

Universidad Nacional del Litoral
Facultad de Ingeniería Química

Tesis

Presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para obtener el grado académico de

Doctor en Química

En el campo de:
Catálisis Heterogénea

Título de la Tesis:

“Deshidratación Catalítica de D-Xilosa con Sólidos Ácidos para la Producción de Furfural”

Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC) – Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), UNL-CONICET

Autor:

Michael Nicolas Vanoy Villamil

Director de Tesis: Dra. Cristina L. Padró
Co-Director de Tesis: Dr. Carlos R. Apesteguía

Jurados:

Dr. Sergio G. Marchetti
Dra. Sandra Casuscelli
Dr. Carlos Pieck
Dr. Javier Grau
Dr. Rodolfo Brandi

Año de presentación:
2014

*A Dios por permitirme estar aquí y ahora
A mi amada madre Ana Yibe
A mis amados hermanos Frank y Camilo
A mis amados sobrinos Vero y Matías,
A mí amada novia y futura esposa Carolina
A mí querida cuñada Lorena y su familia
A mis queridos amigos en Colombia
Diego, Danny, Mario,
Gerardo, Daniel y Francisco
A mis queridos amigos en Argentina
Juan, Nadia, Mauricio y Hernán*

Agradecimientos.

En primera instancia quiero agradecer a Dios el permitirme estar hoy presente y alcanzar este logro en mi vida. Seguidamente quiero agradecer a Cristina por su tiempo y dedicación para la realización y culminación de esta tesis junto a Carlos por sus aportes a esta. Quiero especialmente agradecer a mi madre, la inspiradora, ejemplo de esfuerzo y trabajo, cuyos valores inculcados me han hecho la persona que soy hoy en día. A mis hermanos Frank y Camilo, que han sido un apoyo incesante para lograr culminar con éxito este doctorado. Especialmente agradezco el amor brindado por mi sobrina Vero, cuya ternura ha sido la fuerza de seguir a diario, junto a Matías, una personita, bendición de Dios, que dentro de poco tiempo estará con nosotros alegrándonos la vida. Especialmente agradezco a mi novia y futura esposa Carito, que ha sido el soporte, aliento incondicional y fortaleza diaria en los momentos felices y más en los difíciles, porque ella es el motivo de mi alegría diaria y gracias a su amor y al de mi familia, la vida es maravillosa. Quiero agradecer a mi cuñada Lorena y a toda su familia, especialmente a Marlene por hacerme sentir parte de su familia y así mismo sentir el calor de hogar. No serían completos estos agradecimientos sin mencionar a mis Gloria, Stella y William, que gracias a su apoyo y buen ejemplo he podido llegar a este punto de mi vida. El agradecimiento lo extiendo muy especialmente a mis amigos en Colombia, Mario, Danny, Giovanni, Leonardo y especialmente a Diego y Gerardo que más que amigos han sido hermanos que me han apoyado y entendido en los buenos como en los malos momentos. No olvido a mis amigos en Argentina, a Magdalena, Sol, Hernán y especialmente a Juan, Nadia y Mauricio, que hicieron mi vida especial desde que inicié mi estadía en Argentina y los cuales nunca olvidare.

Mi más sincera gratitud con todos ustedes.

Nicolás Vanoy

Resumen de Tesis.

En el capítulo I se abordan temas concernientes a la relevancia del tema propuesto, como también los amplios usos del producto buscado, junto con una descripción de las posibles reacciones químicas que puede experimentar este producto como bloque de construcción de muchos otros ampliamente usado. Adicionalmente se describe en detalle las metodologías industriales usadas para la producción del producto deseado. También se muestra un esquema de reacción y se dilucidan detalladamente las posibles vías de reacción que ocasionan la disminución en el rendimiento del producto buscado como son reacciones de fragmentación, que puede sufrir la D-xilosa, reacciones de condensación, las cuales puede darse por la reacción de furfural con intermediarios de la deshidratación de xilosa a furfural, también reacciones de resinificación, las cuales se dan entre moléculas de furfural y llevan a la formación de productos poliméricos. Adicionalmente también se muestran ciertas reacciones de isomerización que se pueden presentar como son la formación de xilulosa (un isómero estructural de la xilosa) y lixosa (un epímero de la xilosa).

En el capítulo II se aborda el estado del arte del tema en cuestión, se muestra detalladamente como el uso de ciertos materiales catalíticos y condiciones experimentales favorece o no la producción de furfural como son el uso de catálisis homogénea o heterogénea e inclusive sin presencia de catalizador alguno.

En el capítulo III y IV se explica en detalle las técnicas usadas para la caracterización de los catalizadores empleados en la reacción estudiada y se muestra la forma en la cual se llegan a calcular estas propiedades físico-químicas como son su estructura cristalina, por DRX, la superficie específica, tamaño de poro, volumen de poro, etc., por sortimetría, la naturaleza y densidad de los sitios ácidos por IR-Piridina y

TPD-NH₃ respectivamente, también por titulación en fase acuosa se determinó la acidez de los catalizadores y por último se determinó a temperatura ambiente la adsorción de reactivo y producto sobre la superficie del catalizador. Estas caracterizaciones revelaron que el catalizadores sintetizados en el laboratorio (HMCM-22 y Sn-BEA) poseen estructuras cristalinas similares a las reportadas en la literatura, la acidez de los sólidos respecto a su naturaleza Brønsted es en el orden siguiente: HMCM-22 > HBEA > SiO₂-Al₂O₃ (por IR-Piridina, evacuación a 150°C) y de naturaleza Lewis en el siguiente orden: γ -Al₂O₃ > HMCM-22 > HBEA > SiO₂-Al₂O₃ > Sn-BEA (por IR-Piridina, evacuación a 150°C) y según su densidad de sitios ácidos, se dio en el siguiente orden: HBEA > HMCM-22 > SiO₂-Al₂O₃ > γ -Al₂O₃ > Sn-BEA. La determinación de la acidez en fase acuosa mostro el siguiente orden: Amberlyst-35 > SiO₂-Al₂O₃ > HBEA > HMCM-22 > Sn-BEA > γ -Al₂O₃. La adsorción de D-xilosa sobre los catalizadores (a temperatura ambiente), se dio en el siguiente orden: γ -Al₂O₃ > Amberlyst-36 > HBEA y la adsorción de furfural (a temperatura ambiente), se dio en el siguiente orden: Amberlyst-36 > γ -Al₂O₃ > HBEA.

En el capítulo V se muestra en detalle el equipo para los ensayos catalíticos y la puesta en marcha de la reacción estudiada, en donde se especifica muy detalladamente las metodologías analíticas usadas que permiten el análisis y la cuantificación del reactivo y los productos, como son por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC por detección con índice de refracción o por derivatización con UV-VIS) y cromatografía de gases (CG con detección por ionización de llama). Aquí vale la pena mencionar que el método de cuantificación por índice de refracción permite el análisis de los isómeros producidos, lo que no fue posible al emplear el método de derivatización de azúcares.

En el capítulo VI se muestran los resultados catalíticos, en donde primero se realizó un blanco de reacción a la temperatura de reacción y se determinó que solo el 20% de la D-xilosa se convierte y solo el 5% de esta produce furfural. Al emplear γ - Al_2O_3 en agua a 140°C , convierte el 80% de la D-xilosa en 6 horas de reacción pero produce un 18% de furfural que se degrada hasta un 5%, indicando la necesidad de estabilizar el furfural formado. Por ello se estudió el efecto de la pérdida de furfural en tolueno, tolueno-agua (1:1) y agua en presencia y ausencia de catalizador y se determinó que hay una mayor pérdida de furfural en agua sin presencia de catalizador y aun más cuando está presente el catalizador. En tolueno el furfural es estable y en tolueno-agua la pérdida fue poca, esto indica que se necesita un sistema bifásico para extraer el furfural formado en el seno de la reacción. Por tan fin se estudió tres sistemas de solventes metil isobutil cetona (MIBK)-agua, 2-butanol-agua y tolueno-agua y se les determinó la constante de reparto frente a la adición de una masa conocida de furfural, con esto se determinó que el sistema MIBK-agua estabiliza más al furfural (a temperatura ambiente), pero al ensayar este sistema en las condiciones de reacción (T : 140°C y sistema de solventes en proporción 1 a 1, se encontró que no mejora el rendimiento a furfural, en donde el sistema tolueno-agua fue superior. Al estudiar el efecto de la proporción de solventes, al usar una mayor proporción de tolueno que de agua (70:30) se obtuvo un rendimiento casi tres veces mayor hacia furfural que con menor proporción de tolueno, en presencia de γ - Al_2O_3 a 140°C . Al ensayar catalizadores de tipo zeolíticos (HMCM-22, HBEA y Sn-BEA), se obtuvieron conversiones casi completas de D-xilosa, con la excepción de la HMCM-22 con la que se obtuvo solo un 60% de conversión, lo cual se atribuye a problemas difusivos del sustrato por su sistema de canales bidimensionales. La zeolita Sn-BEA fue más activa en la producción de furfural pero adicionalmente fue la que produjo mayoritariamente productos de

isomerización (xilulosa y lixosa). Cuando se emplean sólidos no zeolíticos ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Amberlyst-36) se alcanzan conversiones casi completas de D-xilosa, la resina catiónica (Amberlyst-36) muestra una mayor velocidad inicial de formación de furfural pero después de un tiempo se desactiva. El catalizador que mayor rendimiento a furfural mostro al final de la reacción fue la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Adicionalmente con la Amberlyst-36, un catalizador con acidez netamente Brønsted, no fue activo en la producción de productos de isomerización como si lo fueron todos los demás catalizadores con sitios ácidos de naturaleza Lewis, lo que indica esto es que la producción de furfural se puede dar por dos vías, una directa, en presencia de sitios ácidos Brønsted y otra en dos etapas, una primera con formación de xilulosa (isómero de la D-xilosa) y un paso posterior que requiere la deshidratación de este isómero para formar furfural.

Capítulo I: Introducción y Objetivos	I-3
I-1. Objetivos de la Tesis	I-3
I-2. Introducción	I-4
I-2.1. Relevancia del Tema	I-4
I-2.1.1. Residuos Agrícolas Generados a Nivel Mundial	II-4
I-2.1.2. Componentes de los Residuos Agrícolas	I-5
I-2.1.3. Producción de Furfural a partir de la Hemicelulosa	I-6
I-2.1.4. Métodos para Aprovechamiento de los Residuos Agrícolas	I-8
I-2.1.5. Procesos Industriales para la Producción de Furfural	I-10
I-3. Reactividad del Furfural	I-18
I-3.1. Compuestos Derivados a partir de Furfural	I-19
I-3.2. Reacción de Alquilación	I-22
I-3.3. Reacción de Cannizzaro	I-22
I-3.4. Reacción de Acetilación y Acilación	I-23
I-3.5. Reacción de Condensación (Knoevenagel)	I-24
I-3.6. Reacción de Reducción y Aminación Reductiva	I-24
I-3.7. Reacción de Decarbonilación	I-25
I-3.8. Reacción de Oxidación	I-25
I-3.9. Reacciones de Halogenación y Nitración	I-26
I-3.10. Reacción de Grignard	I-27
I-3.11. Reacción de Resinificación	I-27
I-4. Referencias Bibliográficas	I-30

Capítulo II: Estado del Arte	II-2
II-1. Introducción	II-2
II-2. Deshidratación No Catalítica de D-Xilosa	II-3
II-3. Generalidades de la Reacción de Deshidratación Catalítica de D-Xilosa a Furfural	II-6
II-3.1. Esquema de la Reacción	II-6
II-3.2. Reacción de deshidratación de D-xilosa	II-8
II-3.3. Reacciones de Isomerización	II-9
II-3.4. Reacciones de Fragmentación	II-12
II-3.5. Reacciones de Condensación	II-13
II-4. Catálisis Homogénea	II-14
II-5. Catálisis Heterogénea	II-21
II-6. Referencias Bibliográficas	II-27
 Capítulo III: Experimental.	
III-1. Reactivos, Catalizadores Comerciales y Gases Empleados	III-3
III-2. Propiedades Físicas	III-4
III-2.1. Difracción de Rayos-X	III-4
III-2.1.1. Técnica de Difracción de Rayos-X.....	III-4
III-2.1.2. Condiciones Experimentales.....	III-6
III-2.2. Determinación de Área Superficial Específica	III-6
III-2.2.1. Fundamentos del Método BET.....	III-6

III-2.2.2. Condiciones Experimentales.....	III-10
III-2.3. Espectroscopia de Absorción Atómica.....	III-10
III-2.3.1. Condiciones Experimentales.....	III-12
III-2.4. Espectrometría de Masa con Plasma de Acoplamiento Inductivo.....	III-12
III-2.4.1. Condiciones Experimentales para el ICP-MS.....	III-16
III-3. Propiedades Físico-químicas.....	III-17
III-3.1. Desorción de NH₃ a Temperatura Programada.....	III-17
III-3.1.1. Pre-tratamiento de la Muestra a Analizar.....	III-18
III-3.1.2. Adsorción y Barrido del NH ₃	III-19
III-3.1.3. Desorción a Temperatura Programada.....	III-21
III-3.1.4. Determinación de la Cantidad y Fuerza de los Sitios Ácidos.....	III-21
III-3.2. Espectroscopia de IR.....	III-23
III-3.2.1. Piridina como Molécula Sonda.....	III-26
III-3.2.2. Condiciones Experimentales.....	III-28
III-3.3. Determinación de Sitios Ácidos en Fase Acuosa.....	III-29
III-3.3.1. Condiciones Experimentales.....	III-32
III-3.4. Adsorción de Reactivos y Productos Sobre la Superficie del Catalizador.....	III-34
.....	
III-3.4.1. Condiciones Experimentales.....	III-34
III-4. Descripción del Equipo de Calcinación.....	III-35
III-4.1. Regeneración de Zeolita 3A.....	III-37
III-4.2. Regeneración del deoxo de Mn.....	III-37
III-5. Descripción del Equipo de Actividad Catalítica.....	III-37
III-6. Referencias Bibliográficas.....	III-40

Capítulo IV: Preparación y Caracterización de Catalizadores.

IV-1. Catalizadores Empleados	IV-3
IV-1.1. Características de la Zeolita HBEA	IV-4
IV-1.2. Características de la Zeolita HMCM-22	IV-5
IV-1.2.1. Síntesis de la Zeolita HMCM-22.....	IV-8
IV-1.3. Características de la Zeolita Sn-BEA	IV-10
IV-1.3.1. Síntesis de la Zeolita Sn-BEA (Preparación de la Semilla).....	IV-11
IV-1.3.2. Síntesis de la Zeolita Sn-BEA.....	IV-12
IV-1.4. Características de γ-Al₂O₃	IV-13
IV-1.5. Características de SiO₂- Al₂O₃	IV-16
IV-1.6. Características de Amberlyst-36	IV-17
IV-2. Caracterización Físico-química	IV-18
IV-2.1. Análisis por DRX de la Estructura Cristalina	IV-18
IV-2.2. Isotermas de Adsorción-Desorción de N₂	IV-22
IV-2.3. Acidez de los Catalizadores	IV-28
IV-2.3.1. Espectroscopia IR-Piridina como Molécula Sonda.....	IV-28
IV-2.3.2. Desorción a Temperatura Programada de Amoniacó (TPD-NH ₃).....	IV-34
IV-2.3.3. Determinación de Sitios Ácidos en Fase Acuosa (Titulación).....	IV-36
IV-2.4. Adsorción de Reactivo y Producto Sobre la Superficie del Catalizador	IV-39
.....
IV-2.4.1. Adsorción de D-Xilosa.....	IV-39

IV-2.4.2. Adsorción de Furfural	IV-40
IV-3. Resumen	IV-42
IV-4. Referencias Bibliográficas	IV-43
Capítulo V: Puesta en Marcha de la Reacción	V-3
V-1. Esquema General de la Reacción	V-3
V-2. Descripción del Equipo y Procedimiento Experimental	V-4
V-3. Análisis y Cuantificación de Reactivos y Productos	V-7
V-3.1. Análisis de la Fase Acuosa ..	V-7
V-3.1.1. Cuantificación de D-Xilosa	V-7
V-3.1.1.1. Análisis de Carbohidratos por Derivatización por Cromatografía Gaseosa	V7
V-3.1.1.2. Análisis de Carbohidratos por Derivatización por HPLC (Detección por UV-VIS)	V-10
✓ <i>Tipo de Derivatización</i>	V-10
✓ <i>Agentes Derivatizantes pre-Columna</i>	V-11
✓ <i>Agentes Derivatizantes post-Columna</i>	V-14
✓ <i>Selección del método de análisis: Derivatización Elegida para el Análisis de D-Xilosa</i>	V-16
✓ <i>Metodología de Derivatización</i>	V-17
✓ <i>Optimización de la Derivatización</i>	V-20
✓ <i>Determinación del Factor de Respuesta de D-Xilosa Derivatizada</i>	V-21

V-3.1.1.3. Análisis de Carbohidratos por Detección con Índice de Refracción	V-22
✓ <i>Identificación de la Señal Correspondiente a la D-Xilosa</i>	V-24
✓ <i>Determinación del factor de respuesta de D-Xilosa</i>	V-24
✓ <i>Identificación de las Señales Correspondientes a la Xilulosa y Lixosa (Isómeros de la D-Xilosa)</i>	V-26
V-3.1.1.4. Comparación entre los Sistemas Usados en la Detección y Cuantificación de D-Xilosa	V-27
V-3.1.2. Cuantificación de Furfural	V-29
V-3.1.2.1. Análisis por HPLC	V-29
V-3.2. Análisis de la Fase Orgánica	V-31
V-3.1. Cuantificación de Furfural	V-31
✓ <i>Muestra de Cálculos en un Experimento de Reacción de Deshidratación Catalítica de D-Xilosa</i>	V-34
V-4. Referencias Bibliográficas	V-37

