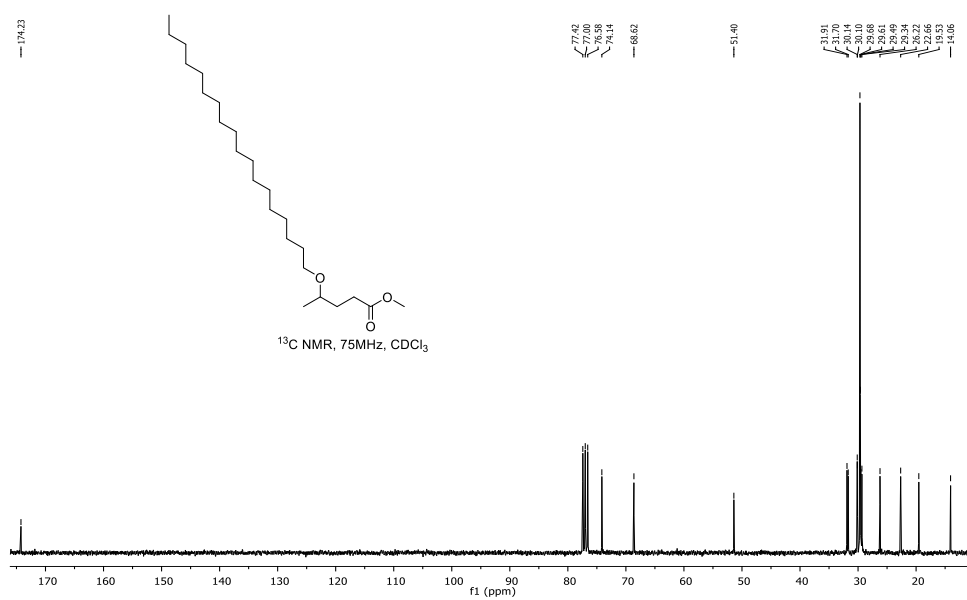


Figura 7.18. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de 4-(Octadeciloxi)pentanoato de metilo

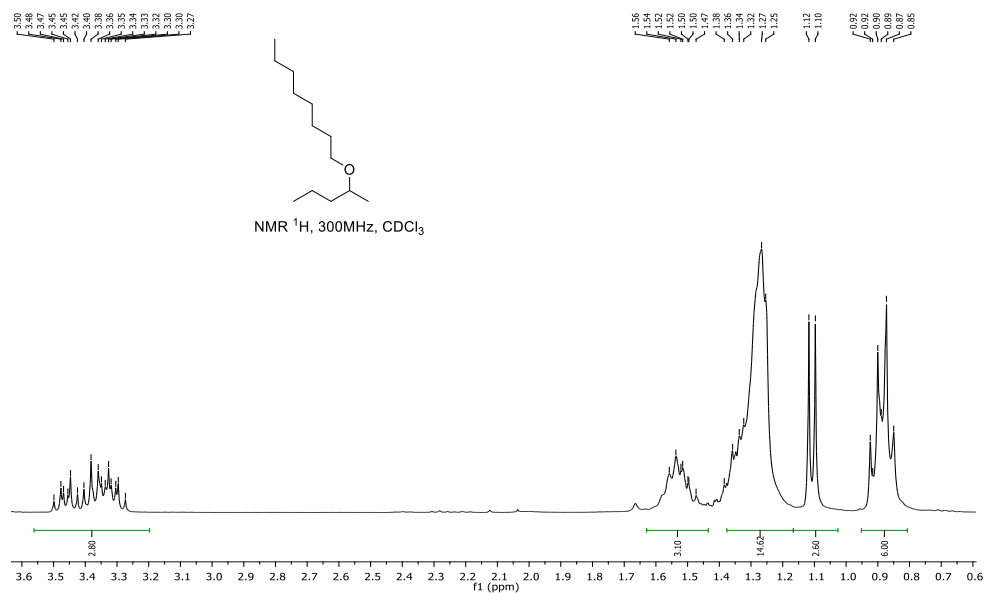


Figura 7.19. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de 1-(Pentan-2-iloxi)octano

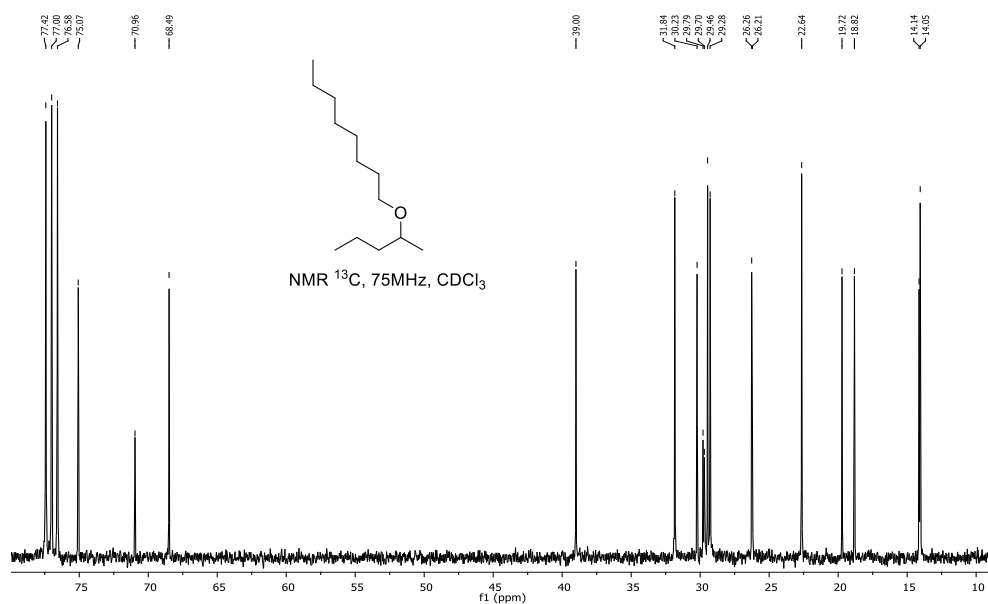


Figura 7.20. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de 1-(Pentan-2-iloxi)octano

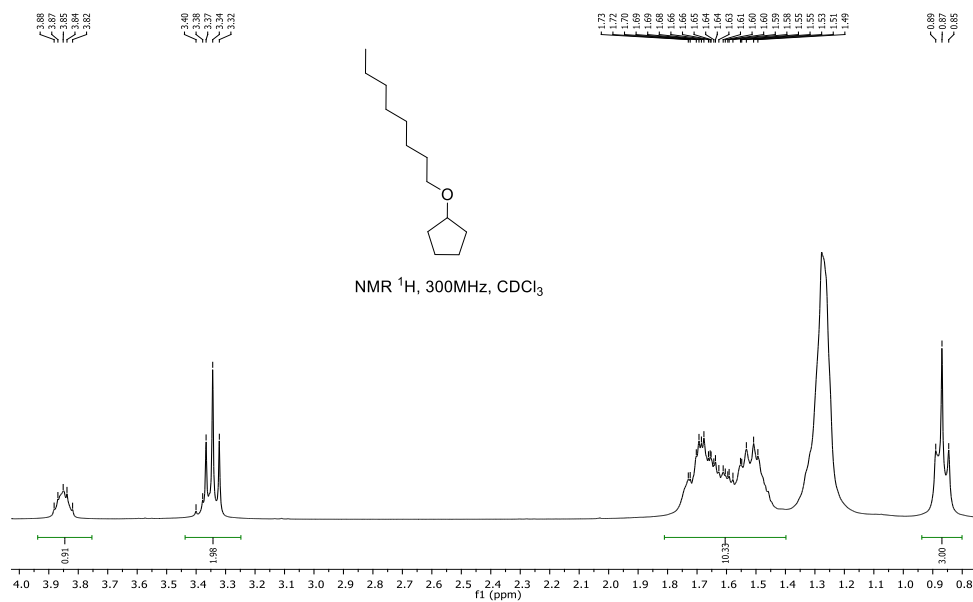


Figura 7.21. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de (Octiloxi)ciclopentanona

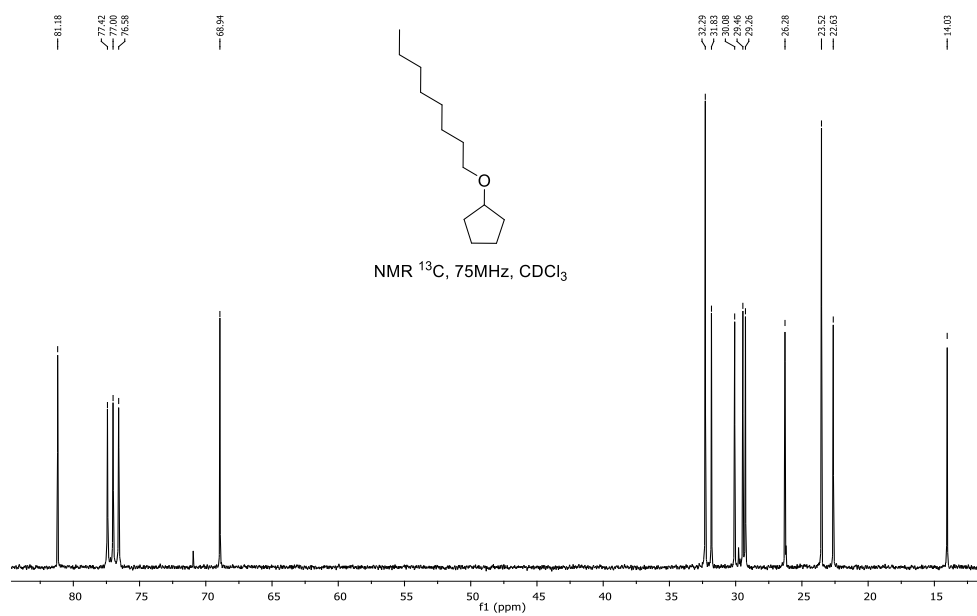


Figura 7.22. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de (Octiloxi)ciclopentanona



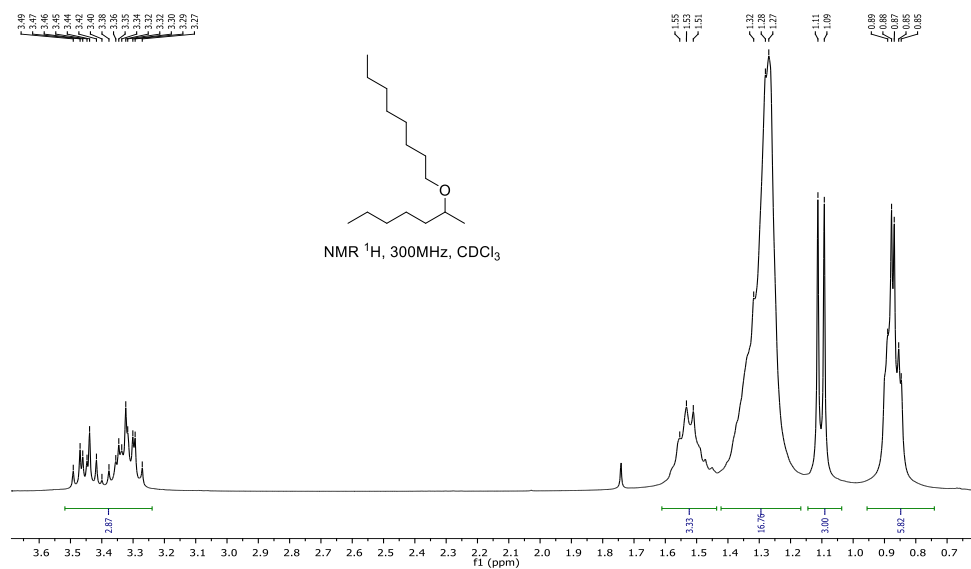


Figura 7.23. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de 1-(Heptan-2-iloxi)octano

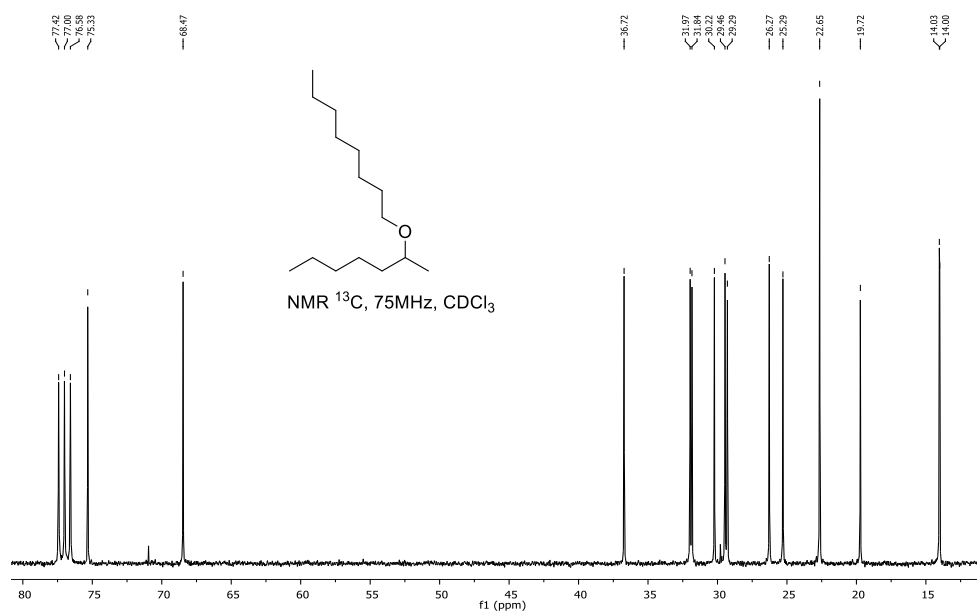


Figura 7.24. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de 1-(Heptan-2-iloxi)octano

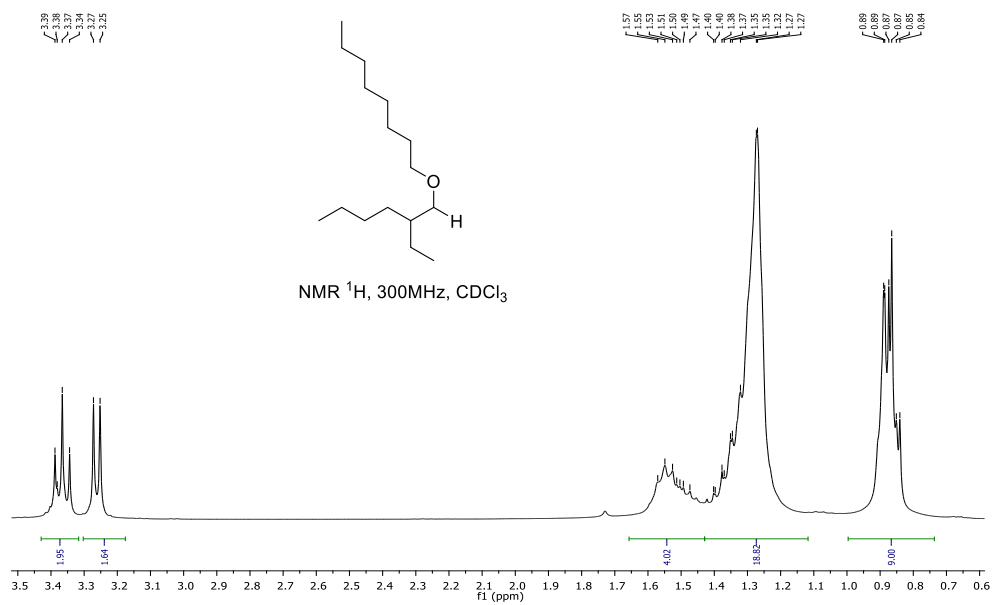


Figura 7.25. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de 1-((2-Etilhexil)oxi)octano