Capítulo VI: Conversión de D-Xilosa a Furfural: Selección de solventes y Catalizadores	VI-3
VI-1. Blanco de la Reacción de Conversión de D-Xilosa	VI-3
VI-2. Conversión Catalítica de D-Xilosa a Furfural	VI-6
VI-2.1. Estudio de la Reacción en Medio Acuoso	VI-6
VI-2.2. Evaluación de la Pérdida de Furfural por Reacciones Indeseables	VI-10
VI-2.2.1. Reacciones de Furfural sin Presencia de Catalizador	VI-10

VI-2.2.1.1. Sistema de Solvente (100)% Agua.....	VI-11
VI-2.2.1.2. Sistema de Solventes (50-50)% Tolueno-Agua.....	VI-12
VI-2.2.1.3. Sistema de Solvente (100)% Tolueno.....	VI-14
VI-2.2.2. Reacciones de Furfural con Presencia de Catalizador (γ-Al₂O₃).....	VI-15
VI-2.2.2.1. Sistema de Solvente (100)% Agua.....	VI-16
VI-2.2.2.2. Sistema de Solventes (50-50)% Tolueno-Agua.....	VI-18
VI-2.2.2.3. Sistema de Solvente (100)% Tolueno.....	VI-19
VI-2.3. Efecto del Sistema de Solventes.....	VI-19
VI-2.3.1. Determinación de la Constante de Reparto en Sistemas Bifásicos de Solventes	VI-20
VI-2.3.2. Influencia del Sistema de Solvente en la Conversión de D-Xilosa, Producción de Furfural y Xilulosa.....	VI-21
VI-2.4. Efecto de la Relación de Solventes.....	VI-35
VI-2.4.1. Conversión de D-Xilosa, Producción de Furfural y Xilulosa en Tolueno- Agua: Efecto de la Concentración Relativa de los Solventes.....	VI-35
VI-2.5. Conversión de D-Xilosa a Furfural Empleando Distintos Catalizadores Ácidos.....	VI-41
VI-2.5.1. Influencia en la Conversión de D-Xilosa, Producción de Furfural y Xilulosa.....	VI-41
VI-2.5.2. Performance Catalítica y Propiedades Ácidas Superficiales.....	VI-49
VI-3. Resumen.....	VI-57
VI-4. Referencias Bibliográficas.....	VI-60

Capítulo VII: Conversión de D-Xilosa a Furfural: Optimización de Condiciones de Operación	VII-2
VII-1. Efecto de la Temperatura	VII-2
VII-1.1. Influencia de la Temperatura en la actividad y selectividad catalíticas. Catalizador: γ -Al ₂ O ₃	VII-2
VII-2. Estudio de la Conversión de D-Xilosa sobre SiO₂-Al₂O₃, Sn-BEA y γ-Al₂O₃ a 160°C y en Mezcla Tolueno-Agua (50-50)%	VII-12
VII-3. Efecto de la Composición de la Mezcla Tolueno-Agua sobre la Reacción de Conversión de D-Xilosa a 160°C. Catalizador: SiO₂-Al₂O₃	VII-18
VII-4. Estudios de Desactivación del Catalizador SiO₂-Al₂O₃ Durante la Deshidratación de D-Xilosa	VII-24
VII-5. Estudio de la Reutilización del Catalizador SiO₂-Al₂O₃	VII-29
VII-6. Conclusiones	VII-34
VII-7. Referencias Bibliográficas	VII-37
Capítulo VIII: Conclusiones	VIII-2
VIII-1. Conclusiones y Discusión	VIII-2
VIII-1.1. Discusión sobre los Objetivos Propuestos al Inicio de la Tesis	VIII-2
VIII-1.2. Caracterización de los Catalizadores	VIII-3
VIII-1.3. Puesta en Marcha de la Reacción y Parte Analítica	VIII-4
VIII-1.4. Conversión de D-Xilosa a Furfural: Selección de Solventes y Catalizadores	VIII-5

Capítulo I: Introducción y Objetivos.**I-1. Objetivos de la Tesis.****I-2. Introducción.****I-2.1. Relevancia del Tema.**

I-2.1.1. Residuos Agrícolas Generados a Nivel Mundial.

I-2.1.2. Componentes de los Residuos Agrícolas.

I-2.1.3. Producción de Furfural a partir de la Hemicelulosa.

I-2.1.4. Métodos para Aprovechamiento de los Residuos Agrícolas.

I-2.1.5. Procesos Industriales para la Producción de Furfural.

I-3. Reactividad del Furfural.**I-3.1. Compuestos Derivados a partir de Furfural.****I-3.2. Reacción de Alquilación.****I-3.3. Reacción de Cannizzaro.****I-3.4. Reacción de Acetilación y Acilación.****I-3.5. Reacción de Condensación (Knoevenagel).****I-3.6. Reacción de Reducción y Aminación Reductiva.****I-3.7. Reacción de Decarbonilación.****I-3.8. Reacción de Oxidación.****I-3.9. Reacciones de Halogenación y Nitración.**

I-3.10. Reacción de Grignard.

I-3.11. Reacción de Resinificación.

I-4. Referencias Bibliográficas.

I-1. Objetivos de la Tesis

El objetivo central de esta tesis doctoral es desarrollar un proceso y un catalizador sólido que sean eficientes para producir furfural a partir de la deshidratación de D-xilosa, material que está contenido en los residuos generados por la industria agrícola. Se busca así aprovechar y valorizar estos materiales de desecho, obteniendo a partir de ellos un compuesto clave en la producción de una amplia gama de compuestos químicos de alto valor agregado.

Por otra parte, la producción de furfural a partir de xilosa empleando catálisis heterogénea es un objetivo altamente deseado desde el punto de vista ambiental, dado que la tecnología actual para producir furfural emplea ácidos líquidos como catalizadores, lo cual resulta en un proceso agresivo ambientalmente, con problemas de corrosión y disposición de residuos. De esta manera, el desarrollo de un material catalítico que posea elevada actividad para deshidratar selectivamente D-xilosa a furfural es un requisito esencial para generar una tecnología alternativa eficiente a la empleada en la actualidad. Gran parte de los esfuerzos de investigación en esta tesis están orientados, en consecuencia, a dilucidar los requerimientos de acidez de los sitios activos involucrados en el mecanismo de reacción (es decir, requerimientos de fuerza y naturaleza de los sitios ácidos superficiales) lo cual permitiría seleccionar y/o diseñar potenciales catalizadores sólidos ácidos, zeolíticos y no zeolíticos, que promuevan eficientemente la reacción deseada.

El otro requisito a cumplimentar para alcanzar el objetivo de la tesis, está relacionado con las características fisicoquímicas del sistema reaccionante. En efecto, la D-xilosa (reactivo) debe procesarse en solución acuosa en la cual el producto a obtener (furfural) se degrada. Por lo tanto, el furfural deberá extraerse rápidamente a medida que se forma utilizando solventes apropiados. En consecuencia, parte

significativa de las investigaciones que se incluyen esta tesis está orientada a encontrar el mejor solvente para alcanzar el objetivo buscado.

Todo lo anterior en conjunto, permite establecer las condiciones propicias para la obtención de furfural a escala laboratorio con un gran rendimiento y una alta productividad, respecto al proceso catalítico.

I-2. Introducción.

I-2.1. Relevancia del tema.

I-2.1.1. Residuos Agrícolas Generados a Nivel Mundial.

Actualmente, la generación de residuos provenientes de la industria agrícola a nivel mundial es elevada. La **tabla I-1** muestra la cantidad de residuos generados, en millones de toneladas. Se observa que en África la mayor generación de residuos son producidos de cultivos de arroz, trigo y caña de azúcar, mientras en las regiones de Asia y Europa, los cultivos de trigo son los que generan mayor cantidad de residuos. En el caso de América, prácticamente el 75% de los desechos proviene de los cultivos de maíz y caña de azúcar y por último, en Oceanía los cultivos de trigo son los que generan más desperdicios. En total, los cultivos de arroz y trigo son los que generan la mayor cantidad de desechos. Las cifras en **tabla I-1** explican los esfuerzos de investigación que se han realizado en los últimos años dirigidos a estudiar que el aprovechamiento de estos residuos y generar con ellos productos útiles en otros procesos, como producto terminado o como bloque de construcción de otros compuestos de valor agregado.

Tabla I- 1. Cifras de generación de residuos en la industria agrícola, en millones de toneladas/año, a nivel mundial*.

<i>Agro-residuo</i>	<i>África</i>	<i>Asia</i>	<i>Europa</i>	<i>América</i>	<i>Oceanía</i>	<i>Total</i>	<i>Referencia</i>
Paja de arroz	20,9	667,6	3,9	37,2	1,7	731,3	[1, 2]
Paja de trigo	5,3	145,2	132,6	62,6	8,6	354,3	[1]
Paja del maíz	0	33,9,	28,6	140,9	0,24	169,74	[1]
Bagazo	11,7	74,9	0,01	87,6	6,5	180,71	[1]

*2008.

I-2.1.2. Componentes de los Residuos Agrícolas.

Para lograr el mejor aprovechamiento de los residuos agrícolas es indispensable saber su composición. La **tabla I-2** muestra el contenido químico de los residuos generados en la industria agrícola. El material lignocelulósico, componente principal de la biomasa, representa aproximadamente la mitad de la materia producida por fotosíntesis. El material lignocelulósico se compone de tres tipos de polímeros que son celulosa, hemicelulosa y lignina, los cuales están fuertemente entrelazados y se unen químicamente por enlaces covalentes. El componente principal de la lignocelulosa es la celulosa, que junto con la hemicelulosa son macromoléculas de diferentes azúcares. La lignina es un polímero de compuestos aromáticos generado a partir de precursores fenilpropanoides, (terpenos cíclicos aromáticos formados por esqueletos de fenilpropano) [3].

Tabla I- 2. Composición química de residuos agrícolas.

<i>Substrato</i>	<i>Celulosa (%)</i>	<i>Hemicelulosa (%)</i>	<i>Lignina (%)</i>	<i>Proteína (%)</i>	<i>Ceniza (%)</i>	<i>Referencia</i>
Paja de arroz	32-47	19-27	5-24	-	12,4	[4, 5]
Paja de trigo	35-45	20-30	8-15	3,1	10,1	[6, 7]

Paja del maíz	42,6	21,3	8,2	5,1	4,3	[7]
Bagazo	50	25	18,4	3	2,4	[8, 9]

La hemicelulosa está constituida de xilano, un polímero lineal integrado por D-xilosa, una aldopentosa con tres centros quirales y que es conocida como el azúcar de la madera, **figura I-1**.

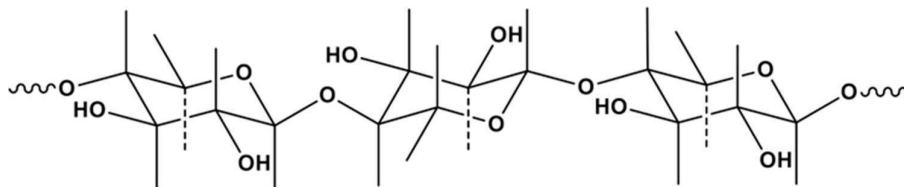


Figura I- 1. Parte de la cadena de xilano.

I-2.1.3. Producción de Furfural a partir de la Hemicelulosa.

Es importante mencionar que el principal producto del aprovechamiento del material hemicelulósico se da en la producción de furfural a gran escala.

Tabla I- 3. Evolución de la producción de furfural en Asia, sur América y Europa [10].

<i>País</i>	<i>Producción (10³ Toneladas/año.)</i>			<i>Consumo de Furfural (10³ Toneladas/año.)</i>
	<i>2001</i>	<i>2003</i>	<i>2004⁽²⁾</i>	
China	100	120	200	5
Tailandia	9	7	8,5	SD
India	-	-	(1)	SD
Argentina	4	3	(1)	5
Brasil	-	-	(1)	
República Dominicana	35	35	32	SD
Sudáfrica	18	20	20	2
España	2,7	3	6	
Eslovenia	2	1,5	SD	
Otros				>50

Total	194	200	>280	50-100
(1)<15000 Toneladas, SD (Sin Datos) (2)Fuente bibliográfica [11]				

En la **tabla I-3** anterior se muestran los datos de producción de furfural a nivel mundial hasta el año 2004. En la actualidad los principales productores mundiales son China, Sudáfrica y Costa Rica produciéndose en China el 80% del total producido a nivel mundial (fuente IHS, Information Handling Services). A nivel local, Argentina produce 3900 toneladas por año de furfural (al 98,5% de pureza) y 1200 toneladas por año de alcohol furfurílico (98,5% de pureza) en una planta ubicada en la provincia del Chaco, además, esta industria (Indunor S.A.) produce extractos de tanino vegetal, furfural y otros extractos para distintas industrias a partir del quebracho (nombre común del árbol *Schinopsis balansae*). El precio del furfural y del alcohol furfurílico es de 0,66 US/kg al 98% de pureza y de 1,2-2,7 US/kg al 98% (Fuente: Departamento Internacional, Subdirección de Balanza de Pagos, División de Análisis de Exportaciones e Importaciones, Republica Dominicana, 2012 y Henan Rhonda Imp.& Exp. Trading Co., Ltd. China). Además en la **tabla I-4** se muestra a nivel local (Argentina) la exportación de furfural y de alcohol furfurílico, junto con los destinos de las exportaciones de los últimos 3 años.

Tabla I- 4. Datos de exportaciones como furfural y alcohol furfurílico en Argentina.

Compuesto	Exportaciones (Toneladas por año) y país de destino*.					
	2010		2011		2012	
Furfural	2108	Brasil España Uruguay	1904	Brasil USA España Bolivia	1063	Brasil Uruguay
Alcohol Furfurílico	1293	Brasil USA	1317	Brasil USA	948	Brasil USA Uruguay

*Fuente Scavage.

I-2.1.4. Métodos para Aprovechamiento de los Residuos Agrícolas.

Los procesos tecnológicos empleados para el aprovechamiento de residuos agrícolas dependen en gran medida de la composición química de los mismos. La **figura I-2** muestra, como ejemplo, que la lignocelulosa puede generar, utilizando distintos procesos térmicos o químicos, energía, calor, H₂, alcoholes, gasolina, diésel y sustancias de mayor valor agregado tales como furfural, 5-hidroximetil furfural (HMF), ácido levunílico, γ -valerolactona, entre otros [12].

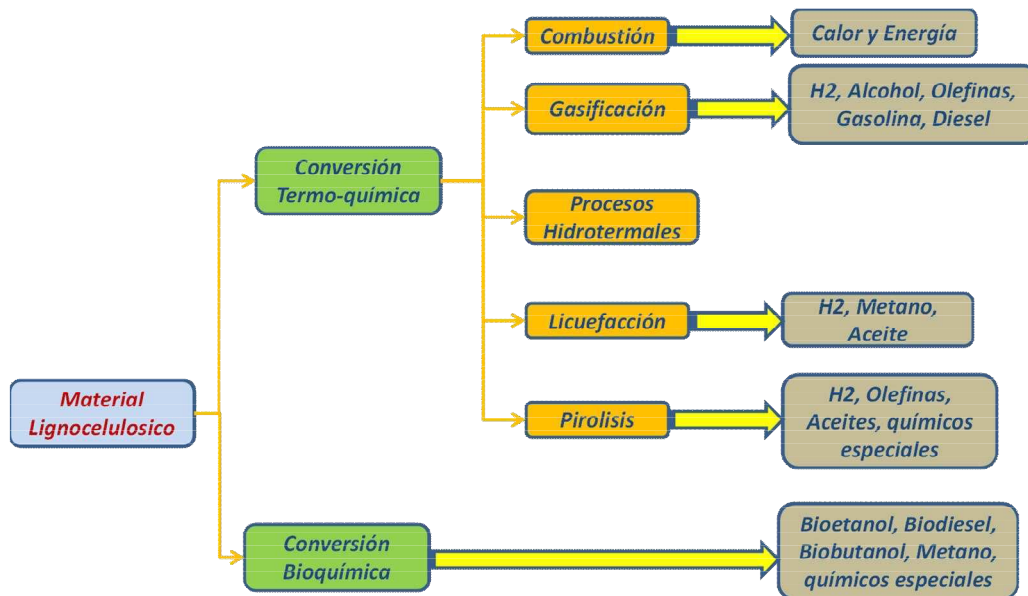


Figura I-2. Usos del material lignocelulósico en una biorrefinería.

En forma un poco más específica, podemos ver en la **figura I-3** [13], qué productos se puede obtener a partir de cada componente del material lignocelulósico. Por ejemplo, a partir de la hemicelulosa se pueden obtener xilitol y furfural; a su vez, este último es materia prima para la síntesis de una variedad de productos de alto valor agregado.

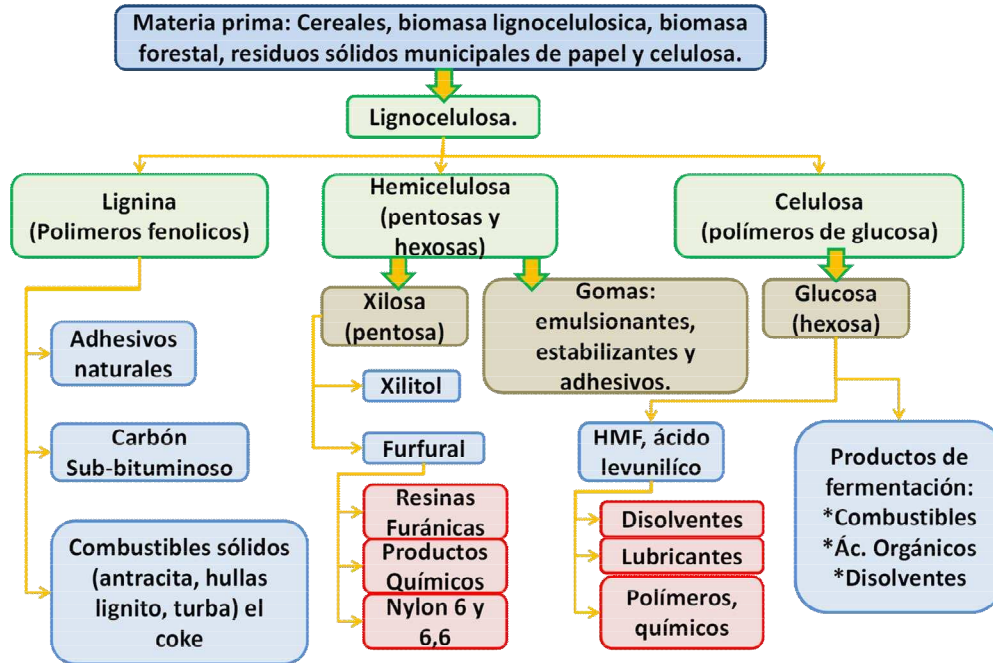


Figura I- 3. Productos de una biorrefinería basada en lignocelulosa como materia prima.

I-2.1.5. Procesos Industriales para la Producción de Furfural.

La importancia de producir furfural radica en que este es un derivado clave muy accesible a partir de recursos renovables como la biomasa y de excedentes agrícolas. Se emplea para la producción de un amplio rango de importantes productos no derivados del petróleo, compitiendo así con los productos obtenidos del crudo, tal es el caso de su uso en la producción de plásticos, productos farmacéuticos y en la industria de los agroquímicos [14].

El principal uso del furfural es como materia prima para la producción de alcohol furfurílico (65% del furfural producido es transformado en alcohol furfurílico) el cual es usado principalmente para la producción de moldes en la fundición de metales. Además

el furfural se emplea como materia prima de otros compuestos heterociclos de 5 miembros que contienen oxígeno como el furano, tetrahidrofurano, etc. [15, 16].

Adicionalmente, el furfural es usado como solvente dado que tiene la propiedad de extraer compuestos con dobles enlaces en su estructura. El furfural, en efecto, es una molécula con doble enlace lo cual le permite, por el fenómeno llamado “conjugación intermolecular”, interaccionar con moléculas con dobles enlaces y formar un sistema de dobles enlaces conjugado ampliado. Es así como el furfural ancla a moléculas que contienen dobles enlaces pero ignora las moléculas sin dobles enlaces, siendo eficaz para remover compuestos aromáticos de aceites lubricantes mejorando las propiedades de éste. También para remover compuestos aromáticos de combustibles diésel mejorando las características de ignición y para extraer compuestos insaturados de, por ejemplo, aceites vegetales.

El furfural también se usa como fungicida, dado que es eficiente para controlar el crecimiento del moho *penicillium* [4], nematicida (una especie de pesticida para eliminar parásitos nematodos, que generan pérdidas mundiales por casi 60 billones de dólares por año) en la industria agrícola en cultivos de papa, remolacha, maní, soja, tomate, tabaco, cítricos y algodón [16, 17].

Los procesos en la producción de furfural son de dos tipos (a) de baja y (b) de alta temperatura. Comercialmente, la mayoría de las unidades operan en condiciones de bajas temperaturas (<190°C), siendo los reactores calentados con vapor de agua sobrecalentado. Estos procesos dan un rendimiento a furfural de cerca del 50%, basados en el contenido de pentosas de la materia prima [18].

Industrialmente, los procesos para la producción de furfural vieron su inicio en 1921 con Quaker Oats Company: El proceso empleaba como reactores recipientes cilíndricos de 3,6 metros de largo por 2,4 metros de diámetro dispuestos

horizontalmente que giraban sobre un eje longitudinal. La materia prima se mezclaba con H_2SO_4 y se introducía al recipiente cilíndrico, pasando vapor de agua sobrecalentado; se operaba a $153^\circ C$ durante 5 horas, **figura I-4**. Esta temperatura fue la impuesta por la capacidad de presión de los cilindros. Después de probar varios materiales, Quaker Oats terminó alineando las cocinas con ladrillos de carbón selladas por un cemento resistente al ataque del ácido. Este proceso se sigue utilizando hoy en día. La materia prima eran las cáscaras de avena que se secaban con aire seco hasta un contenido de humedad del 6%. La cantidad de ácido sulfúrico por unidad de peso de sustancia seca se mantuvo constante en un valor de 2,246 kg por cada 100 kg. El furfural obtenido en el destilado varía de 40% a 52% en su rendimiento teórico[10]. A este método se le hicieron varias modificaciones respecto a la disposición de los reactores, al proceso de remoción del furfural formado y el pre-tratamiento de la materia prima [19].

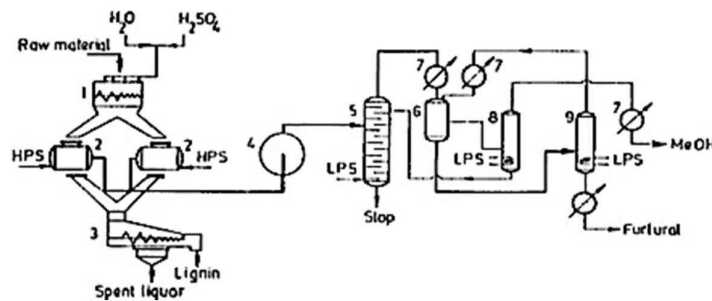


Figura I- 4. Proceso continuo de Quaker Oats. (1) mezclador (2) reactores (3) prensa de tornillo (4) generadores de vapor secundario (5) columna de destilación azeotrópica (6) decantador (7) condensadores (8) columna de recuperación (9) columna de deshidratación de furfural; (HPS) vapor de alta presión, (LPS) vapor a baja presión.

China adoptó un proceso discontinuo de bajo costo, en donde todos los reactores tienen un diámetro de 1,5m y una altura de 8m, de acero dulce y con paredes de un espesor de 50mm debido a la corrosión que se puede presentar. Estos no tenían un

revestimiento, pero protegían la pared interior con polímeros de furfural formados de forma natural en el proceso (resinas o productos de condensación). La materia prima era generalmente maíz molido con tamaños de partículas entre 20 y 30mm y el contenido de humedad inicial de la materia prima era del orden de 15%. Se alimentaba 1,5kg de H_2SO_4 por 100kg de fase líquida. La materia prima se acidificaba y se cargaba al reactor a razón de 1-1,5 toneladas/hora de vapor de agua de 6-7atm por un período de 4-5 horas, **figura I-5**. Después de este tiempo, el residuo era separado y el reactor vaciado en tan solo 20 segundos, este proceso como en el caso del proceso de Quaker Oats, el rendimiento de furfural en el destilado fue del orden de 50%.

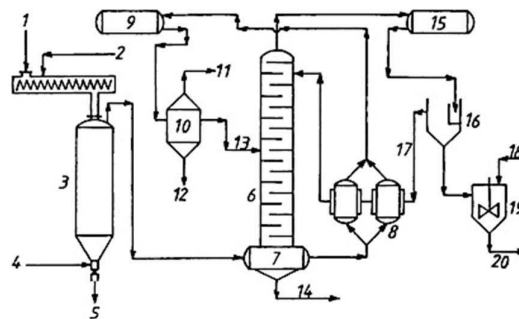


Figura I- 5. Esquema del Proceso de furfural chino (Planta en Shanying, 2500 toneladas con 6 reactores). (1) sacos de maíz molido, (2) ácido sulfúrico, (3) reactor, (4) vapor, (5) residuos, (6) columna de destilación azeotrópica, (7) rehervidor, (8) intercambiadores de calor, (9) refrigerador, (10) tanque, (11) vapores no condensables, (12) material sólido, (13) solución al 5% furfural, (14) 2% de ácido acético, (15) condensador, (16) decantador, (17) fase acuosa, (18) solución de bicarbonato de sodio al 7%, (19) tanque de neutralizado, (20) furfural refinado.

Otro proceso, llamado *Agrifurane*, (también conocido como proceso de *Chimie Petrole*) utilizaba varios reactores discontinuos en serie, en donde la materia prima tenía una relación de sólido-líquido de 1:6 en peso. Del primer reactor se obtiene una mezcla de vapor de agua para alcanzar 177°C a 9,35 bar, donde el vapor del primer reactor se alimentaba al segundo reactor y de este a un tercero y así sucesivamente; el último

reactor alcanzaba una temperatura de sólo 161°C y una presión de 6,34 bar, **figura I-6**. En este proceso se utilizaba H₂SO₄ al 1%, donde el consumo del ácido se reduce en gran medida porque en el residuo del reactor se extraía la parte líquida mediante una prensa de filtro, así la mayor parte del ácido se recupera en el filtrado, y este filtrado se recicla para ser mezclado con la materia prima entrante para formar la lechada. La razón para el uso de una suspensión y no materia prima seca en la alimentación, era evitar multas por el material de desecho del proceso y la razón para el funcionamiento de los reactores en serie era disminuir el consumo de vapor de agua. Sin embargo este proceso tenía desventajas por el uso de equipamiento costoso y elevada corrosión en las condiciones de reacción utilizadas [10].

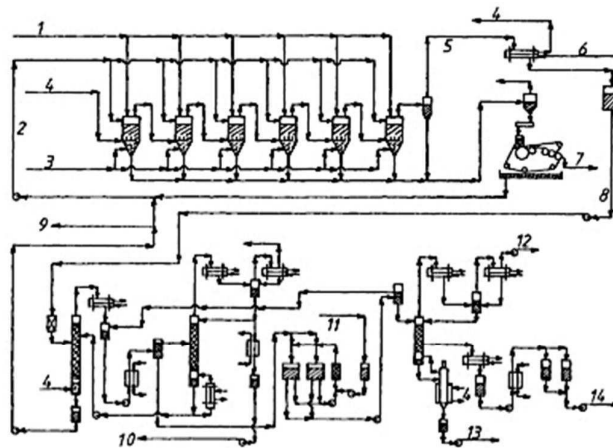


Figura I- 6. Proceso AGRIFURANE, (1) materia prima, (2) solución ácida, (3) vapor principal, (4) vapor secundaria, (5) vapor con contenido de furfural del 5,5%, (6) agua desmineralizada, (7) torta seca, (8) condensador, (9) agua residual, (10) calderas de baja, (11) solución de bicarbonato de sodio, (12) aire, (13) polímeros, (14) furfural.

Otro proceso continuo, llamado *Escher Wyss*, ahora en desuso, utilizaba un sistema de lecho fluidizado, donde el ingreso de la materia prima se hacía por alimentador rotatorio, en el que se pulverizaba con H₂SO₄ al 3%, y se alimentaba a un

reactor vertical En la mitad inferior del reactor, el vapor que emana de un distribuidor giratorio mantiene la materia prima en un estado de suspensión (lecho fluido) mientras se llevaba a cabo la hidrólisis y la reacción de deshidratación. El sistema trabajaba a 170°C por un tiempo de residencia medio de 45 minutos, **figura I-7**. La principal desventaja de este proceso era el bajo rendimiento a furfural, debido esencialmente a la existencia de una amplia distribución de tiempos de residencia por el movimiento aleatorio del lecho [19].

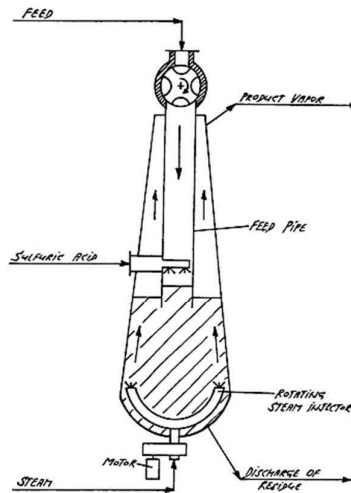


Figura I- 7. Proceso WYSS Escher.

El proceso *Rosenlew* es comparable al *Escher Wyss*. Usa un reactor tipo columna con carga en la parte superior y descarga en la parte inferior, en donde la materia prima se tamiza en una criba, que es un cilindro de malla utilizada para separar los materiales por tamaño y así eliminar los finos (cerca del 40% del material de partida se pierde como finos). La fracción gruesa entra en el reactor en la parte superior y el residuo se expulsa periódicamente desde la parte inferior a través de varias válvulas de descarga, de modo que hay un movimiento lento y continuo de la materia prima

gravitacionalmente compactada en dirección hacia abajo, con un tiempo de residencia en el reactor de 120 minutos. Al mismo tiempo, vapor sobrecalentado a una presión de 10 bar se alimenta en la parte inferior, fluye hacia arriba, reacciona con la materia prima, recoge los productos de reacción volátiles, y las hojas aun presentes en la materia prima procesada. Con el movimiento hacia abajo de la materia prima y el vapor que fluye hacia arriba, se da un proceso que opera en contracorriente, **figura I-8**. Lo interesante es la no adición externa de ácido, sino que el proceso es catalizado por una mezcla de ácido acético, ácido fórmico, y cantidades menores de ácidos carboxílicos superiores formados a partir de la materia prima, generando un proceso autocatalítico. Las desventajas de este proceso radican en que la concentración de ácido no es uniforme sino que se da en perfiles en dirección vertical. También la concentración de furfural se da en perfiles en dirección vertical, dependiendo de la concentración de ácido y por último se presenta un problema en la iniciación de la reacción ya que la materia prima no posee acidez alguna. Por lo tanto, a menos que se adicione ácido externamente la activación del proceso será extremadamente lenta (del orden de días), hasta que se

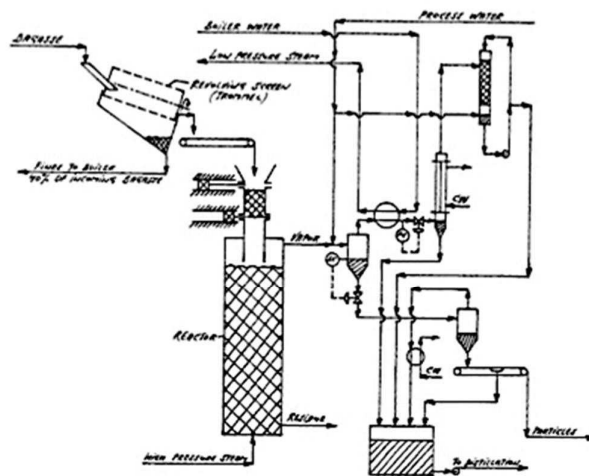


Figura I- 8. Proceso ROSENLEW.

genere in situ los ácidos que catalizarán el proceso de deshidratación [10, 19].

El proceso de *Suprayield* [10, 19], es una hidrólisis continua a una temperatura de 200 y 240°C. Un esquema del proceso en su forma original se muestra en la **figura I-9**.

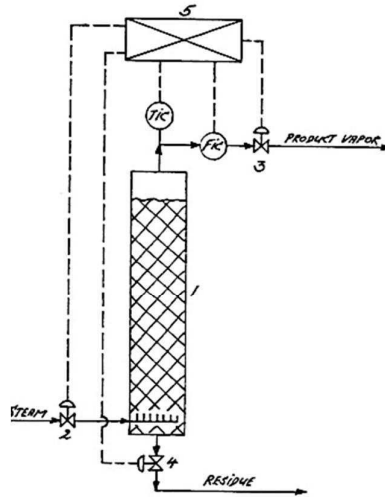


Figura I- 9. Esquema del proceso Suprayield.

El procedimiento descrito en la patente de K. Zeitsch [20], consiste en una digestión previa a presión atmosférica del polímero de pentosas a monosacáridos en una solución acuosa de H_3PO_4 . Este diseño permite que la mezcla de reacción sea calentada a temperaturas entre 180-214°C, el furfural es insoluble en la mezcla reaccionante a ebullición y es espontáneamente transferido a la fase de vapor. De esta forma el furfural es removido más efectivamente que por arrastre con vapor. Al removerse rápidamente el furfural de la fase líquida, se logran mayores rendimientos dado que se evita su consumo en reacciones secundarias.

Por último, debe señalarse que en todos los procesos de fabricación de furfural conocidos, se realiza como etapa final la destilación de la mezcla de agua-furfural para obtener el producto en fase de vapor. La **figura I-10** muestra una planta de destilación de furfural, en donde los vapores del producto se condensan antes de que se inyecten en

la columna de la destilación azeotrópica (A) a presión atmosférica. El vapor de agua-furfural se condensa y se alimenta a un decantador (C), donde se forman una fase acuosa y una fase orgánica. La fase acuosa ligera, que contiene una pequeña cantidad de furfural, se recicla a la columna de destilación del azeótropo. La capa pesada (94% furfural) se neutraliza con una base (D) y se somete a una destilación al vacío (E) para producir furfural anhidro puro. La cabeza de la destilación contiene el azeótropo de agua-furfural, que se recicla al decantador. La cola de la destilación consiste de una pequeña cantidad de polímeros de furfural.

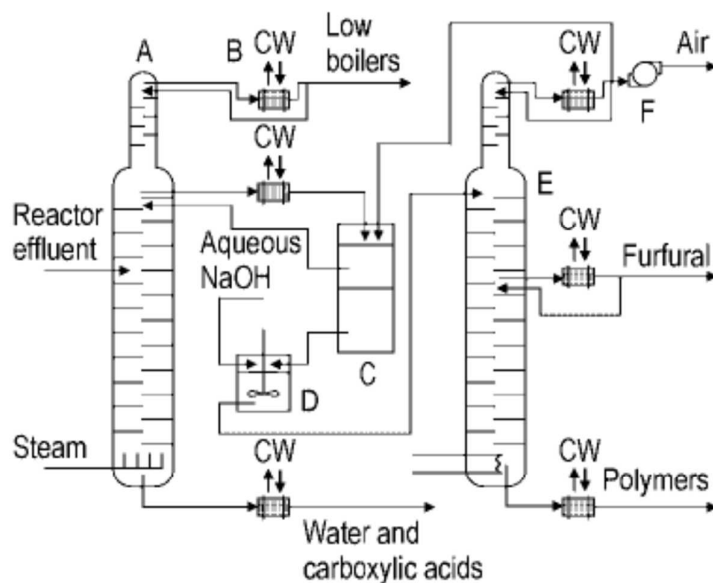


Figura I- 10. Planta de destilación de furfural, (A) columna de destilación azeotrópica, (B) intercambiadores de calor (CW = agua de refrigeración), (C) decantador estático, (D) con agitación y neutralizador, (E) columna de destilación al vacío, (F) Bomba de vacío.