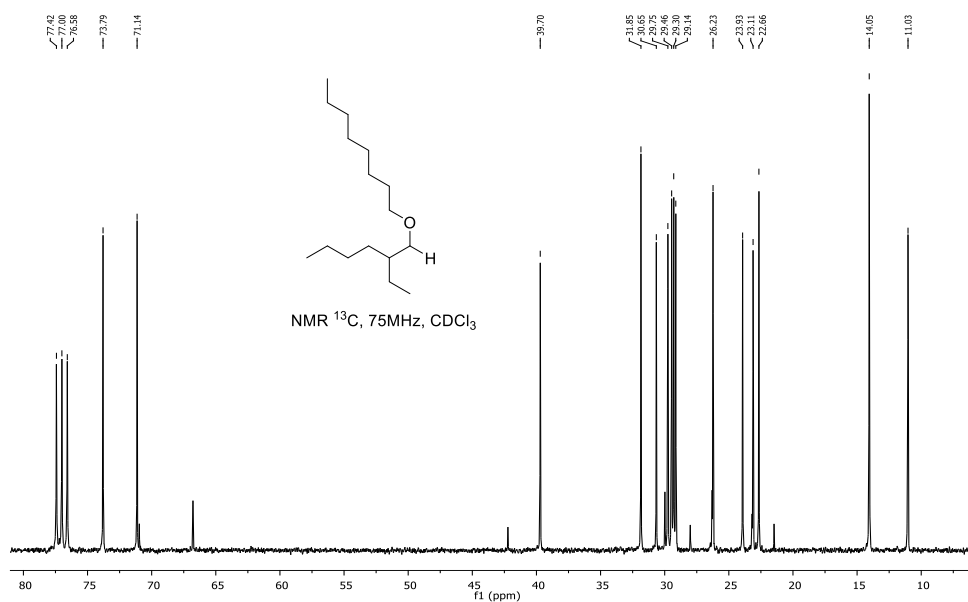


Figura 7.26. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de 1-((2-Etilhexil)oxi)octano

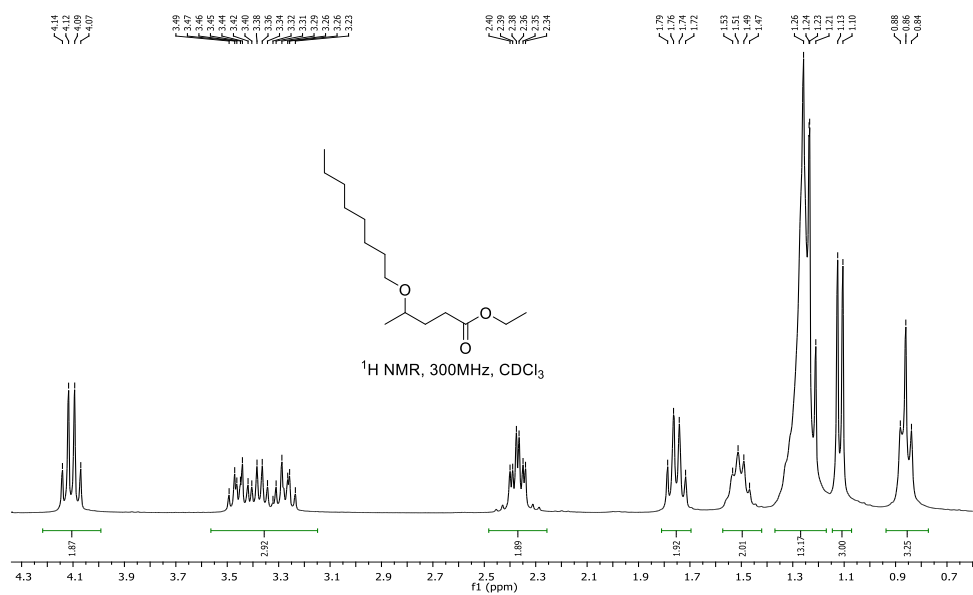


Figura 7.27. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de Etil 4-(octiloxi)pentanoato

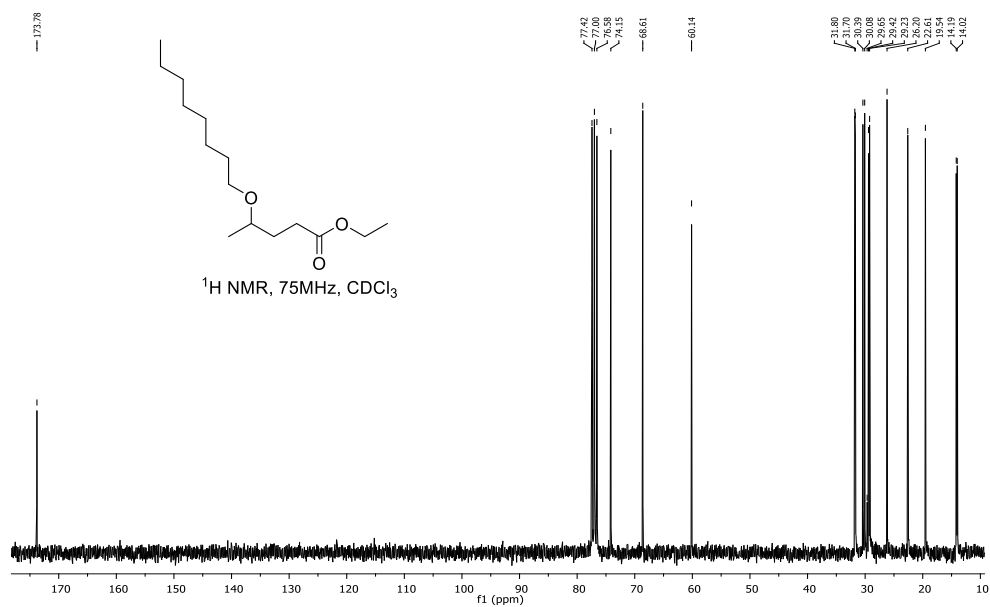


Figura 7.28. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de Etil 4-(octiloxi)pentanoato

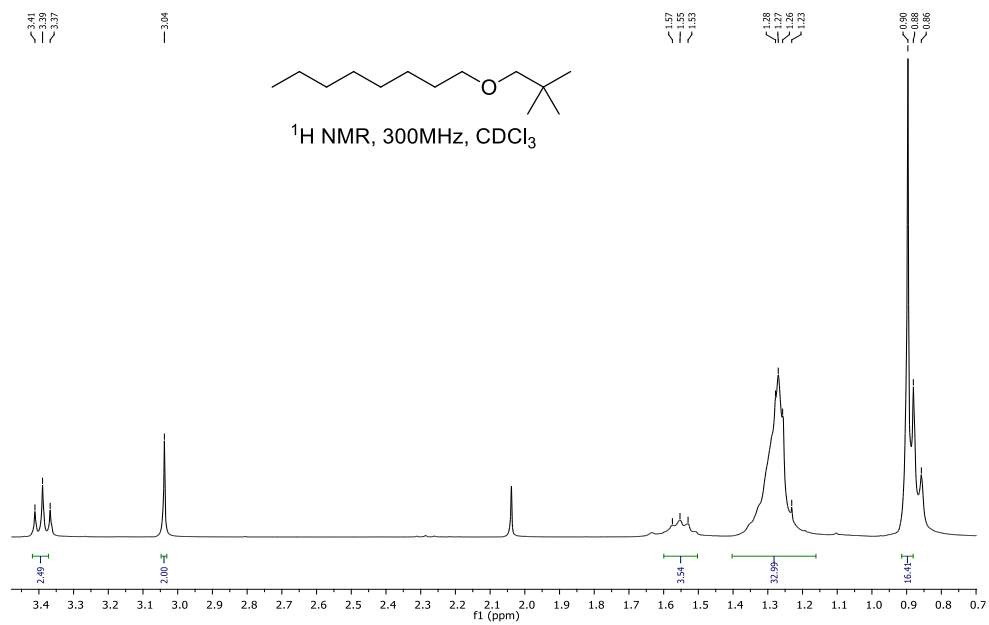


Figura 7.29. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de 1-(Neopentiloxi)octano

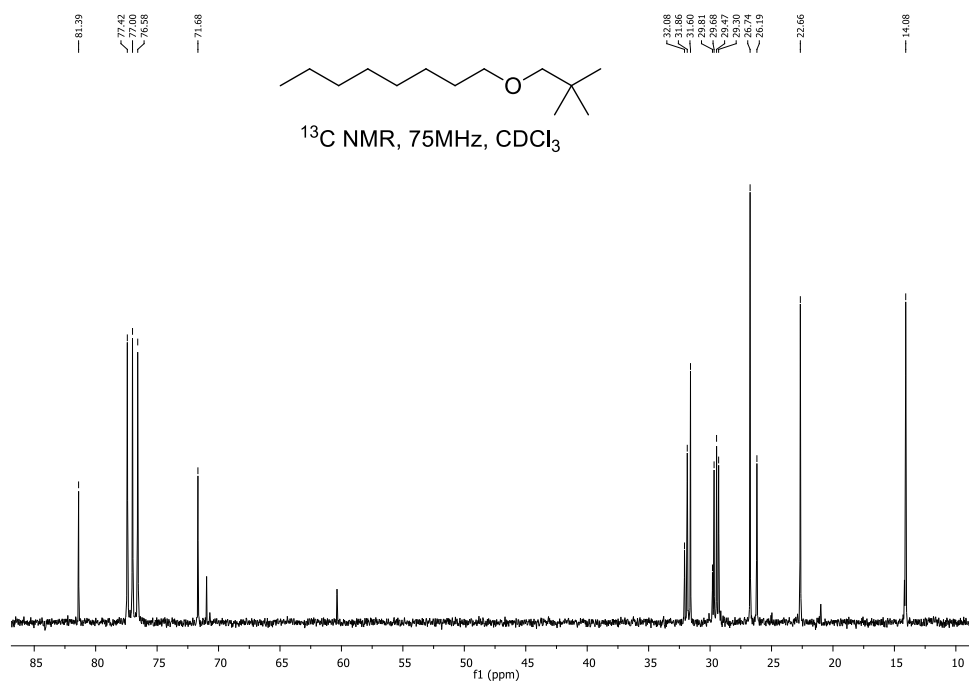


Figura 7.30. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de 1-(Neopentiloxy)octano



# Resumen



En esta Tesis Doctoral se presenta la obtención de productos de alto valor añadido a partir de moléculas plataforma derivadas de la biomasa tales como HMF, glicerina, ácido levulínico y alcoholes grasos.

Se ha llevado a cabo la síntesis de dioles con interés como monómeros para la obtención de polímeros biodegradables mediante acetalización del HMF con glicerina utilizando aluminosilicatos micro y mesoporosos como catalizadores ácidos heterogéneos. Los resultados obtenidos mostraron que la zeolita bidimensional (ITQ-2) y el material mesoporoso estructurado (MCM-41) poseen las características adecuadas para dicha reacción, pudiendo llevarse a cabo el proceso deseado con una excelente conversión y selectividad a los acetales cíclicos. El estudio se ha podido extender al empleo de diferentes compuestos furánicos y glicoles.

Por otra parte, se ha obtenido una nueva familia de surfactantes no iónicos derivados del HMF, mediante un proceso multietapa, que consiste en la ete-rificación selectiva de HMF con un alcohol graso dando lugar a un 5-alcoxi-metilfurfural, que posteriormente, se acetaliza con glicerina en presencia de un catalizador ácido heterogéneo. El estudio mostró que la zeolita BetaF, sintetizada en medio fluoruro y con una relación Si/Al = 100, posee las propiedades de acidez y adsorción óptimas para llevar a cabo el proceso obteniéndose rendimientos y selectividades excelentes y minimizando al mismo tiempo la desactivación del catalizador. La zeolita BetaF(100) se ha empleado con excelentes rendimientos en el proceso multietapa utilizando diferentes alcoholes grasos. Dichos compuestos surfactantes presentan valores de HLB comprendidos entre 4.9-6.6, y buena estabilidad térmica, por lo tanto, podrían ser empleados como emulsionantes de agua en aceite (W/O) para diversas aplicaciones industriales.

También, se ha llevado a cabo la síntesis de furfural aminorado N-sustituido (productos de interés farmacológico), mediante aminación reductiva de aldehídos furánicos con aminorados en presencia de catalizadores heterogéneos

basados en nanopartículas de Pd soportadas sobre carbón activo. El catalizador de Pd/C óptimo, con una carga metálica del 1 % en peso y un tamaño de partícula de 2.7 nm resultó ser estable y reusable en la reacción de aminación reductiva de HMF con diferentes aminas y amoniaco, así como, en la reacción en cascada utilizando nitrobenzeno, para obtener diferentes 5-(hidroximetil)-2-furfuril aminas N-sustituidas con excelentes rendimientos y selectividades.

Por último, se ha llevado a cabo síntesis quimioselectiva de precursores de surfactantes (4-alcoxipentanoatos de metilo) mediante eterificación reductiva del levulinato de metilo con alcoholes grasos. Para ello se han empleado nanopartículas de paladio sobre diferentes soportes como catalizador. Los catalizadores de Pd/C proporcionan los mejores resultados, siendo el catalizador óptimo el que presenta una carga metálica del 2.5 % en peso y tamaño de cristal alrededor de 10 nm. Se han obtenido surfactantes aniónicos mediante la saponificación de los 4-alcoxipentanoatos con excelentes propiedades tensioactivas.

Además, la eterificación reductiva se ha extendido a otros compuestos carbonílicos y alcoholes grasos, todos ellos derivados de la biomasa para la obtención de biolubricantes con excelentes resultados.

# Resum



En aquesta Tesi Doctoral es presenta l'obtenció de diferents productes d'un alt valor afegit partint de molècules plataforma derivades de la biomassa, tals com HMF, glicerina, àcid levul·línic i alcohols grassos.

S'ha dut a terme la síntesi de diols amb interès com monòmers per a l'obtenció de polímers biodegradables mitjançant l'acetalització de HMF amb glicerina. Els resultats obtinguts mostraren que la zeolita bidimensional (ITQ-2) i el material mesoporós (MCM-41) presenten les característiques adequades en aquesta reacció, podent dur-se a terme el procés desitjat amb una excel·lent conversió i selectivitat als acetals cíclics. L'estudi s'ha pogut estendre a l'ús de diferents compostos furànics i glicols.