I-3. Reactividad del Furfural.

Se detallan a continuación algunos de los derivados que se pueden obtener a partir del furfural así como también las reacciones involucradas en el medio reaccionante (resinificación y condensación).

I-3.1. Compuestos Derivados a partir de Furfural.

El furfural es un compuesto muy versátil del cual se pueden obtener una gran variedad de compuestos de importancia en la industria [10, 19], como se ve en la **figura I-11**.

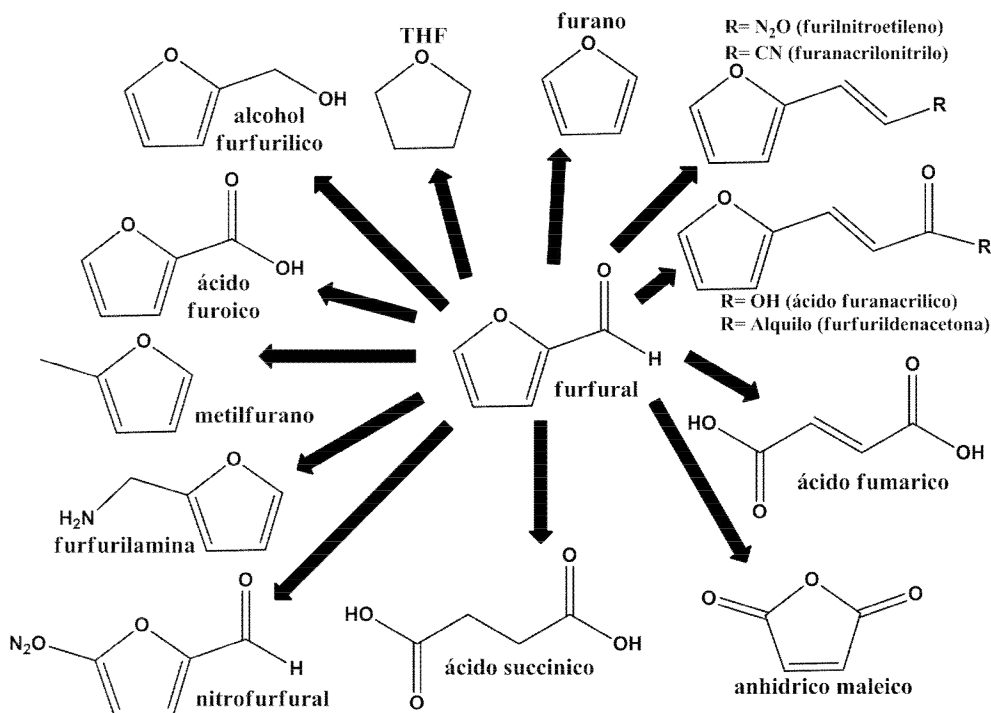


Figura I- 11. Productos generados a partir de furfural.

El alcohol furfurílico, obtenido por hidrogenación del furfural, es el compuesto furánico más ampliamente usado, en particular para obtener varios tipos de resinas [15, 21]. Otro derivado importante del furfural es el furano, el cual se usa en la producción de compuestos químicos derivados del pirrol. A su vez la hidrogenación del furano permite la obtención del tetrahydrofurano (THF), ampliamente usado como solvente [22]. Adicionalmente a partir de furfural se pueden obtener compuestos como el 5-nitro-2-furfuraldehído y el diacetato de 5-nitro-2-furfuraldehído, los cuales son compuestos claves para la síntesis de nitrofuranos antimicrobianos. Compuestos como furfurilamina

y tetrahydrofurfurilamina se emplean en la síntesis de herbicidas, pesticidas y compuestos con usos farmacéuticos, así como también en la síntesis de compuestos derivados de la piperidina. Además, la furfurilamina es un intermediario clave en la síntesis de productos diuréticos. El metilfurano es usado como solvente y como materia prima para la producción de medicamentos contra la malaria (cloroquina). El ácido furóico es un precursor para la síntesis de antibióticos y bloqueadores alfa (se emplean en el tratamiento de algunas enfermedades como el síndrome de Raynaud [22], la hipertensión y la esclerodermia [10, 23]). Los demás compuestos que aparecen en la **figura I-11**, son también industrialmente comercializados, lo cual revela la importancia de la manufactura del furfural como fuente de una amplia gama de productos.

Cabe resaltar especialmente el papel del furfural en la síntesis de compuestos que en la actualidad son producidos a partir de fuentes petroquímicas [24], **figura I-12**. En particular, la síntesis de THF, el cual se obtiene actualmente de la deshidratación del 1,4-butanodiol, que es un butadieno producto del craqueo de alcanos; también debe señalarse la ϵ -caprolactama, la cual se obtiene de la ciclohexanona [21]. Además, estos generan un amplio número de compuestos poliméricos como el Nylon, que son esenciales en muchos productos de consumo masivo [25].

La importancia del furfural no se limita a las aplicaciones mencionadas anteriormente, sino que también es la fuente para producir combustibles de segunda generación por varias vías, **figura I-13**, [18]. El furfural para producir diésel debe ser sometido a reacciones de condensación aldólica, hidroxialquilación, alquilación e hidrodeshidrogenación, mientras que para producir gasolinas debe experimentar reacciones de hidrogenación catalítica y etanólisis, respectivamente.

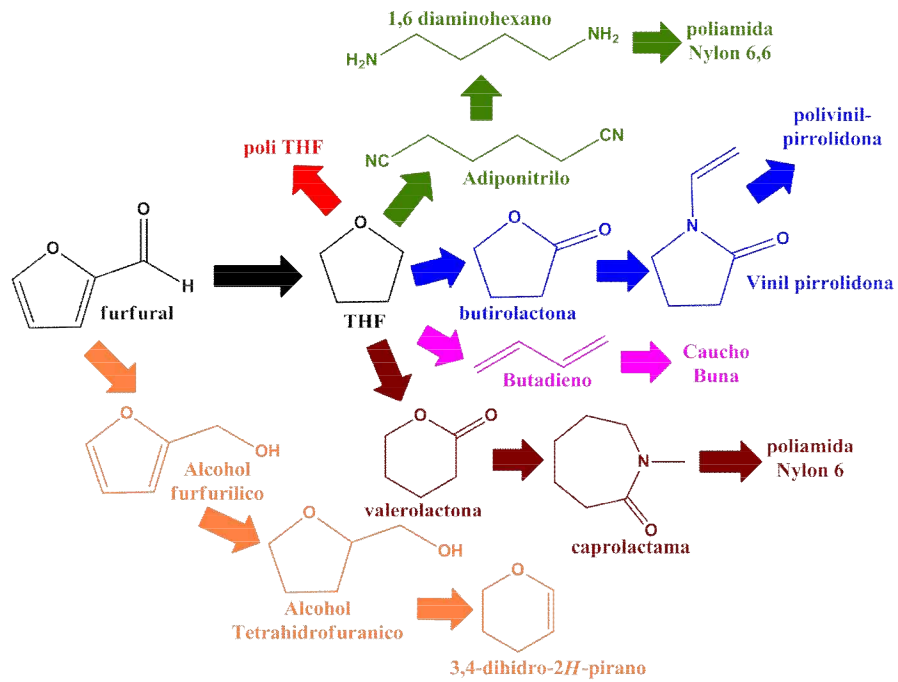


Figura I- 13. Producción a partir de furfural de compuestos hoy en día sintetizados vía petroquímica.

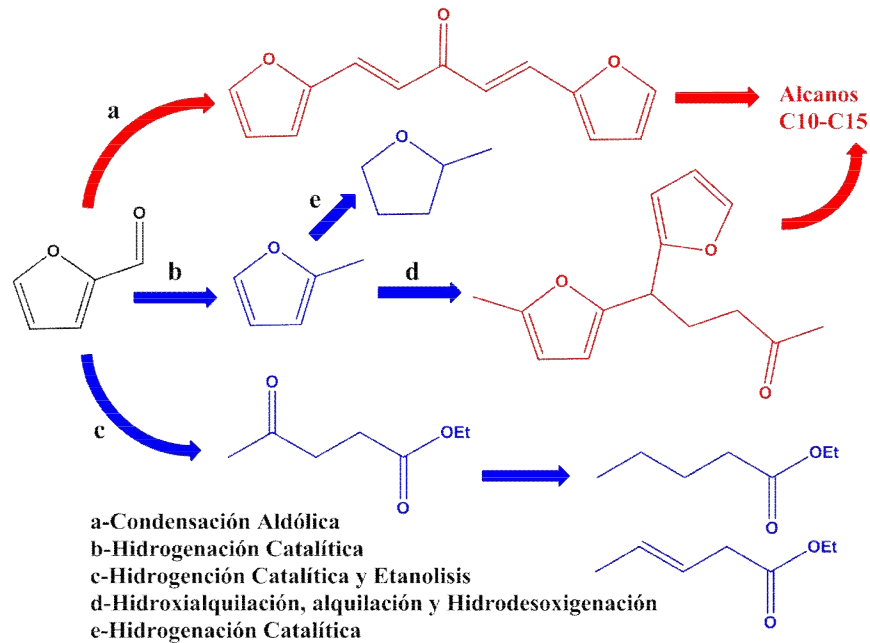


Figura I- 12. Producción de combustibles Diésel (rojo) y gasolina (azul) a partir de furfural.

I-3.2. Reacción de Alquilación.

El furfural puede ser alquilado con hidrocarburos clorados utilizando catalizadores de Friedel-Crafts [21, 26-30], o por acoplamiento oxidativo, catalizado por acetato de paladio en presencia de una olefina como agente alquilante [31-33]. La posición 5 es más susceptible a reacciones de alquilación, pero con el uso de grandes cantidades de catalizador de carácter ácido y alta temperatura de reacción se da una extensa resinificación del furfural. Adicionalmente el furfural y el 5-bromofurfural se pueden acoplar fotoquímicamente formando el 5,5'-diformil-2,2'-difurano, **figura I-14**, [34]. En general se pueden obtener compuestos que pueden ser empleados como combustibles, similares a los relacionados en la **figura I-3**.

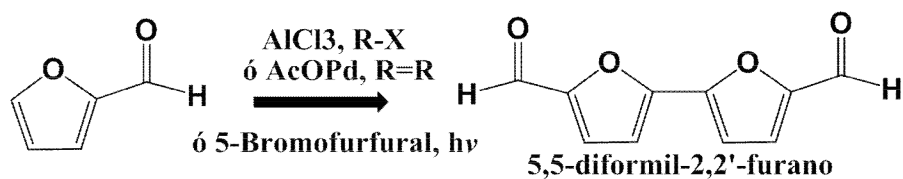


Figura I- 14. Reacción de alquilación de furfural.

I-3.3. Reacción de Cannizzaro.

La reacción de Cannizzaro de furfural se emplea para la obtención del ácido

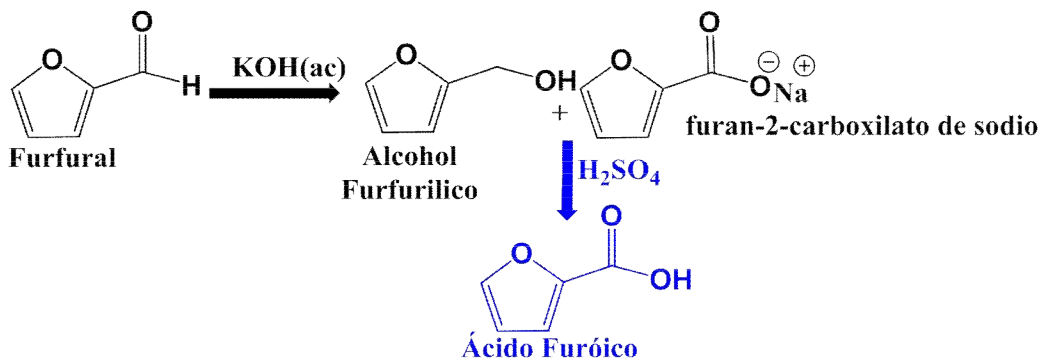


Figura I- 15. Reacción de Cannizzaro de furfural para la producción del ácido furóico.

furóico en dos pasos, como se muestra en la **figura I-15**. Se obtienen rendimientos del 50% pero el proceso presenta problemas de purificación del producto debido a las resinas formadas y al alcohol furfurílico en el medio; aun así el ácido furóico es producido hoy en día por esta ruta [35].

I-3.4. Reacción de Acetilación y Acilación.

Como cualquier otro furfuraldehído, el furfural puede experimentar reacciones de acetilación con diversos alcoholes [10]. Si se elimina el agua del medio, la reacción procede transcurrir incluso sin la presencia de un catalizador ácido [36]. Adicionalmente, se sabe que las arcillas, tipo montmorillonitas y aluminosilicatos mesoporos intercambiadas con Ce^{3+} , son eficientes para la producción de acetales de furfural [10].

El furfural puede acilarse con anhídrido acético, **figura I-16**, empleando como catalizador cloruro de estaño, para formar furil diacetato [37, 38]. También para acilar furfural se emplean además catalizadores ácidos como H-Nafilon [39], $FeCl_3-SiO_2$ bajo irradiación con microondas [10], zeolita HY [40] y heteropoliácidos [10].

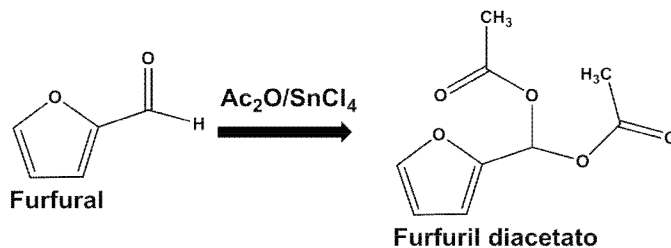


Figura I- 16. Reacción de Acilación.

I-3.5. Reacción de Condensación (Knoevenagel).

En presencia de catalizadores alcalinos, generalmente NaOH o KOH, el furfural sufre condensaciones aldólica cruzadas con compuestos aldehídicos que contengan átomos de hidrogeno en la posición α [41]. También experimenta condensaciones de Knoevenagel, **figura I-17** [10, 42]. Adicionalmente se reporta procesos libres de solventes, asistidos por microondas y en presencia de catalizadores heterogéneos [10].

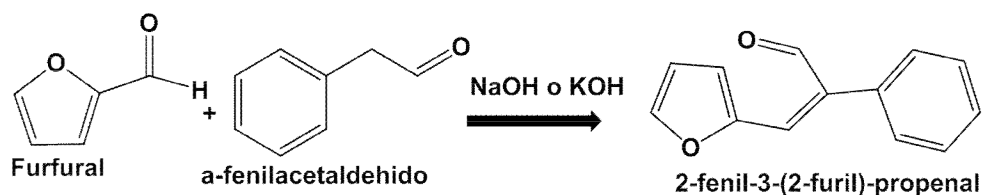


Figura I- 17. Condensación de Knoevenagel.

I-3.6. Reacciones de Reducción y de Aminación Reductiva.

Hoy en día la reducción de furfural es la principal reacción en la industria del furfural y es usada para la producción de alcohol furfurílico [43], alcohol tetrahidrofurfurílico, **figura I-18**, [44], furfurilamina y tetrahidrofurfurilamina [10], **figura I-19** (aminación reductiva).

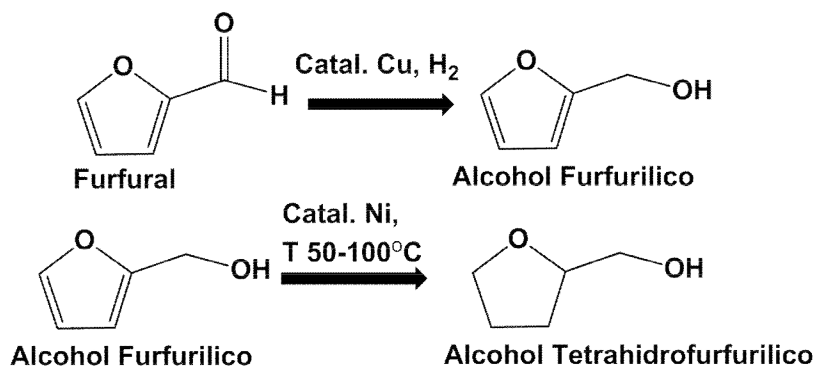


Figura I- 18. Reacciones de reducción catalítica de furfural.

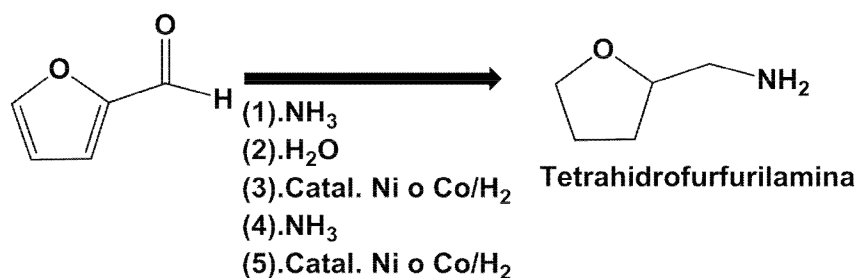


Figura I- 19. Reacción de aminación reductiva del furfural.

I-3.7. Reacción de Decarboxilación.

La decarboxilación de furfural puede llevarse a cabo por dos rutas catalíticas. El método más viejo es la descomposición de furfural en furano, CO_2 e H_2 , catalizado por cromita de Zn-Fe o Zn-Mn [45]. En 1959, Du Pont divulgó una ruta catalizada por Pd, para obtener pirano a partir de furfural en ausencia de vapor. El furfural se descompone sobre la superficie de Pd produciendo furano y CO [46], **figura I-20**.

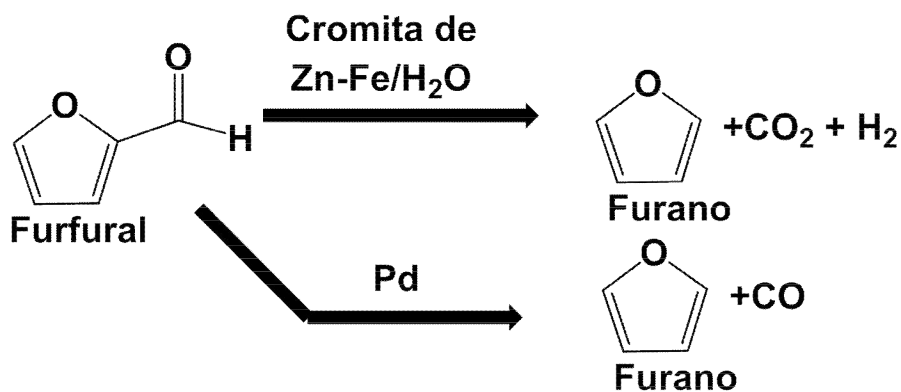


Figura I- 20. Reacciones de Decarboxilación del furfural.

I-3.8. Reacción de Oxidación.

El grupo aldehído del furfural es fácilmente oxidable a ácido furóico en presencia de oxígeno, aire o peróxido de hidrogeno. También, a alta temperaturas ($320^\circ C$), el

furfural puede ser oxidado catalíticamente con $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ a anhídrido maléico [47], **figura I-21**.

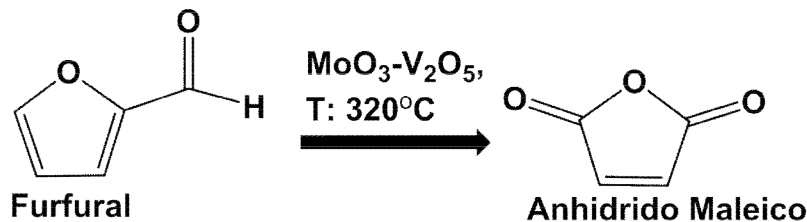


Figura I- 21. Reacción de oxidación catalítica del furfural.

El furfural, por fotooxidación con oxígeno molecular singlete (es una forma energéticamente excitada del oxígeno molecular (O_2), con dos electrones apareados en los orbitales de energía más alta (orbital antienlazante), produce 5-hidroxi-2(5H)-furanona, **figura I-22**, el cual es un versátil compuesto en síntesis orgánica y un constituyente clave de una serie de compuestos biológicamente activos [48, 49].

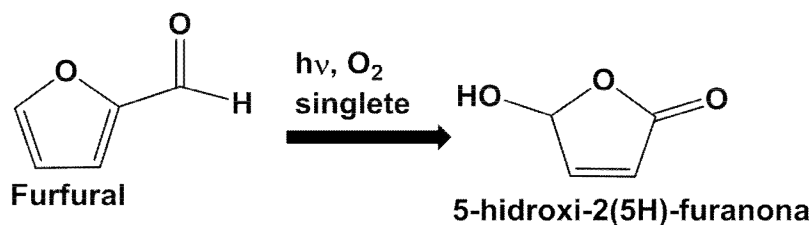


Figura I- 22. Reacción de fotooxidación de furfural.

I-3.9. Reacciones de Halogenación y Nitración.

El furfural puede ser halogenado y nitrado en la posición 5 para formar 5-halo-2-furfuraldehído y 5-nitro-2-furfuraldehído [50], la cloración ocurre en CS_2 por reacción directa del furfural con cloro. La nitración de furfural puede llevarse a cabo directamente con ácido nítrico fumante en anhídrido acético a -10°C , **figura I-23**. El 5-

nitro-2-furfuraldehído y el 5-nitro-2-furfuraldehído diacetato son compuestos claves en la manufactura de varios nitrofuranos antimicrobianos de uso farmacéutico.

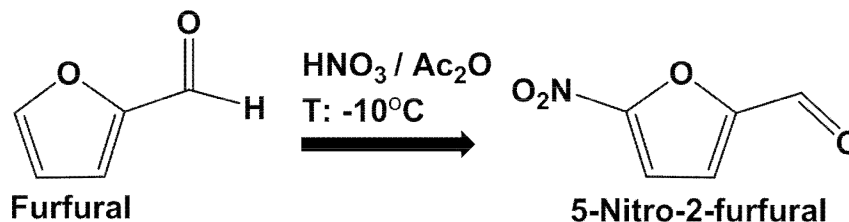


Figura I- 23. Reacción de nitración catalítica de furfural.

I-3.10. Reacción de Grignard.

La reacción entre el furfural y un haluro organometálico produce alcohol furfurílico secundario, **figura I-24**. Esta reacción es comúnmente usada en la manufactura de alcohol α -metilfurfurilo, el cual es el precursor para el maltol (compuesto usado en la industria alimenticia como potenciador del sabor) [10].

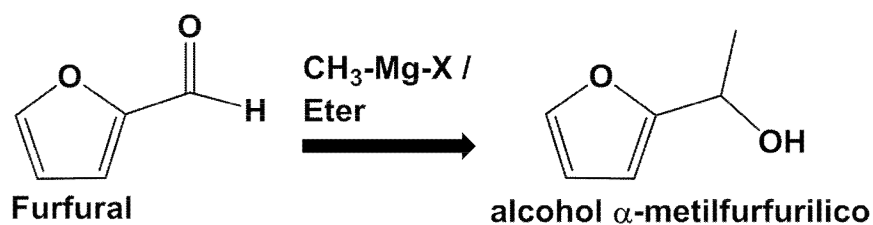


Figura I- 24. Reacción de Grignard del furfural.

I-3.11. Reacciones de Resinificación.

El furfural es sensible a sufrir reacción de resinificación, proceso que es inducido por ácidos y bases e inclusive sólidos ácidos tipo zeolitas [10], y en menor medida a alta temperatura en condiciones neutras, se presenta la formación de un sólido insoluble de

color negro [51]. En la **figura I-25**, se muestra el tipo de compuestos que puede formar el furfural consigo mismo y que a medida que se acumula forma compuestos insolubles de color negro. Se aislaron y se identificaron dos tipos de compuesto, un aldehído difuril cetónico y un aldehído trifurílico, en los cuales en la formación de estos intermediarios, intervienen tres moléculas de furfural.

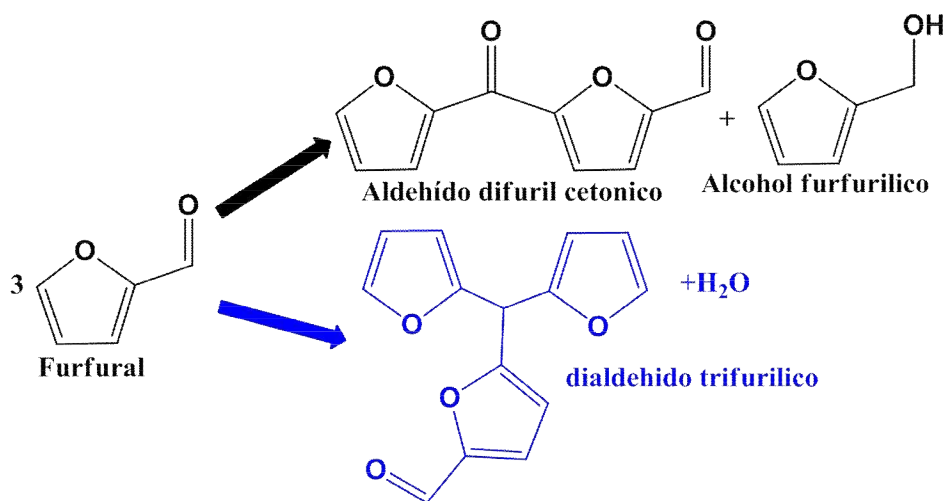


Figura I- 25. Reacción de resinificación del furfural.

Adicionalmente, estudios en sistemas a 100°C, ausentes de luz y en vacío [22], revelaron que la concentración de estos compuestos intermediarios no varía después de haber alcanzado condiciones de estado estacionario, lo que indica un equilibrio dinámico entre la concentración de estos intermediarios solubles en el medio y su subsecuente precipitación por un mayor crecimiento del oligómero hasta generar solidos insolubles. Además concluyen por análisis elemental que los productos al final exhiben una pérdida de agua de una mol por cada tres moles de furfural alimentado, lo que confirma la estequiometria de la reacción, **figura I-25**, además por análisis por EPR (Resonancia Paramagnética Electrónica) de las resinas, se registraron señales de un valor característico a materiales con una alta deslocalización de electrones no apareados,

evidenciando la generación de estructuras polifurílicas, que contienen átomos de hidrogeno móviles que generan radicales que se estabilizan extendiendo la conjugación del polímero, generando estructuras del tipo como se ve en la **figura I-26**.

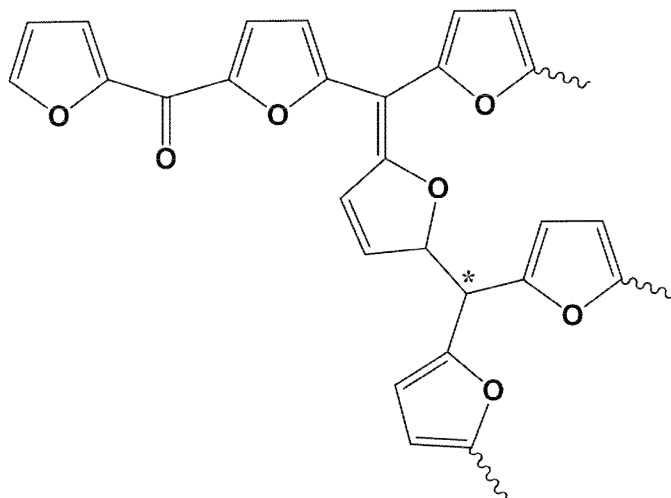


Figura I- 26. Resinas insolubles resultado de reacciones de resinificación del furfural.

Adicionalmente, estudios referentes al comportamiento del furfural frente a radiación electromagnética [22], revelaron que el furfural al exponerse a longitudes de onda entre 265-360nm (correspondiente a la luz ultravioleta), genera resinas de color naranja junto con una menor cantidad de 1,2-di(furano-2-il)-2-hidroxitanone o (furoína), cuya estructura de puede ver en la **figura I-27**. Adicionalmente, los análisis estructurales sugirieron que se da primero una excitación del furfural seguido de dos alternativas como son; una reacción de dimerización para producir furoína y 5-(furan-2-carbonil)furan-2-carbaldehído. La otra alternativa es una reacción de oligomerización inducida por el calor (excitación vibracional) de este último compuesto en presencia de un exceso de furfural para dar la especie polimérica 5-((5-(furan-2-il)(hidroxi)metil)furan-2-il)(hidroxi)metil)furan-2-carbaldeido [52], como se muestra en la siguiente figura.

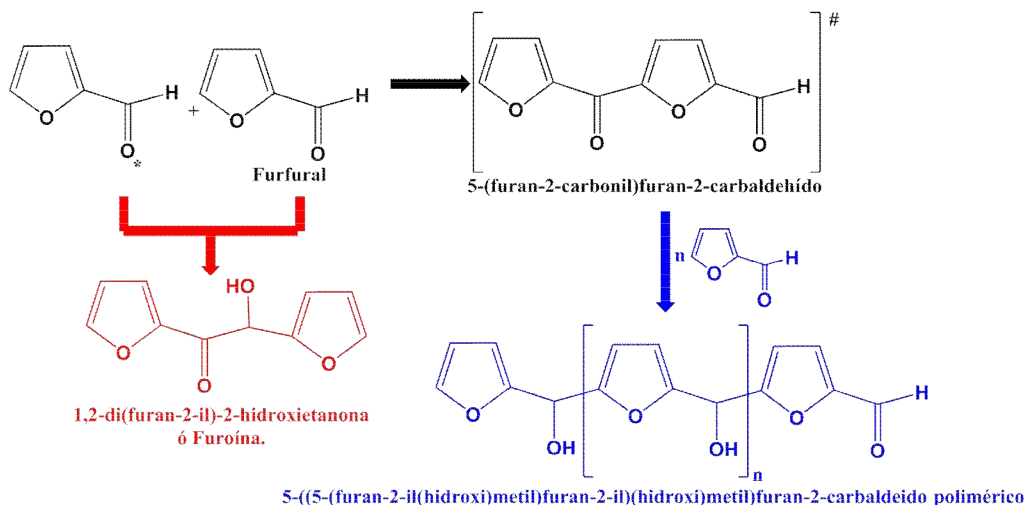


Figura I- 27. Compuestos poliméricos inducidos por la interacción del furfural con la radiación electromagnética del orden de la luz ultravioleta.

I-4. Referencias Bibliográficas.

1. S. Kim, B.D., *Global Potential Bioethanol Production from Wasted Crops and Crop Residues*. Biomass and Bioenergy, 2004. **26**: p. 361-375.
2. M. Balat, H.B., C. Öz, *Progress in Bioethanol Processing*. Progress in Energy and Combustion Science, 2008. **34**: p. 551-573.
3. J. Pérez, J.M.-D.T.d.I.R., J. Martínez, *Biodegradation and Biological Treatments of Cellulose, Hemicellulose and Lignin: an Overview*. International Microbiology, 2002. **5**: p. 53-63.
4. K. Karimi, S.K., M. J. Taherzadeh, *Conversion of Rice Straw to Sugars by Dilute-Acid Hydrolysis*. Biomass and Bioenergy, 2006. **30**: p. 247-253.
5. Lee, J., *Biological Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol*. Journal of Biotechnology, 1997. **56**: p. 1-24.
6. G. Peiji, Q.Y., Z. Xin, Z. Mingtian, D. Yongcheng, *Screening Microbial Strain for Improving the Nutritional Value of Wheat and Corn Straws as Animal Feed*. Enzyme and Microbial Technology 1997. **20**: p. 581-584.

7. B. Saha, M.C., *Ethanol Production from Alkaline Peroxide Pretreated Enzymatically Saccharified Wheat Straw*. Biotechnology Progress, 2006. **22**: p. 449-453.
8. A. Pandey, C.S., P. Nigam, V. Soccol, *Biotechnological Potential of Agro-Industrial Residues. I: Sugarcane Bagasse*. Bioresour Technol, 2000. **74**: p. 69-80.
9. T. Georgieva, M.M., B. Ahring, *Ethanol Production from Wet-Exploded Wheat Straw Hydrolysate by Thermophilic Anaerobic Bacterium Thermoanaerobacter BG111 in a Continuous Immobilized Reactor*. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2008. **145**: p. 99-110.
10. Ullman, F., *Furfural and Derivatives*, in *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, J.W.a. Sons, Editor 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim-Germany.
11. Win, D., *Furfural – Gold from Garbage*. AU JOURNAL OF TECHNOLOGY, 2005. **8**(4): p. 185-190.
12. S. Wettstein, D.A., E. Gürbüz, J. Dumesic, *A Roadmap for Conversion of Lignocellulosic Biomass to Chemicals and Fuels*. Current Opinion in Chemical Engineering, 2012. **1**(3): p. 218-224.
13. V. Menon, M.R., *Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept*. Progress in Energy and Combustion Science, 2012. **38**: p. 522-550.
14. A. Dias, M.P., A. Valente, *Liquid Phase Dehydration of D-xylose in the Presence of Keggin-type Heteropolyacids*. Applied Catalysis A, 2005. **285**: p. 126-131.

15. J. Chheda, G.H., J. Dumesic, *Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(38): p. 7164-7183.
16. Zeitsch, K., *The Chemistry and Technology of Furfural and its many by-products*. Sugar Series2000, Amsterdam: Elsevier.
17. Venter, C., *Nematode Pests of Agriculture in Southern Africa*, in *Nematological Society of Southern Africa*1996: Potchefstroom.
18. B. Kamm, M.K., *Biorefinery – Systems*. Chemical & Biochemical Engineering Quarterly, 2004. **18**(1): p. 1-6.
19. Zeitsch, K., *Furfural Processes*, in *The Chemistry and Technology of Furfural and its many by-products*.2000.
20. Zeitsch, K., *Process for the Manufacture of Furfural*, I.F.T.P. Limited, Editor 2000.
21. Zubiri, I., *Catalizadores para Biorrefinería: Obtención de Furfural y su Transformación a Productos de Condensación Aldólica*, in *Facultad de Ciencias, Departamento de Química Física Aplicada*2012, Universidad Autonoma de Madrid: Madrid. p. 279.
22. A. Gandini, M.N.B., *Furans in Polymer Chemistry*. Progress in Polymer Science, 1997. **22**: p. 1203-1379.
23. Rutherford, R., *Transtornos Neurovasculares que Afectan la Extremidad Superior*, in *Cirugía Vascular*2006, Elsevier: España.
24. Oxford, *Diccionarios Oxford-Complutense Medicina*2001, España: Editorial Complutense S. A.
25. H. Beyer, W.W., *Hidrocarburos con dos o mas dobles enlaces C=C (polienos)* , in *Manual de Química Orgánica* 1987, Reverté: España. p. 111.