Per un altre costat, s'ha obtingut una nova família de surfactants no iònics derivats del HMF, mitjançant un procés multietapa que consisteix en l'eterificació selectiva del HMF amb un alcohol gras per donar un 5-alcoximetilfurfural, que posteriorment s'acetalitza amb glicerina en presència d'un catalitzador àcid heterogeni. L'estudi va mostrar que la zeolita BetaF, sintetitzat en medi fluorur amb una relació Si/Al = 100, posseeix les propietats d'acidesa i adsorció òptimes per a dur a terme el procés obtenint-se rendiments i selectivitats excel·lents, minimitzant al mateix temps la desactivació del catalitzador. La zeolita BetaF(100) s'ha empleat amb excel·lents rendiments en el procés multietapa utilitzant diferents alcohols grassos. Aquests compostos surfactants presenten valors de HLB compresos entre 4.9-6.6, i bona estabilitat tèrmica, per tant, podrien ser empleats com emulsionants d'aigua en oli (W/O) per a diverses aplicacions industrials.

En altre capítol d'aquesta tesi, s'ha dut a terme la síntesi de furfuril amines N-substituídes (productes d'interès farmacològic), per mitjà de l'aminació reductiva d'aldehids furànics amb amines en presència de catalitzadors heterogenis basats en nanopartícules de Pd sobre carbó actiu. El catalitzador de Pd/C òptim, amb una càrrega metàl·lica de l'1 % en pes i una grandària

de partícula de 2.7 nm va resultar ser estable i reusable en la reacció d'aminació reductiva de HMF amb diferents amines i amoníac, així com, en la reacció en cascada utilitzant nitrobenzé, per a obtenir diferents 5-(hidroximetil)-2-furfuril amines N-substituïdes amb excel·lents rendiments i selectivitats.

Per últim, s'ha dut a terme la síntesi quimioselectiva de precursors de surfactants (4-alcoxipentanoats de metil) mitjançant eterificació reductiva del levulinatè de metil amb alcohols grassos. S'han emprat nanopartícules de pal·ladi sobre diferents suports com catalitzadors. Els catalitzadors de Pd/C proporcionen els millors resultats, sent el catalitzador òptim aquell que presenta una càrrega metàl·lica del 2.5 % en pesè i grandària de cristall al voltant de 10 nm. S'han obtingut surfactants aniònics mitjançant la saponificació dels 4-alcoxipentanoats amb excel·lents propietats tensioactives.

A més, l'eterificació reductiva s'ha estès a altres compostos carbonílics i alcohols grassos, tots ells derivats de la biomassa per a l'obtenció de biolubricants amb excel·lents resultats.



# Abstract



This Doctoral Thesis presents different improved catalytic pathways towards the production of high added value chemicals from platform molecules derived from biomass such as HMF, glycerol, levulinic acid and fatty alcohols.

First, the synthesis of diols has been studied since they show great interest as monomers for the production of biodegradable polymers. These diols have been obtained by acetalization of HMF with glycerol using micro and mesoporous aluminosilicates as heterogeneous acid catalyst. The results obtained showed that the two-dimensional zeolite (ITQ-2) and the structured mesoporous material (MCM-41) have the appropriate characteristics required for this reaction. The desired process can be carried out with an excellent conversion and selectivity to cyclic acetals. The study has been extended to the use of different furanic compounds and glycols.

Secondly, a new family of non-ionic surfactants derived from HMF has been obtained by a multi-stage process. On the first step, the selective etherification of HMF with a fatty alcohol is carried out obtaining 5-alkoxymethylfurfural which is subsequently acetalized with glycerol in the presence of a heterogeneous acid catalyst during the second step. The study showed that zeolite BetaF synthesized in a fluoride medium and with a Si/Al = 100 ratio provides the optimal acidity and adsorption properties to carry out the process obtaining excellent yields and selectivities while minimizing the deactivation of the catalyst.

Next, BetaF(100) zeolite has been used with excellent yields in the multi-stage process using different fatty alcohols. These surfactant compounds present HLB values between 4.9-6.6 and good thermal stability, therefore, they could be used as water-in-oil (W/O) emulsifiers for diverse industrial applications.

Thirdly, N-substituted furfuryl amines (products of high interest for pharmacology) have been synthesized by reductive amination of furanic aldehydes with amines in the presence of heterogeneous catalysts. These catalysts are

based on Pd nanoparticles supported on active carbon (Pd/C). The optimal Pd/C catalyst, with a metallic load of 1 % by weight and a particle size of 2.7 nm showed high stability and reusability in the reductive amination reaction of HMF with different amines and ammonia, as well as, in the cascade reaction with nitrobenzene, to obtain different 5-(hydroxymethyl)-2-furfuryl N-amines substituted with excellent yields and selectivities.

Finally, chemoselective synthesis of surfactant precursors (methyl 4-alkoxy-pentanoates) has been carried out by reductive etherification of methyl levulinate with fatty alcohols. For this purpose, palladium nanoparticles have been used on different supports as a catalyst. The Pd/C catalysts show the best results. Different metallic loadings were tested, being the optimal the catalyst with 2.5 % in weight and crystal size around 10 nm. By employing this catalyst anionic surfactants have been obtained by saponification of 4-alkoxy-pentanoates with excellent surfactant properties.

In addition, reductive etherification has been extended to other carbonyl compounds and fatty alcohols, all derived from biomass to obtain biolubricants with excellent results.

# ÍNDICE DE FIGURAS



**Capítulo 1: Introducción. . . . . 1**

1.1	Estructura de la zeolita Beta. . . . .	<b>20</b>
1.2	Estructura de la zeolita Y. . . . .	<b>22</b>
1.3	Preparación y estructura de la zeolita ITQ-2. . . . .	<b>24</b>
1.4	Estructura del material mesoporoso MCM-41 . . . . .	<b>25</b>
1.5	Actividad catalítica frente al número de átomos del metal. . . . .	<b>28</b>
1.6	Proceso de obtención de nanopartículas metálicas. . . . .	<b>29</b>
1.7	Ciclo biomasa. . . . .	<b>32</b>
1.8	Fragmento de la estructura química de la celulosa. . . . .	<b>33</b>
1.9	Estructura de un fragmento de la Hemicelulosa. . . . .	<b>34</b>
1.10	Estructura de un fragmento de la lignina. . . . .	<b>34</b>
1.11	Principales componentes de la biomasa. . . . .	<b>35</b>

**Capítulo 2: Síntesis de monómeros y surfactantes derivados de HMF y glicerina. . . . . 63**

2.1	Curva cinética de la acetalización de HMF con glicerina en presencia de zeolita HBeta y ACN como disolvente: HMF (◆), acetal <b>1a</b> (■), acetal <b>1b</b> (▲) acetales <b>1 (1a+1b)</b> (+), <b>2</b> (●), <b>3</b> (x) . . . . .	<b>73</b>
2.2	Curva cinética de la reacción de acetalización de HMF con glicerina en presencia de la zeolita HBeta y TFT:ACN (2.5 mL:2.5 mL) a temperatura de reflujo: HMF (◆), acetal <b>1a</b> (■), acetal <b>1b</b> (▲) acetales <b>1</b> (+), acetal eter (x) . . . . .	<b>76</b>
2.3	Velocidad inicial de formación de los acetales <b>1</b> empleando zeolitas BetaF con diferentes relaciones Si/Al. . . . .	<b>78</b>
2.4	Curva cinética de la acetalización de HMF con glicerina en presencia de zeolita USY: HMF (◆), acetal <b>1a</b> (■), acetal <b>1b</b> (▲) acetales <b>1</b> (+). . . . .	<b>82</b>

2.5	Curva cinética de la acetalización de HMF (1 mmol) con glicerina (2 mmol) en presencia de zeolita ITQ-2, TFT:ACN (2.5 mL:2.5 mL) a 83 °C: HMF(♦), acetal <b>1a</b> (■), acetal <b>1b</b> (▲), acetales <b>1</b> (+). . . . .	<b>84</b>
2.6	Rayos X de la zeolita ITQ-2 fresca (a) y después del segundo reuso (b). . . . .	<b>86</b>
2.7	Reusabilidad de la zeolita ITQ-2 en la acetalización del HMF con glicerina tras calcinación a 540 °C, 3 h en presencia de aire. . . . .	<b>87</b>
2.8	Curva cinética de la acetalización de HMF (1mmol) con glicerina (2 mmol) en presencia de MCM-41: HMF (♦), acetal <b>1a</b> (■), acetal <b>1b</b> (▲), acetales <b>1</b> (+). . . . .	<b>88</b>
2.9	Espectro IR de los grupos silanoles en las zeolitas HBeta (12), USY (12), ITQ-2 (15) y el material mesoporoso MCM-41 (15). . . . .	<b>89</b>
2.10	Reusabilidad del material MCM-41 en la acetalización de HMF con glicerina tras calcinación a 540 °C, 3 h en presencia de aire. . . . .	<b>89</b>
2.11	Acetales C5 ( <b>1a</b> ) y C6 ( <b>1b</b> ) derivados del HMF y glicerina. . . . .	<b>96</b>

**Capítulo 3: Síntesis de Surfactantes no iónicos por reacción de 5-Hidroximetilfurfural, glicerina y alcoholes grasos mediante un proceso multietapa empleando catalizadores ácidos heterogéneos. . . . . 103**

3.1	Estructura micelar de un surfactante disuelto en agua. . . . .	<b>106</b>
3.2	Curva cinética de la reacción de acetalización de 5-(octiloximetil)furfural con glicerina en presencia de 0.49NaBeta(12): 5-(octiloximetil)furfural (♦), acetales <b>5</b> (■). . . . .	<b>115</b>
3.3	Velocidad inicial de formación de los acetales <b>5</b> en función de la relación Al/Si+Al de las diferentes zeolitas Betas sintetizadas en medio fluoruro. . . . .	<b>118</b>



3.4	Representación de la velocidad inicial de la acetalización de 5-(octiloximetil)furfural con glicerina usando zeolitas BetaF frente al área de la banda de adsorción asociada a los grupos silanoles mediante espectroscopia infrarroja. . . . .	<b>119</b>
3.5	Espectro infrarrojo de la región de “stretching” del grupo OH de las zeolitas BetaF, BetaOH, ITQ-2 y el material MCM-41. . . . .	<b>120</b>
3.6	Curva cinética para la acetalización de 5-((octiloxi)metil)furfural con glicerina usando: BetaF(100) (■) y Beta (114) (◆). . . . .	<b>121</b>
3.7	Curva cinética de la reacción de acetalización de 5-(octiloximetil)furfural con glicerina usando la zeolita ITQ-2: 5-(octiloximetil)furfural (◆), acetales 5 (■). . . . .	<b>123</b>
3.8	Curva cinética de la reacción de acetalización del 5-(octiloximetil)furfural con glicerina usando el catalizador MCM-41: 5-(octiloximetil)furfural (◆), 5-octiloxi HMF glicerina acetales 5 (■). . . . .	<b>124</b>
3.9	Resultados reúsos de la zeolita BetaF(100) en el proceso en cascada. . . . .	<b>128</b>
3.10	Análisis termogravimétrico de los gliceril acetales del 5-(octiloximetil)furfural. . . . .	<b>131</b>

**Capítulo 4: Síntesis selectiva de Furfuril aminas N-sustituidas mediante un proceso multietapa de Aminación reductiva de Aldehídos Furánicos con aminas o nitroderivados. . . . .143**

4.1	Curva cinética de la aminación reductiva de HMF con anilina con 1% Pd/C: amina 2 (▲), imina 1 (◆). . . . .	<b>152</b>
4.2	Curva cinética de la aminación reductiva de HMF con anilina en presencia de 1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : amina 2 (▲), imina 1 (◆), amina 2a (●). . . . .	<b>153</b>
4.3	Aminación reductiva de furfural con anilina utilizando 1% Pd/C: amina 4 (▲), imina 3 (◆). . . . .	<b>154</b>

4.4	Aminación reductiva de furfural con anilina utilizando 1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : amina <b>4</b> (▲), imina <b>3</b> (◆), amina <b>4a</b> (●). . . . .	<b>155</b>
4.5	Aminación reductiva de furfural con anilina en presencia de 1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> utilizando una relación molar sustrato/catalizador de 848: amina <b>4</b> (▲), imina <b>3</b> (◆), amina <b>4a</b> (●). . . . .	<b>155</b>
4.6	Espectro IR de las iminas <b>1</b> (Azul) y <b>3</b> (Negro) adsorbidas sobre 1% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	<b>156</b>
4.7	Espectro IR de adsorción de la imina <b>1</b> (azul) y <b>3</b> (negro) sobre alúmina. . . . .	<b>158</b>
4.8	Espectros de IR de adsorción de CO de la muestra de 1 % Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 25 °C y al aumentar la dosificación de CO (0,1 mbar a 9 mbar). La banda de infrarrojos a 2149 cm <sup>-1</sup> se debe a Pd <sup>2+</sup> , 2097 cm <sup>-1</sup> Pd(111), 2073 cm <sup>-1</sup> Pd(111) de vértices y 1984 y 1929 cm <sup>-1</sup> especies CO puente. . . . .	<b>159</b>
4.9	Aminación reductiva de HMF con anilina utilizando 0.2% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : amina <b>2</b> (▲), imina <b>1</b> (◆), amina <b>2a</b> (●). . . . .	<b>162</b>
4.10	Aminación reductiva de HMF con anilina utilizando 5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : amina <b>2</b> (▲), imina <b>1</b> (◆), amina <b>2a</b> (●). . . . .	<b>162</b>
4.11	Aminación reductiva de Furfural con anilina utilizando 0.2% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : amina <b>4</b> (▲), imina <b>3</b> (◆), amina <b>4a</b> (●). . . . .	<b>163</b>
4.12	Aminación reductiva de Furfural con anilina utilizando 5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : amina <b>4</b> (▲), imina <b>3</b> (◆), amina <b>4a</b> (●). . . . .	<b>163</b>
4.13	Espectro DRIFT de adsorción de CO sobre (a) 10% Pd/C, (b) 5% Pd/C, (c) 1% Pd/C y (d) 0.2% Pd/C. . . . .	<b>167</b>
4.14	Aminación reductiva de furfural con anilina utilizando 5 % Pd/C: (◆) imina <b>3</b> ; (▲) amina <b>4</b> . . . . .	<b>169</b>
4.15	Estudio de la reusabilidad del catalizador Pd/C. . . . .	<b>170</b>
4.16	Prueba lixiviado de la muestra de 1%Pd/C sample en la aminaión reductiva de HMF con anilina: Imina <b>1</b> (◆); Amina <b>2</b> (■). . . . .	<b>171</b>

- 4.17 Aminación reductiva de HMF con nitrobenzeno mediante un proceso en cascada utilizando como catalizador 1 % Pd/C. . . . . **174**

**Capítulo 5: Síntesis quimioselectiva de surfactantes y biolubricantes derivados del ácido levulínico y cetonas mediante eterificación reductiva. . . . . 183**