26. Wojcik, B., *Catalytic Hydrogenation of Furan Compounds*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1948. **40**(2): p. 210-216.
27. R. Lukes, C.W., *Reactions of Furan Compounds. XI. Side Chain Reactions of Furfural and Furfuryl Alcohol over Nickel-Copper and Iron-Copper Catalysts*. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**: p. 4790-4794.
28. A. Corma, O.d.l.T., M. Renz, N. Villandier, *Production of High-Quality Diesel from Biomass Waste Products*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**: p. 2375-2378.
29. J. Lange, R.P., P. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, H. Gosselink, *Valeric Biofuels: A Platform of Cellulosic Transportation Fuels*. Angewandte Chemie International Edition, 2010. **49**: p. 4479-4483.
30. J. Lange, W.v.d.G., R. Haan, *Conversion of Furfuryl Alcohol into Ethyl Levulinate using Solid Acid Catalysts*. ChemSusChem, 2009. **2**: p. 437-441.
31. A. Padwa, M.B., M. Dimitroff, B. Liu, T. Wu, *Application of Furanyl Carbamate Cycloadditions Toward the Synthesis of Hexahydroindolinone Alkaloids*. Journal of Organic Chemistry, 2001. **66**(9): p. 3119-3128.
32. H. Gilman, N.C., *Super-Aromatic Properties of Furan. 11. . The Friedel-Crafts Reaction*. Journal of the American Chemical Society, 1933. **55**(10): p. 4197-4200.
33. Y H. Gilman, R.B., *Orientation in the Furan Series. X. Anomalous Friedel-Crafts Reactions*. Journal of the American Chemical Society, 1935. **57**(5): p. 909-911.
34. J. Tsuji, H.N., *Palladium-Catalyzed Oxidative Coupling of Aromatic Compounds with Olefins Using *t*-butyl Perbenzoate as a Hydrogen Acceptor*. Tetrahedron, 1984. **40**(14): p. 2699-2702.

35. B. Taljaard, G.B., *Synthesis of 5,5'-Diformyl-2,2'-difuran from 2-Furfural by Photochemical Aryl Coupling*. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2002. **344**(10): p. 1111-1114.
36. H. Adkins, J.S., L. Bolander, *Some Relationship of the Ration of Reactants the Extent of Conversion of Benzaldehyde and Furfuraldehyde to their Acetals*. *Journal American chemical Society*, 1931. **47**(5): p. 1853–1858.
37. J. Tateiwa, H.H., S. Uemura, *Ce³⁺ Exchanged Montmorillonite (Ce³⁺-Mont) as a Useful Substrate-Selective Acetalization Catalyst*. *Journal of Organic Chemistry*, 1995. **60**: p. 4039-4043.
38. Y. Tanaka, N.S., M. Iwamoto, *Highly Effective Acetalization of Aldehydes and Ketones with Methanol on Siliceous Mesoporous Material*. *Tetrahedron Letters*, 1998. **39**(51): p. 9457-9460.
39. H. Burdick, H.A., *Hydrogenation and Hydrogenolysis of Furan Derivatives*. *Journal American chemical Society*, 1934. **56**(2): p. 438-442.
40. C. Wang, M.L., *A Novel and Efficient Conversion of Aldehydes to 1,1-Diacetates Catalyzed with FeCl₃/SiO₂ Under Microwave Irradiation*. *Synthetic Communications*, 2002. **32**: p. 3469-3473.
41. G. Romanelli, H.T., G. Baronetti, J. Autino, *Solvent-free catalytic preparation of 1,1-diacetates from aldehydes using a Wells–Dawson acid (H₆P₂W₁₈O₆₂·24H₂O)*. *Tetrahedron Letters*, 2003. **44**(6): p. 1301-1303.
42. M. Kantam, B.C., Ch Reddy, K. Rao, F. Figueras, *Aldol and Knoevenagel Condensations Catalysed by Modified Mg–Al Hydrotalcite: a Solid Base as Catalyst Useful in Synthetic Organic Chemistry*. *Chemical Communications*, 1998(9): p. 1033-1034.

43. A. Loupy, S.S., S. Sohn, Y. Lee, T. Kwon, *Solvent-free bentonite-catalyzed condensation of malonic acid and Aromatic Aldehydes under Microwave Irradiation*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, 2001(10): p. 1153-1251.
44. L. Frainier, H.F., *Copper Chromite Catalyst for Preparation of Furfuryl Alcohol from Furfural*, 1981, Ashland Oil, Inc.: US-Ashland, Kentucky.
45. T. Ayusawa, S.M., T. Aoki, R. Hamana, *Process for Producing furfurylamine and/or Tetrahydrofurfurylamine*, 1986, Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd.: Tokyo, Japan.
46. Whitman, G., *Methodo of Preparing Furan*, 1943, Du Pont de Nemours & Co.: US-Delaware.
47. H. Copelin, D.G., *Decarbonylation of Furfural*, 1961, Du Pont de Nemours & Co.: US-Niagara Falls, N. Y.
48. N. Milas, W.W., *Catalytic Oxidations. I. Oxidations in the Furan Series* Journal American chemical Society, 1935, **57**(8): p. 1389-1390.
49. N. Milas, W.W., *Catalitic Oxidation of Organic Compounds*, 1935, Research Co.: US-Somerville, Mass.
50. P. Esser, B.P., H. Scharf, *Die Photochemische Synthese Von Feinchemikalien mit Sonnenlicht*. Angewandte Chemie International Edition, 1994. **106**(20): p. 2093-2108.
51. R. Roque-Malherbe, J.D.O.-M., *Furfural Oligomerization within H-Fe-FAU Zeolite*. Journal of Materials Science Letters, 1993. **12**(13): p. 1037-1038.
52. N. Galego, A.G., *Photopolymerization of 2-Furaldehyde*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1977. **15**(4): p. 1027-1028.

Capítulo II: Estado del Arte.

II-1. Introducción.

II-2. Deshidratación No Catalítica de D-Xilosa.

II-3. Generalidades de la Reacción de Deshidratación Catalítica de D-Xilosa a Furfural.

II-3.1. Esquema de la Reacción.

II-3.2. Reacción de deshidratación de D-xilosa.

II-3.3. Reacciones de Isomerización.

II-3.4. Reacciones de Fragmentación.

II-3.5. Reacciones de Condensación.

II-4. Catálisis Homogénea.

II-5. Catálisis Heterogénea.

II-6. Referencias Bibliográficas.

II-1. Introducción.

Las reacciones de deshidratación son de gran importancia en la industria. Por ejemplo, un método usual y de mucho impacto para obtener olefinas es la deshidratación de alcoholes, en fase gas o líquida [1-5]. En particular, la deshidratación de alcoholes terciarios para producir olefinas ha sido estudiada empleando catalizadores como Al_2O_3 , $\text{FeCl}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CuSO}_4\text{-SiO}_2$, Amberlyst-15 [6]. La obtención de etileno, una materia prima clave de la industria petroquímica, mediante la deshidratación de bioetanol, ha sido estudiada en el laboratorio utilizando catalizadores sólidos ácidos tales como heteropoliácidos soportados en montmorillonitas como reemplazo de la obtención a partir de recursos no renovables [7].

Recientemente, se ha investigado en detalle el empleo de sólidos ácidos para obtener a partir de la deshidratación de 1-feniletanol, un alcohol aromático secundario [8], este proceso es preferencialmente empleado cuando se requiere estireno de alta pureza [1]. Actualmente, alrededor del 15% de la producción mundial de estireno se obtiene por deshidratación de 1-feniletanol. Como se sabe, el estireno es una valiosa materia prima en petroquímica, empleándose en la industria de polímeros, síntesis de cauchos, plásticos, resinas, entre otros [8].

También se ha investigado el uso de zeolitas en una reacción en cadena para acetilar y deshidratar anhídrido ftálico, ácido ftálico y tolueno para la obtención de 2-metilantraquinona, el cual es un muy importante bloque de construcción en la síntesis de pigmentos, fármacos, agroquímicos con su principal aplicación en la fabricación de insecticidas [9].

A continuación, se analizarán críticamente los antecedentes bibliográficos referidos a la deshidratación catalítica y no-catalítica de pentosas, provenientes de materiales lignocelulósico o desde moléculas prototipo, como el caso de la D-xilosa,

para obtener compuestos furánicos de amplio uso en la industria tanto farmacéutica, agroquímica, de plásticos, en la producción de combustibles, etc.

II-2. Deshidratación No Catalítica de Pentosas.

La obtención de furfural sin el empleo de catalizadores (homogéneos o heterogéneos) ha sido estudiada partiendo tanto de materias primas vegetales (madera, o productos de desechos como paja de arroz o residuos de una cervecería) como también a partir de xilano o directamente xilosa. En ausencia de catalizadores se requieren de condiciones de reacción más drásticas y los rendimientos a furfural en general resultan bajos, ya que partiendo de materias primas vegetales o xilano, primero debe llevarse a cabo la hidrólisis del polímero para liberar la xilosa y luego la deshidratación en sí.

La auto hidrólisis de madera de *Eucalyptus globulus*, compuesta por lignina (29,1%), celulosa (63,0%) y xilano (polímero constituido de unidades de xilosa 4,6%) ha sido investigada por Garrote et al. [10], bajo un tratamiento hidrotérmico suave (145-190°C), en un reactor Parr y alimentando 8 kg de agua/kg de madera seca y tiempos de reacción de hasta 7,5 horas. Después del proceso se obtuvo una serie de compuestos (g compuesto/kg licor) de: 10,1 (xilo-oligomeros), 12,3 (xilosa), 0,818 (arabinosa), 0,930 (glucosa), 1,35 (furfural), 0,151 (hidroximetilfurfural) y 3,65 (ácido acético), donde se observa que una pequeña parte de la xilosa obtenida por la hidrólisis es deshidratada a furfural probablemente catalizada por el ácido acético formado en el proceso. Además estudiaron la cinética de hidrolisis del xilano (polímero de xilosa) a furfural: $X_{ns} \xrightarrow{k_1} X_{OH} \xrightarrow{k_2} X_{OL} \xrightarrow{k_3} X \xrightarrow{k_4} F$, donde X_{ns} es el xilano hidrolizado, X_{OH} son xilo-oligomeros con un alto grado de polimerización, X_{OL} son xilo-oligomeros con un bajo grado de polimerización, X es xilosa y F furfural. Las E_a de cada paso fueron determinadas: 146, 72, 158 y 112 kJ/mol para k_1 , k_2 , k_3 y k_4 respectivamente.

Siguiendo con la producción de furfural a partir de materias primas vegetales, Gairola et al. [11], estudiaron la producción de furfural a partir de paja y productos de desecho de una cervecería como materia prima. Determinaron que al alimentar paja en 2,4% en peso a 230°C y 80 bar el rendimiento a furfural es del orden de 20,3% y realizando extracción simultánea con CO₂ supercrítico el mismo aumenta a 28,9%. Cuando se parte de los residuos de la cervecería, se alcanza un rendimiento a furfural de 4,8% y al extraerlo con CO₂ en condiciones supercríticos, el rendimiento aumenta a 13,4%.

También se ha estudiado la descomposición hidrotérmica de los polímeros ricos en xilosa, en particular xilano [12], (de madera de haya con un contenido de hemicelulosa de un 15-25% en peso) en condiciones supercríticas a una temperatura de 180-300°C. Los máximos rendimientos a azúcares como arabinosa, galactosa, xilosa y manosa fueron 30% a 220°C, a ácidos carboxílicos como ácido fórmico, acético, láctico y oxálico de 22% a 235°C, a furfural e hidroximetilfurfural 4,5% a 300°C y compuestos como gliceraldehído, piruvaldehído y glicolaldehído 5,1% a 300°C.

Lü et al. [13], estudiaron las reacciones a partir de D-Xilosa en ausencia de catalizador: isomerización, deshidratación y degradación de monosacáridos entre ellos. Llevaron a cabo sus experiencias en un reactor tipo discontinuo a temperaturas entre 160°C y 250°C a diferentes tiempos de residencia. Los resultados indican que a elevada temperatura (250°C), si bien la conversión de xilosa lograda es alta (79% al minuto de reacción), el rendimiento a furfural fue sólo de 21% y el rendimiento a productos desconocidos fue del 52%. Mientras que a 190°C y 30 minutos de reacción, la conversión de xilosa fue de 46%, rendimiento a furfural de 12% y a compuestos desconocidos de 27%. El resto fueron productos de isomerización (xilulosa y lixosa) del 2% productos de fragmentación: gliceraldehído, dihidroxiacetona y glicolaldehído,

<1%, ácidos orgánicos: ácido fórmico, ácido acético, ácido glicólico, y ácido láctico, 4%.

Las reacciones de descomposición de D-xilosa y de furfural se estudiaron, a alta temperatura (180-220°C, 100 bar de presión) en agua [14]. Partiendo de D-xilosa se observó un máximo en el rendimiento a furfural de 50% y una conversión de D-xilosa de 96% a 220°C. Mientras que cuando se estudió la descomposición del furfural a la misma temperatura, éste, se convirtió en un 86 % a ácido fórmico. Estos estudios permitieron establecer un esquema de reacciones en las que intervienen xilosa y furfural que se muestra a continuación:

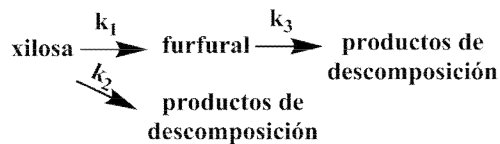


Figura II- 1. Modelo cinético de descomposición de D-xilosa y furfural.

También se calcularon las energías de activación de las reacciones incluidas en la **figura II-1**; $E_a(1)$: 111,47 kJ/mol, $E_a(2)$: 143,14 kJ/mol, $E_a(3)$: 58,84 kJ/mol.

Por otro lado, Goodwin et al. [15], estudiaron la deshidratación de D-xilosa en agua en condiciones supercríticas (altas temperaturas y presiones). Alimentando una solución de 4% en peso de D-xilosa a 450°C, y 250 bar, obtuvieron furfural, ácido acético, ácido propanoico y gliceraldehído en porcentajes de 0,36, 2,53, 6,14 y 1,80% en peso respectivamente, a tiempos de residencia muy bajos. Además presentan un

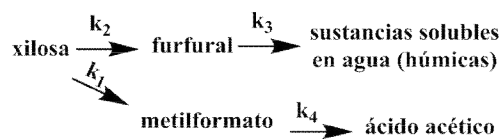


Figura II- 2. Modelo cinético de la deshidratación de D-xilosa en condiciones supercríticas (450°C y 250 bar).

esquema de reacción de descomposición de la D-xilosa, **figura II-2**, donde las sustancias húmicas son compuestos carbonosos formados por reacciones de degradación de la D-xilosa y sus productos. Se calcularon las E_a según el esquema anterior: $E_a(1)$: 134 kJ/mol, $E_a(2)$: 120 kJ/mol, $E_a(3)$: 56 kJ/mol, $E_a(4)$: 251 kJ/mol.

También a elevadas temperaturas y presiones (condiciones supercríticas), (350-400°C, 400-1000 bar.) Aida et al. [16], estudiaron la transformación de D-xilosa y observaron además de la deshidratación a furfural la formación de glicolaldehído, gliceraldehído y dihidroxiacetona, vía reacciones de isomerización y condensación retroaldólica. A 350°C se analizó el efecto de la presión; mientras que a 400 bar se obtuvo una conversión de D-xilosa del 77% y rendimientos a xilulosa de 18%, a furfural de 2% y productos de condensación retro-aldólica 57%, a 1000 bar se observó un leve aumento en el rendimiento a furfural que fue del 6%, mientras que el rendimiento a xilulosa fue del 14%, y a productos de condensación de 59%, para una conversión de xilosa del 72%. A 400°C el rendimiento a productos de isomerización disminuyó (rendimiento de xilulosa de 2% a 400 bar y 1% a 1000 bar). En forma similar a lo informado a 350°C, a 400°C el incremento de la presión de 400 a 1000 bar favorece la formación de furfural de <1% a 8%, aunque en las condiciones ensayadas los productos mayoritarios con rendimientos mayores al 90% fueron los de condensación retroaldólica.

II-3. Generalidades de la Reacción de Deshidratación Catalítica de D-Xilosa a Furfural.

II-3.1. Esquema de la Reacción.

El esquema de reacción de deshidratación catalítica de D-xilosa a furfural que se ha propuesto en la literatura [17-19], **figura II-3**, indica que un mol de xilosa en solución acuosa, en presencia de catalizadores de naturaleza ácida (Brønsted o Lewis) experimenta la pérdida de tres moles de agua (pasando por algunas especies intermediarias), generando un mol de furfural.

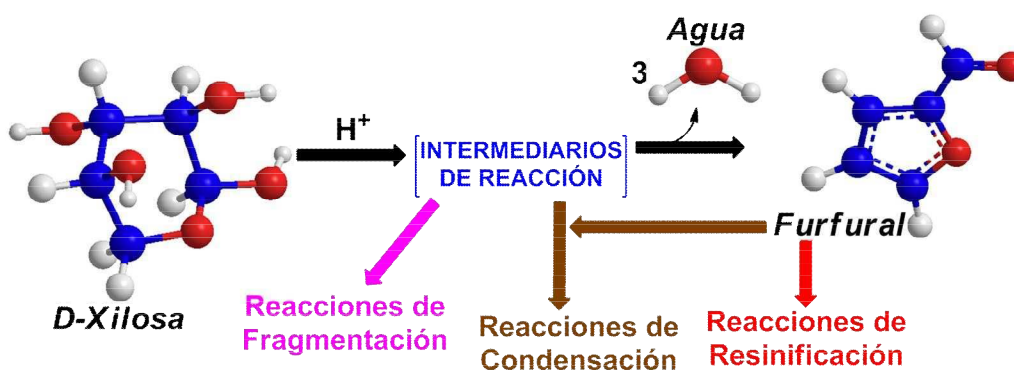


Figura II- 3. Esquema general de la reacción de deshidratación catalítica de D-Xilosa a Furfural.

En este esquema se incluyen una serie de reacciones que conducen a una disminución del rendimiento a furfural, ya que son reacciones que experimentan las moléculas de furfural (resinificación) y de los intermediarios de reacción **D-xilosa**→**Furfural** con el furfural (condensación), como se ve en el esquema anterior y se discutirá más detalladamente en la siguiente sección.

La xilosa en presencia de sitios ácidos, particularmente sitios de naturaleza Lewis, puede isomerizarse [20-22], y a partir del isómero, por deshidratación, obtenerse también furfural, por lo que puede plantearse un esquema general más completo incluyendo este camino como se observa en la **figura II-4 (1)**.