- 5.1 Resultados de la eterificación reductiva de levulinato de metilo con octanol en presencia de 5% Pd/C: (■) 1:2 ML:1-octanol y (◆) 2:1 ML:1-octanol. . . . . **192**
- 5.2 Valores de TOF frente al tamaño de cristal de los catalizadores de Pd/C en la reacción de eterificación reductiva de LM con octanol. . . . . **196**
- 5.3 Eterificación reductiva de pivaldehído utilizando 0.5% Pd/C: (■) acetal **5**, y (▲) producto **6**. . . . . **198**
- 5.4 Eterificación reductiva de pivaldehído utilizando 1.5% Pd/C: (■) acetal **5**, y (▲) producto **6**. . . . . **198**
- 5.5 Eterificación reductiva de pivaldehído utilizando 2.5 % Pd/C: (■) acetal **5**, y (▲) producto **6**. . . . . **199**
- 5.6 Eterificación reductiva de pivaldehído utilizando 5% Pd/C: (■) acetal **5**, y (▲) producto **6**. . . . . **199**
- 5.7 Valores de TOF obtenidos en la eterificación reductiva de pivaldehído con octanol empleando catalizadores de Pd/C con diferente tamaño de cristal. . . . . **200**
- 5.8 Reacción de eterificación reductiva de LM con octanol: (■) 160°C and (◆) 120°C. . . . . **201**
- 5.9 Reacción de eterificación reductiva de LM con octanol: (■) 3.5 mL/min H<sub>2</sub> y (◆) 1.5 mL/min H<sub>2</sub>. . . . . **202**
- 5.10 Prueba lixiviado catalizador 2.5 % Pd/C en la eterificación reductiva de Levulinato de metilo con Octanol. . . . . **205**

5.11	Reúsos del catalizador 2.5 % Pd/C en la eterificación reductiva de LM con octanol. . . . .	<b>206</b>
5.12	Reúsos del catalizador 2.5 % Pd/C en la eterificación reductiva de levulinato de metilo con etanol. . . . .	<b>207</b>
5.13	Tensión superficial del tetradecanoato sódico (0.001M, 0.0025M), 4-octiloxipentanoato sódico (0.001M, 0.0025M) y agua miliQ. . .	<b>208</b>

**Capítulo 7: Anexos. . . . .227**

7.1	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de (2-(5-(octiloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxolan-4-il)metanol <b>2a</b> y 2-(5-(octiloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol <b>2b</b> . . . . .	<b>229</b>
7.2	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de (2-(5-(octiloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxolan-4-il)metanol <b>2a</b> y 2-(5-(octiloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol <b>2b</b> . . . . .	<b>230</b>
7.3	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de (2-(5-(deciloxi)metil)furan-2-il)-1,3-dioxolan-4-il)metanol, y 2-(5-(deciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol. . . . .	<b>231</b>
7.4	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de (2-(5-(deciloxi)metil)furan-2-il)-1,3-dioxolan-4-il)metanol, y 2-(5-(deciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol. . . . .	<b>232</b>
7.5	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de (2-(5-(dodeciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxolan-4-il)metanol, y 2-(5-(dodeciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol. . . . .	<b>233</b>
7.6	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de (2-(5-(dodeciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxolan-4-il)metanol, y 2-(5-(dodeciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol. . . . .	<b>234</b>
7.7	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de (2-(5-(hexadeciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxolan-4-il)metanol,2-(5-(hexadeciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol. . . . .	<b>235</b>

---

7.8	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de (2-(5-(hexadeciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxolan-4-il)metanol,2-(5-(hexadeciloximetil)furan-2-il)-1,3-dioxan-5-ol. . . . .	<b>236</b>
7.9	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de 4-(Octiloxi)pentanoato de metilo. . . . .	<b>237</b>
7.10	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de 4-(Octiloxi)pentanoato de metilo. . . . .	<b>238</b>
7.11	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de 4-(Deciloxi)pentanoato de metilo. . . . .	<b>239</b>
7.12	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de 4-(Deciloxi)pentanoato de metilo. . . . .	<b>240</b>
7.13	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de 4-(Dodeciloxi)pentanoato de metilo. . . . .	<b>241</b>
7.14	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de 4-(Dodeciloxi)pentanoato de metilo. . . . .	<b>242</b>
7.15	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de 4-(Hexadeciloxi)pentanoato de metilo. . . . .	<b>243</b>
7.16	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de 4-(Hexadeciloxi)pentanoato de metilo. . . . .	<b>244</b>
7.17	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de 4-(Octadeciloxi)pentanoato de metilo. . . . .	<b>245</b>
7.18	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de 4-(Octadeciloxi)pentanoato de metilo. . . . .	<b>246</b>
7.19	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de 1-(Pentan-2-iloxi)octano. . . . .	<b>247</b>
7.20	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de 1-(Pentan-2-iloxi)octano. . . . .	<b>248</b>
7.21	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de (Octiloxi)ciclopentanona. . . . .	<b>249</b>
7.22	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de (Octiloxi)ciclopentanona. . . . .	<b>250</b>
7.23	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de 1-(Heptan-2-iloxi)octano. . . . .	<b>251</b>
7.24	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de 1-(Heptan-2-iloxi)octano. . . . .	<b>252</b>
7.25	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de 1-((2-Etilhexil)oxi)octano. . . . .	<b>253</b>
7.26	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de 1-((2-Etilhexil)oxi)octano. . . . .	<b>254</b>
7.27	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de Etil 4-(octiloxi)pentanoato. . . . .	<b>255</b>
7.28	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de Etil 4-(octiloxi)pentanoato. . . . .	<b>256</b>
7.29	Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de 1-(Neopentiloxi)octano. . . . .	<b>257</b>
7.30	Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de 1-(Neopentiloxi)octano. . . . .	<b>258</b>



# ÍNDICE DE ESQUEMAS





---

<b>Capítulo 1: Introducción.</b>	<b>1</b>
1.1 Estructuras químicas de productos de Química Fina.	9
1.2 Ejemplo intercambio catiónico en zeolitas	16
1.3 Centros ácidos Lewis y Brönsted en zeolitas	17
1.4 Métodos de variación de la relación Si/Al de la red de una zeolita	19
1.5 Efectos de polarización de los centros ácidos de Brönsted ocasionada por los aluminios extrared (EFAL)	19
1.6 Moléculas plataforma derivadas de la biomasa	36
1.7 Ejemplos de transformaciones sintéticas del HMF realizadas en nuestro grupo de investigación.	38
1.8 Obtención de la glicerina mediante la reacción de saponificación en la fabricación de jabón	40
1.9 Obtención de glicerina como subproducto en la obtención de biodiesel.	41
1.10 Posibles transformaciones de la glicerina.	42
1.11 Estructura de Quinoxalinas y Bencimidazoilquinoxalinas.	43
1.12 Posibles transformaciones del Ácido Levulínico.	45
1.13 Derivados del levulinato de etilo.	46
<b>Capítulo 2: Síntesis de monómeros y surfactantes derivados de HMF y glicerina.</b>	<b>63</b>
2.1 Productos obtenidos en la reacción de acetalización del HMF con glicerina en presencia de zeolita HBeta.	67
2.2 Mecanismo de la formación de acetales cíclicos de aldehídos con glicerina y su isomerización.	71

**Capítulo 3: Síntesis de Surfactantes no iónicos por reacción de 5-Hidroximetilfurfural, glicerina y alcoholes grasos mediante un proceso multietapa empleando catalizadores ácidos heterogéneos. . . . . 103**

- 3.1 Surfactantes derivados del HMF. . . . . **107**
- 3.2 Síntesis de Gliceril acetales del 5-alcoximetil-2-furfural mediante un proceso multietapa. . . . . **109**
- 3.3 Proceso en cascada (acetalización seguido de eterificación) para la preparación de los gliceril acetales del 5-(octiloximetilfurfural) 5. . . . . **110**
- 3.4 Síntesis de Gliceril acetales del 5-alcoximetil-2-furfural mediante un proceso multietapa. . . . . **126**