A continuación se discutirán en forma más detallada las reacciones presentes en el esquema de la **figura II-4** excepto las reacciones de resinificación del furfural que fueron discutidas en el **capítulo I sección I-3**.

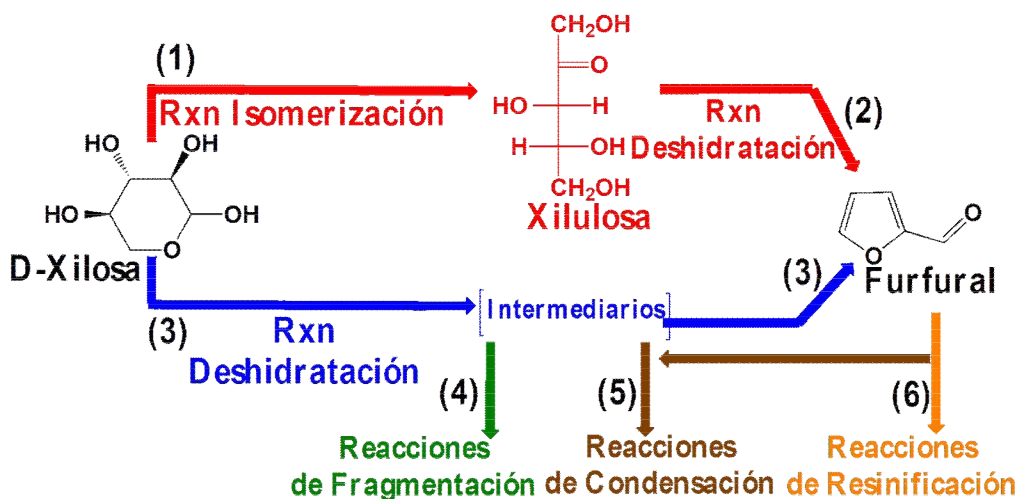


Figura II- 4. Esquema de reacción considerando la naturaleza ácida del catalizador.

II-3.2. Reacción de deshidratación de D-xilosa.

Como vemos en el esquema anterior, **figura II-4**, hay dos rutas para llegar a furfural a partir de D-xilosa, isomerización y posterior deshidratación (1-2) y deshidratación directa (3).

Por otro lado, el paso de D-xilosa a furfural por la vía directa, **figura II-4 (3)**, ha sido muy estudiado utilizando catálisis homogénea (H_2SO_4) [23-26], y se ha propuesto el mecanismo que se esquematiza en el **figura II-5**. Según este mecanismo la

deshidratación procede por la protonación de un grupo hidroxilo en posición ecuatorial del anillo piranósico del azúcar y con eliminaciones sucesivas de moléculas de agua y un re-arreglo intermolecular para formar la estructura furanósica del furfural [23].

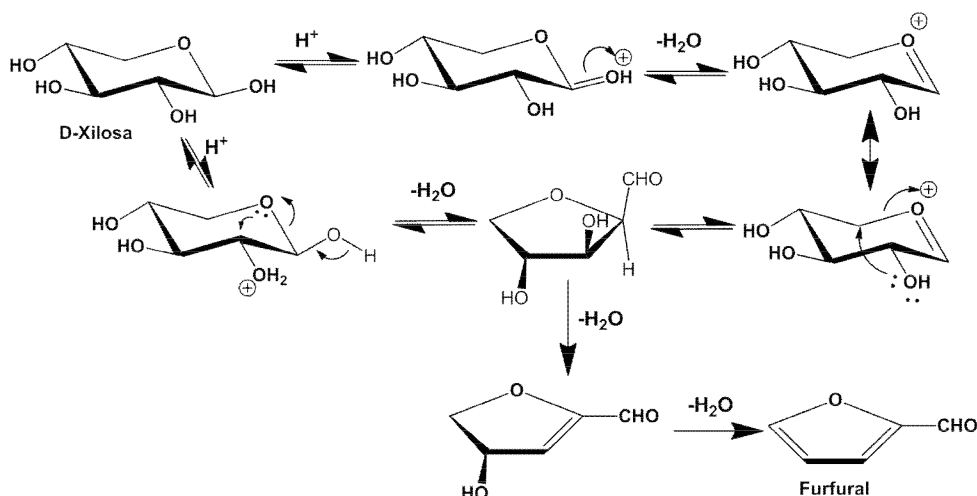


Figura II- 5. Mecanismo de deshidratación de D-xilosa con H_2SO_4 para producir furfural.

II-3.3. Reacciones de Isomerización.

Las reacciones de isomerización sobre carbohidratos se han estudiado ampliamente sobre hexosas, como el caso de la glucosa para la obtención de fructosa en presencia de catalizadores ácidos de Lewis, generalmente zeolitas como Sn-BEA [27], Ti-BEA [28], o las zeolitas Y, ZSM-5, H-USY [29], y en catálisis homogénea, $AlCl_3$ [30], entre otros. Con la formación del isómero (fructosa) se procede a deshidratar la fructosa en presencia de sitios ácidos de naturaleza Brønsted, donde es muy usado el HCl en catálisis homogénea o resinas de intercambio catiónico (Amberlyst) en catálisis heterogénea, para obtener hidroximetilfurfural.

Recientemente, en la isomerización de D-xilosa se ha informado un esquema como se observa en la **figura II-6**, donde se establece que por la vía de isomerización

de D-xilosa se requiere primero la formación del isómero (xilulosa) y posteriormente se produce el furfural, además se da la formación de otro isómero de la xilosa (lixosa), en donde la xilosa y la lixosa son epímeros entre sí, es decir que son esteroisómeros que poseen una configuración que difiere en solo un carbono quiral, mientras que la xilosa y la xilulosa son isómeros estructurales. Este mecanismo fue validado empleando teoría de densidad funcional (DFT) [31] y es similar al reportado para la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) en la reducción de ciclohexanona con 2-butanol catalizada por la zeolita Sn-BEA.

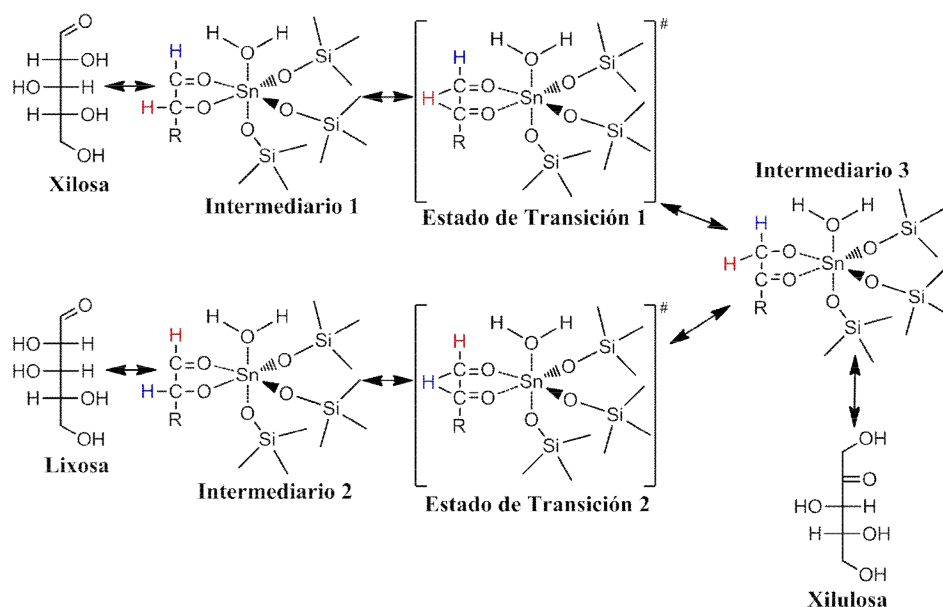


Figura II- 6. Mecanismo propuesto para reacción de isomerización de xilosa con Sn-BEA.

Adicionalmente, en la **figura II-7**, se muestra el esquema general por el cual se da la reacción de isomerización [22].

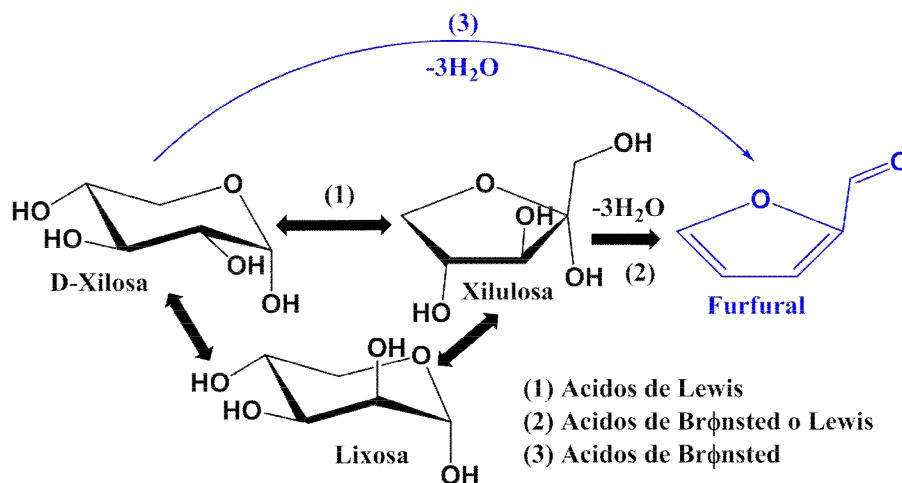


Figura II- 7. Esquema simplificado de reacción de isomerización y deshidratación.

Choudhary et al. [20] estudiaron la isomerización sobre catalizadores ácidos de naturaleza Lewis, informaron que la conversión de D-xilosa a furfural procede en dos pasos en presencia de este tipo de sitios ácidos, primero la isomerización de **D-xilosa**→**xilulosa**, seguido por la deshidratación de **xilulosa**→**furfural**. Los ensayos catalíticos se realizaron en viales de vidrio de pared gruesa a 80, 100 y 110°C, catalizada con la zeolita Sn-BEA, alimentando una solución de D-xilosa al 10% en peso con una relación con el catalizador de 50:1 y como solvente agua. A 110°C se observa la mayor conversión de D-xilosa (60% entre 7 y 15 minutos de reacción) y rendimiento máximo a xilulosa y lixosa (27 y 11%) respectivamente. También reportaron el re-uso del catalizador después de ser regenerado por calcinación a 550°C, los resultados de conversión de D-xilosa respecto del catalizador fresco a la tercera regeneración, fue de 85 y 80% respectivamente. Respecto al rendimiento a xilulosa y lixosa, después de la tercera regeneración fue de 18 y 21% para la xilulosa y 5 y 6% para la lixosa. Para favorecer el segundo paso ensayaron una combinación de catalizadores de naturaleza Lewis y Brønsted (Sn-BEA+Amberlyst-15 o Sn-BEA+HCl). La mayor producción de

furfural se produjo con la adición de Sn-BEA+HCl (0,1M) con conversiones de D-xilosa del 84% y rendimientos a xilulosa del 11%, a lixosa del 4% y a furfural del 14%.

II-3.4. Reacciones de Fragmentación.

La D-xilosa puede producir por reacciones de fragmentación a alta temperatura (250°C), compuestos como formaldehído, ácido fórmico, acetaldehído, crotonaldehído, ácido láctico, dihidroxiacetona, gliceraldehído, piruvaldehído, acetol y glicolaldehído [23], adicionalmente estudios realizados por Oefner et al. [32], informaron la formación de ácidos orgánicos (ácidos pirúvico, glicólico, láctico, fórmico y acético) durante la degradación térmica de D-xilosa temperatura entre 180-220°C.

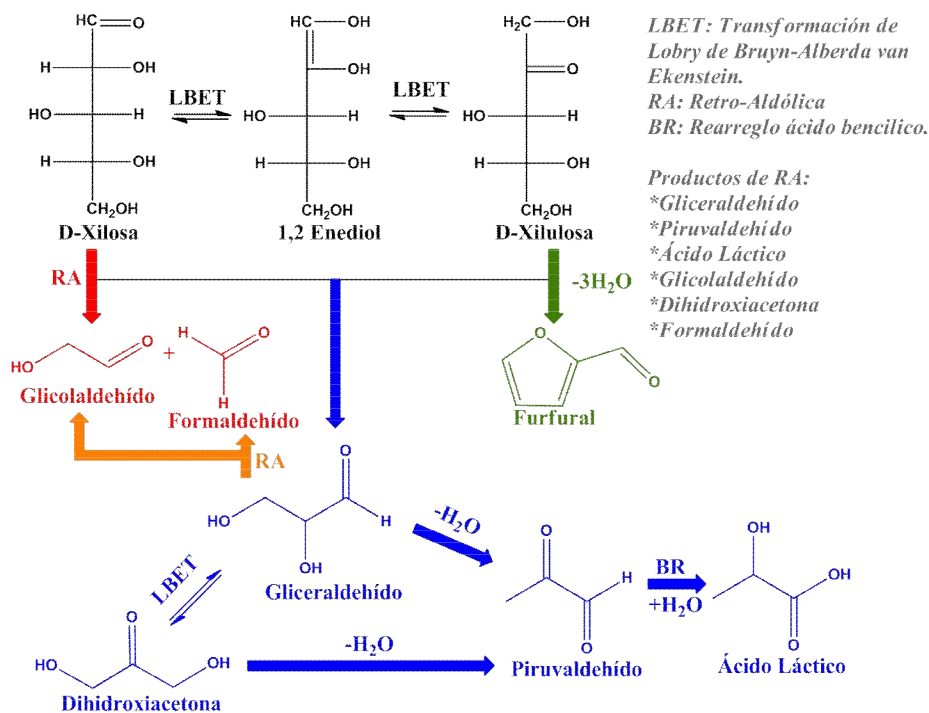


Figura II- 8. Esquema de degradación de D-xilosa en condiciones supercríticas (alta temperatura y alta presión).

Estos compuestos también se formaron en condiciones supercríticas (a T: 350-400°C y P: 40-100MPa) [16], los mecanismos por los cuales se forman estos compuestos de degradación por medio de reacciones retro-aldólicas, deshidrataciones, re-arreglos ácido-bencílicos y transformaciones de LBET (Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein), se detallan en la **figura II-8**.

II-3.5. Reacciones de Condensación.

En el seno de la reacción, cuando se forma el furfural, producto de la triple deshidratación de la D-xilosa, y en presencia de intermediarios de reacción de **xilosa-furfural**, este último puede reaccionar con esos intermediarios formando compuestos voluminosos, como se ve en la **figura II-9**, y por ende, esta reacción generaría una disminución en el rendimiento de furfural ya que si no se controlan las condiciones de reacción, a medida que se forme el furfural y mientras haya intermediarios de reacción

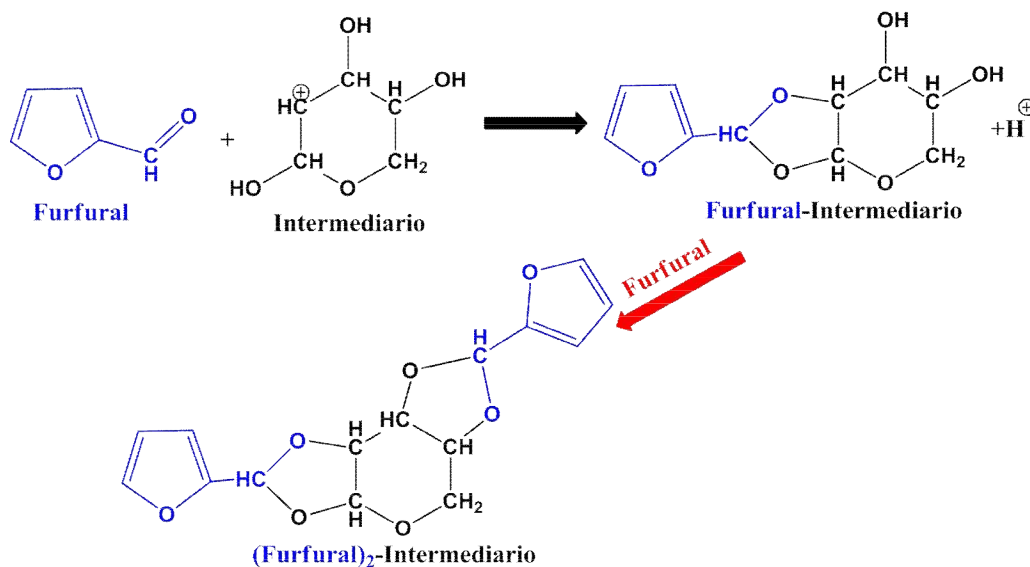


Figura II- 9. Reacción de condensación de furfural con intermediarios de la deshidratación de la D-xilosa.

en el medio, el furfural se consumirá para formar estos posibles compuestos [24].

II-4. Catálisis Homogénea.

Uno de los primeros reportes de la síntesis de furfural a nivel de laboratorio fue realizada por Adams et al. [33] en 1921, a una temperatura de 130°C, en un sistema de destilación común, a partir de 1,5 kg de mazorcas de maíz secas y 5 L de H₂SO₄ al 10% en peso con 2 kg de sal, la cual servía para generar el fenómeno conocido como salting out, en la que el agua presente hidrataba la sal adicionada y así el furfural formado se hacía más insoluble en agua permitiendo su separación. Sin embargo se obtuvo un bajo rendimiento de furfural (no reportado) con lo cual los autores sugieren extraer el destilado de furfural en medio acuoso con un disolvente más pesado que el agua, tal como cloroformo. Así el furfural se obtiene por destilación de la capa de cloroformo, y prácticamente todo el cloroformo se recupera.

Las primeras metodologías empleadas para la producción industrial de furfural utilizaron catálisis homogénea, como el proceso de Avena QUAKER® (1921) que empleaba un proceso discontinuo, cascarilla de avena seca con un contenido de humedad del 6% como materia prima, ácido sulfúrico diluido como catalizador (H₂SO₄ al 6% en peso) y vapor de agua a 153°C. El furfural obtenido por destilación luego de 5 horas de reacción era del orden de 52%.