**Capítulo 4: Síntesis selectiva de Furfuril aminas N-sustituidas mediante un proceso multietapa de Aminación reductiva de Aldehídos Furánicos con aminas o nitroderivados. . . . . 143**

- 4.1 Síntesis de aminas 5-(hidroximetil)-2-furfuril N-sustituidas mediante una reacción tipo Mannich. . . . . **145**
- 4.2 Método indirecto (a) y directo (b) de la aminación reductiva de HMF con aminas primarias. . . . . **146**
- 4.3 Aminación reductiva directa de HMF con Anilina. . . . . **150**
- 4.4 Aminación reductiva directa del furfural con Anilina. . . . . **153**
- 4.5 Reacción de aminación reductiva en cascada utilizando nitrocompuestos. . . . . **173**

<b>Capítulo 5: Síntesis quimioselectiva de surfactantes y biolubricantes derivados del ácido levulínico y cetonas mediante eterificación reductiva. . . . .</b>	<b>183</b>
5.1 Eterificación reductiva de levulinato de metilo con alcoholes alifáticos. . . . .	<b>186</b>
5.2 Mecanismo propuesto para la eterificación reductiva de compuestos carbonílicos con alcoholes. . . . .	<b>187</b>
5.3 Eterificación reductiva de levulinato de metilo con octanol. . . . .	<b>191</b>
5.4 Reacción de eterificación reductiva de pivaldehído con octanol. .197	
5.5 Obtención de la sal sódica del ácido 4-octiloxipentanoico a partir del éster metílico correspondiente. . . . .	<b>208</b>



# ÍNDICE DE TABLAS



<b>Capítulo 1: Introducción</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1 Factor E en diferentes sectores de la Industria química . . . . .	<b>7</b>
1.2 Comparativa catalizadores homogéneos y heterogéneos . . . . .	<b>11</b>
1.3 Clasificación de las zeolitas según su tamaño de poro . . . . .	<b>14</b>
1.4 Relación acidez de una zeolita en función del número de aluminios en la segunda esfera de coordinación . . . . .	<b>18</b>
<b>Capítulo 2: Síntesis de monómeros y surfactantes derivados de HMF y glicerina.</b> . . . . .	<b>63</b>
2.1 Resultados de la acetalización de furfural (FAL) con glicerina descritos en la bibliografía . . . . .	<b>69</b>
2.2 Resultados de la acetalización de HMF con glicerina en presencia de la zeolita HBeta empleando diferentes mezclas de disolventes . . . . .	<b>74</b>
2.3 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores. . . . .	<b>77</b>
2.4 Resultados de la reacción de acetalización de HMF con glicerina en presencia de zeolitas Beta sintetizadas en medio fluoruro (Beta F) . . . . .	<b>79</b>
2.5 Reacción de acetalización HMF con glicerina en presencia de diferentes catalizadores ácidos heterogéneos . . . . .	<b>81</b>
2.6 Cantidad y distribución de la materia orgánica extraída para cada catalizador. . . . .	<b>82</b>
2.7 Resultados de la acetalización de HMF con glicerina en presencia de la zeolita ITQ-2 utilizando disolventes con distinta polaridad. . . . .	<b>85</b>
2.8 Síntesis de acetales derivados de anillos furánicos empleando la zeolita ITQ-2. . . . .	<b>91</b>

**Capítulo 3: Síntesis de Surfactantes no iónicos por reacción de 5-Hidroximetilfurfural, glicerina y alcoholes grasos mediante un proceso multietapa empleando catalizadores ácidos heterogéneos. . . . . 103**

- 3.1 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores. . . . . **112**
- 3.2 Resultados de la acetalización de 5-(octiloximetil)furfural con glicerina en presencia de diferentes catalizadores. . . . . **114**
- 3.3 Características fisicoquímicas de las zeolitas Beta. . . . . **117**
- 3.4 Resultados de la síntesis de gliceril acetales del 5-(octiloximetil)furfural (5) mediante un proceso en cascada. . . . . **127**
- 3.5 Resultados de la reacción en cascada empleando diferentes alcoholes grasos en presencia de zeolita BetaF(100) . . . . . **129**

**Capítulo 4: Síntesis selectiva de Furfuril aminas N-sustituidas mediante un proceso multietapa de Aminación reductiva de Aldehídos Furánicos con aminas o nitroderivados. . . . . 143**

- 4.1 Tamaño de cristal de las nanopartículas de las muestras 1 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 1 % Pd/C . . . . . **151**
- 4.2 Resultados de la aminación reductiva de HMF con Anilina utilizando diferentes catalizadores de Paladio . . . . . **151**
- 4.3 Resultados de la aminación reductiva de Furfural con Anilina utilizando diferentes catalizadores de Paladio . . . . . **154**
- 4.4 Distribución del tamaño de partícula del Pd en los catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determinados por TEM . . . . . **161**
- 4.5 Información obtenida mediante imagines de TEM de diferentes muestras de Pd/C . . . . . **165**
- 4.6 Actividad catalítica de diferentes muestras de Pd/C con distinto tamaño de cristal en la aminación reductiva de HMF con anilina. . . **166**



- 4.7 Energías de activación obtenidas para las diferentes muestras de Pd/C en la aminación reductiva de HMF con anilina. . . . . **168**
- 4.8 Resultados de aminación reductiva directa de HMF con diferentes aminas primarias empleando como catalizador 1% Pd/C. . . . . **172**

**Capítulo 5: Síntesis quimioselectiva de surfactantes y biolubricantes derivados del ácido levulínico y cetonas mediante eterificación reductiva. . . . . 183**

- 5.1 Resultados de la eterificación reductiva de levulinato de metilo con 1-octanol utilizando diferentes catalizadores de Pd soportado. . . **191**
- 5.2 Información obtenida mediante imagines de TEM de diferentes muestras de Pd/C . . . . . **195**
- 5.3 Resultados de la eterificación reductiva de LM con octanol empleando catalizadores de Pd/C . . . . . **197**
- 5.4 Eterificación reductiva de LM con alcoholes grasos utilizando como catalizador 2.5 % Pd/C. . . . . **203**
- 5.5 Eterificación reductiva de compuestos carbonílicos derivados de la biomasa con alcoholes grasos empleando 2.5 % Pd/C como catalizador. . . . . **204**



# Abreviaturas

ACN Acetonitrilo.

AL Ácido Levulínico.

CG Cromatografía de gases.

DFF 2,5-Diformilfurano.

DHA Dihidroxiacetona.

DOE Departamento de Energía de los Estados Unidos.

DRX Difracción de rayos X.

EFAL Aluminio extrarred.

EQ Factor medioambiental.

FAL Aluminio en red.

FAU Estructura Faujasita.

FDCA 2,5-Furanodicarboxílico.

FID Detector de ionización de llama.

FTIR Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

GTBE Gliceril tert-butil éter.

HLB Equilibrio hidrofílico-lipofílico (*Hydrophilic-Lipophilic Balance*)

HMF 5-hidroximetilfurfural.

HSV-1 Virus del herpes simple.

IR Espectroscopía Infrarroja.

LM Levulinato de Metilo

MTBE Metil-terbutil éter.

MTHF 2-Metiltetrahidrofurano.

OBMF 5,5'-(oxi-bis(metilen))bis-2-furfural.

PTSA Ácido *p*-toluensulfónico.

SBU'S Estructuras secundarias.

TFT Trifluorotolueno.

TG Análisis termogavimétrico.

Tm Tonelada métrica.

TMS Trimetilsilano.

USY Zeolitas Y ultraestables

VIH Virus de la inmunodeficiencia humana.