Casi cincuenta años después, en la década de los 70's QUAKER® propone un proceso revolucionario para la época para la producción continua de furfural y construye una planta en Florida-USA que estuvo operativa hasta 1997. La materia prima (bagazo de un ingenio azucarero cercano), era sometida a un tratamiento previo con una

baja presión de vapor para darle un contenido de humedad mayor. Después se inyectaba, a casi 11 atmósferas, vapor de agua y ácido sulfúrico a 650°C lo cual dejaba un residuo con un contenido de 40% de humedad. El tiempo de residencia era de una hora y el rendimiento a furfural fue del orden de 55%. La principal desventaja de este proceso es la utilización de ácido sulfúrico y elevadas temperaturas.

Otras compañías que han desarrollado procesos tecnológicos para la producción de furfural son Escher Wyss-Alemania (proceso continuo con reactor de lecho fluidizado a 170°C, tiempo residencia 54 min, H₂SO₄ al 3% en peso, con bajo rendimiento por la falta de control de tiempo de residencia), Rosenlew-Finlandia (proceso continuo a partir de bagazo que emplea un reactor en contracorriente, vapor sobrecalentado a 10 bar, tiempo de residencia 120 minutos, y la adición de una pequeña cantidad inicial de ácido acético o fórmico el cual iniciaba la hidrólisis de la materia prima, sin embargo a este proceso se le llamaba de autocatálisis, ya que en estas condiciones se producían adicionalmente pequeñas concentraciones de iones hidronio producto de la formación de ácidos orgánicos in situ, sin embargo estos ácidos no se disociaban por ser muy débiles (baja constante de disociación ácida (K_a)), así que la hidrólisis del material vegetal y la producción de furfural acarrea problemas, además presenta problemas de transferencia de masa. Otro proceso, Agrifuran-Francia (proceso discontinuo que utiliza como sustrato fango formado por biomasa y residuo acuosos ácidos, emplea un equipamiento muy costoso con reactores en serie, a 167°C y 9,35 bar, H₂SO₄ al 1% en peso). Adicionalmente en China implemento un proceso discontinuo que emplea restos de mazorcas de maíz, emplea vapor de agua a 7 bar, por 5 h, H₂SO₄ al 1,5% en peso, alcanzando 50% de rendimiento teórico [34].

En los últimos 15 años, debido al creciente interés en el reemplazo de las materias primas no renovables por otras que si lo sean para la producción de productos químicos

valiosos se ha despertado el interés de la comunidad científica en la obtención de furfural a partir principalmente de residuos de la actividad agrícola. Una de las materias primas estudiadas fueron los residuos de la producción de arroz. A partir de cáscara de arroz en un proceso de dos etapas (pre-hidrólisis y deshidratación), utilizando un autoclave y diferentes concentraciones de H_2SO_4 . [35], El mayor rendimiento a furfural (10,5%) se obtuvo con 30 minutos de hidrólisis, $110^\circ C$ y 15% en peso de ácido, que fue mejorado con la adición de TiO_2 que permitió alcanzar un rendimiento de 14,9%. También se realizaron estudios empleando sistemas bifásicos de solventes (agua-solvente orgánico) [36], para la producción de compuestos furánicos desde paja de arroz. Se usaron: 1-butanol, 2-propanol, acetona, metil isobutilcetona y tetrahidrofurano como segundo solvente. Se obtuvo un máximo rendimiento de furfural de 90 g/kg de paja con el uso de 2-propanol y el menor de 30 g/kg de paja con acetona.

Otro material estudiado para la producción de furfural es aceite de palma de fibra de racimos vacíos [37], el cual es un residuo lignocelulósico de la molienda de la palma, con un tamaño de partícula <1 mm. Utilizando H_2SO_4 6% en peso a una temperatura de $120^\circ C$, se obtuvieron 30 g/L de D-xilosa, 4 g/L de glucosa y de compuestos de descomposición (deshidratación), 3 g/L de furfural y 4 g/L de ácido acético. Rinasa-Ngawong et al. [38], estudiaron la producción de furfural a partir de la hemicelulosa extraída de la fibra prensada de palma por medio de dos procesos, uno de hidrólisis y otro de deshidratación, ambos con el uso de H_2SO_4 al 5,7%, a $120^\circ C$ por 31 minutos de reacción para la hidrólisis y para la deshidratación con la misma concentración de ácido a $135^\circ C$ por 90 minutos. Los resultados obtenidos referentes al rendimiento a furfural fueron de 17% (g de furfural/g sustrato seco).

A partir de bagazo de caña de azúcar, Gámez et al. [39], estudiaron la hidrólisis de esta materia prima usando H_3PO_4 del 2-6% en peso, por un tiempo de reacción de 1-300

minutos a una temperatura de 122°C. Todas las experiencias se llevaron a cabo empleando una relación de 8 g de agua/ 1 g de materia prima en base seca. La concentración de ácido óptima fue de 4% y con ella se obtuvieron concentraciones de productos de hidrólisis como 16 g/L de xilosa, 3 g/L de glucosa, 2,5 g/L de arabinosa y productos de descomposición (por deshidratación) de 4 g/L de ácido acético y 1 g/L de furfural. Adicionalmente, la hidrólisis de dulce de bagazo de sorgo fue estudiada por Liu et al. [40], catalizada con H₂SO₄ al 3% en peso, con una relación de sustrato/solución de 1/10 a una temperatura de 110-150°C. Se obtuvo un rendimiento máximo al producto de hidrólisis (xilosa) de 60% a 130°C mientras que a productos de descomposición de xilosa (deshidratación hacia furfural) se obtuvo un rendimiento máximo de 15% a 150°C y 120 minutos de reacción.

La hidrólisis de hojas de dátiles (dátiles son los frutos de palmeras datileras), estudiadas por Bamufleh et al. [41], con el uso de H₂SO₄ en concentraciones entre 5-15% a temperaturas entre 100-140°C y tiempos de reacción entre 30-240 minutos. La reacción se llevó a cabo en un reactor Parr utilizando alimentaciones entre 50-100 mL de líquido/g de sólido. Se obtuvo un rendimiento máximo a furfural de 53% con H₂SO₄ al 15%, alimentación de 50mL/g, temperatura de 140°C y 30 minutos de reacción.

La producción de furfural a partir directamente de D-xilosa o xilano (polímero de xilosa) utilizando catálisis homogénea ha sido estudiada por varios autores empleando distintas condiciones de reacción. Yemiş et al. [42], reportaron una conversión de xilosa, xilano asistida por microondas en un rango de temperaturas de 140-190°C y pH entre 2-0,13. La influencia de la temperatura se estudió con una relación de sólido:líquido de 1:100, pH: 1,12 (ajustado con HCl 0,1M) y tiempo de residencia de 30 minutos. Se obtuvo a 190°C el máximo rendimiento a furfural, 37 y 35% desde D-xilosa y xilano respectivamente. Se estudió la influencia del tipo de ácido empleado en las

condiciones antes mencionadas, y se encontró que el ácido que más rendimiento a furfural dio fue HCl y el menor rendimiento a furfural fue con ácido acético (16 y 22% desde D-xilosa y xilano).

Otros estudios de hidrólisis de D-xilosa fueron llevados a cabo por Antal et al. [43], con el uso de un reactor de flujo, en condiciones supercríticas (250°C y 345 bar), empleando como catalizador H₂SO₄ al 20mM. Obtuvieron una conversión de D-xilosa de 92% y un rendimiento a furfural del 64%. Variando la concentración del ácido y el tiempo de residencia, determinaron la presencia de otros compuestos como lixosa (producto de la isomerización de D-xilosa), gliceraldehído, pirualdehído, glicolaldehído, ácido láctico y acetol (producto de condensaciones retro-aldólica), pero el rendimiento de estos compuestos no superaba el 14%.

Por otro lado Marcotullio et al. [44] estudiaron el efecto que tienen en la producción de furfural, adicionar iones cloruro provenientes de sales como KCl, NaCl, CaCl₂, FeCl₃, en una concentración entre 2,0-10% en peso. Se utilizó H₂SO₄, HCl o HCOOH (ácido fórmico) en una concentración entre 50-220 mM como catalizador, una temperatura de 170-200°C y tiempos de reacción entre 0-16 horas de reacción. Se obtuvo el mayor rendimiento a furfural de 83,1% con conversiones de D-xilosa de 90% y concentración de 50 mM de HCl, con un 5% en peso de NaCl a 200°C, en aproximadamente 3 horas de reacción.

Poco después, los mismos autores [45], estudiaron el efecto de sales de diferentes haluros como KCl, KBr, KI y KHSO₄, en soluciones acuosas ácidas para la producción de furfural a partir de D-xilosa a 200°C y manteniendo el pH constante con la adición de H₂SO₄ a un valor de 1,25; en un reactor de flujo pistón y como solvente agua. Los mejores resultados fueron obtenidos con la adición de KI en una concentración de 500

mM, con una conversión de xilosa de 91% y un rendimiento a furfural de 81%. También obtuvieron buenos resultados con la mezcla de sales como KI-KCl en una concentración de 250-500 mM, con una conversión de xilosa de 92% y un rendimiento a furfural de 87%.

Adicionalmente, Rong et al. [46], informaron la producción de furfural a partir de D-xilosa a presión atmosférica con el uso de ácido sulfúrico diluido y sales inorgánicas en un reactor tipo Batch con sistema bifásico de solventes tolueno-agua o DMSO-agua a temperatura de ebullición empleando xilosa al 10% en peso, H₂SO₄ al 10% en peso y con la adición de 2,5 g NaCl obtuvieron el mayor un rendimiento a furfural de casi el 82%. Sin embargo, el reemplazo del NaCl por FeCl₃ mejora el rendimiento de furfural aunque fue estudiado utilizando una menor cantidad de sal (0,6 g).

Otros estudios realizados partiendo también de D-xilosa y xilano, con HCl como catalizador y sistema de reacción bifásico demuestran la importancia de utilizar un segundo solvente y de la modificación de los mismos. En efecto, Chheda et al. [47] investigaron la producción de furfural a 170°C con una solución al 10% en peso del carbohidrato y HCl (pH: 1-2) como catalizador utilizando sistemas de solventes constituidos por fase acuosa y fase orgánica; la fase acuosa modificada con la adición de DMSO y la fase orgánica con mezclas de MIBK:2-butanol (7:3 en peso) o diclorometano (DCM), en un reactor tipo batch. Obtuvieron el rendimiento a furfural de 92% y conversión de D-xilosa de 82% el cual fue logrado con un sistema 5:5 agua-DMSO (fase orgánica) y 7:3 MIBK:2-butanol (fase orgánica) con HCl (pH: 1,5) y 27 minutos de reacción.

También se ha investigado el uso de otro tipo de ácidos como catalizadores en la deshidratación de D-xilosa. En particular se han estudiado los heteropoliácidos del tipo

$H_3PW_{12}O_{40}$ (PW), $H_4SiW_{12}O_{40}$ (SiW), $H_3PMo_{12}O_{40}$ (PMo) y ácido *p*-toluensulfónico (PTSA) [48]. A una temperatura de 140°C emplearon sistemas de solventes entre agua, DMSO y mezclas bifásicas metil isobutilcetona (MIBK)-agua y tolueno-agua en proporciones 7:3 solvente orgánico:agua. Los mejores resultados fueron obtenidos con DMSO y con el catalizador PW con una conversión de D-xilosa de 94% y un rendimiento a furfural de 63%. En los demás sistemas los rendimientos a furfural con el mismo catalizador no superaron el 20%.

Otros trabajos informan la producción de furfural promovida con el uso de líquidos iónicos. Binder et al. [49], estudiaron la producción de furfural a partir de xilano. A temperaturas de 100, 120 y 140°C, empleando como catalizador HCl o $CrCl_2$ o $CrCl_3$ y líquidos iónicos ([EMIM]Cl) como aditivos o como solvente, en presencia de *N,N*-dimetilacetamida (DMA) o DMA-LiCl (10% en peso) como solvente. Los autores informaron que con los catalizadores de cromo (III), (ácido de Lewis) convierten la D-xilosa a furfural por medio de una enolización (formación de la xilulosa), y posterior deshidratación a furfural. Los mejores resultados obtenidos fueron utilizando a 140°C, xilano al 5% en peso, de la masa total, con $CrCl_2$, HCl (10% en mol y 10% en mol respectivamente) como catalizador, solvente [EMIM]Cl y 2 horas de reacción, con un rendimiento a furfural de 25%. Adicionalmente se reporta la obtención de furfural a partir de D-xilosa directamente a 100°C, con (DMA) como solvente, CCl_2 (6% en mol) como catalizador y LiBr (4% en mol) como aditivo, con un rendimiento a furfural del 56%.

Otro trabajo que informa la utilización de líquidos iónicos en la deshidratación de xilosa [50], obtienen conversiones a xilosa mayores al 90% y rendimientos a furfural cercanos al 80% en presencia de líquidos iónicos y ácido sulfúrico [EMIM][H_2SO_4], hidrogeno sulfato de 1-etil-metilimidazolio, a 100°C y 4 horas de reacción.

II-5. Catálisis Heterogénea.

La necesidad de reemplazar los ácidos líquidos utilizados como catalizadores, que son corrosivos, agresivos con el medio ambiente, difíciles de separar y generan residuos tóxicos, por sólidos de naturaleza ácida, fácilmente separables y reciclables. Por esta razón se genera un gran volumen de trabajos enfocados al estudio de la producción de furfural o compuestos de la misma familia con el uso de catalizadores sólidos.

Alguno de los ácidos utilizados en catálisis homogénea pueden ser soportados para utilizarlos como catalizadores heterogéneos. Dias et al. [51], estudiaron la actividad catalítica de heteropoliácidos tanto no soportados [48] (lo cual ya fue presentado en el ítem anterior) como soportados para la deshidratación de D-xilosa. Ensayaron soportar heteropoliácidos (ácidos 12-tungstofosforicos o PW) sobre silicas porosas y silicas aminofuncionalizadas, además la inmovilización de mezclas de heteropoliácidos con sales de cesio ($Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ o (Cs_xPW)) sobre sílices mesoporosas con diferentes tamaños de poro, con un porcentaje de Cs entre 15-34% determinado por ICP-AES (espectroscopia de emisión con plasma de acoplamiento inductivo) [52]. Fueron ensayados en un microreactor tubular de vidrio a presión autógena alimentando una solución de D-xilosa de 0,1 M a una temperatura de 140-160°C por 8 horas de reacción, en mezclas de solventes bifásicos tolueno:agua o DMSO. Se obtuvo un máximo rendimiento a furfural de 48% con una conversión de D-xilosa de 51% con DMSO a 140°C y un contenido 34% de PW sobre la sílica, determinado por ICP-AES [51], y en mezclas bifásicas de solventes (tolueno-agua (70-30%)) el máximo rendimiento a furfural fue de 48% con una conversión de D-xilosa de 82% a 160°C y con un contenido de 34% de PW sobre la sílica, determinado por ICP-AES. Con las silicas aminofuncionalizadas solo se obtuvo un rendimiento de 22% con conversiones de D-

xilosa de 46% a 140°C y en DMSO. Además, reportan haber realizado estudios de estabilidad de los catalizadores a 140°C y después del primer uso y una regeneración suave (lavado con solventes y secado a 45°C), hay una pérdida del 60% de la carga de PW, determinado por ICP-AES [51]. Por otro lado, con el uso de mezclas de heteropoliácidos con sales de cesio ($Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ o (Cs_xPW)) sobre sílices mesoporosas, con un contenido de cerio del 34%, determinado por ICP-AES [52], se obtuvo rendimientos a furfural del orden de 45% con conversiones de D-xilosa del 91% a una temperatura de 140°C usando DMSO como solvente y un contenido 34% de Cs, determinado por ICP-AES, y en mezclas bifásicas de solventes (tolueno-agua (70-30)%) el máximo rendimiento a furfural fue de 33% con una conversión de D-xilosa de 68% a 160°C. No se reportan estudios de estabilidad o de reutilización de estos catalizadores, ya que estas sales césicas son muy solubles en medios polares, con lo cual habría una pérdida del contenido de Cs, con lo cual no podría hablarse ya de catálisis heterogénea.

Uno de los primeros trabajos en los cuales se usó catalizadores sólidos ácidos en reacciones de deshidratación fue el reportado por Moreau et al. [53] a partir de D-xilosa, en una concentración de 0,5 M, emplearon zeolitas HY-Faujasita y H-Mordenita como catalizadores a una temperatura de 170°C, con un sistema bifásico de solventes en una relación de 75:25 (tolueno:agua o metil isobutilcetona:agua). Obteniendo conversiones de D-xilosa de 66% y rendimientos a furfural de 42%.

Lessard et al. [54], investigaron la deshidratación catalítica de D-xilosa a furfural también sobre mordenitas protónicas (Si/Al: 13) pero acidificada a un pH de 2,3-2,5 con H_3PO_4 . Usaron un reactor continuo de flujo pistón a 260°C, 55 atmósferas de presión y un sistema de solventes bifásico tolueno-agua en una relación de 1 a 5. Los resultados obtenidos fueron de una conversión de D-xilosa del 98% y un rendimiento a furfural del 98%. La alta eficiencia obtenida en el proceso fue debido a que el furfural era extraído

tan pronto este se formaba minimizando su contacto con el catalizador ácido y así evitando la formación de resinas furánicas. El catalizador usado fue regenerado por una oxidación en aire, eliminando así la materia orgánica presente en los poros pero el H_3PO_4 se pierde y necesita ser posteriormente re-impregnado.

Otros autores que ensayaron zeolitas fueron Kim et al. [55], quienes estudiaron el uso de catalizadores sólidos con diferentes propiedades fisicoquímicas (H-ferrita, HBEA, H-ZSM-5, H-Y, H-mordenita), $\gamma-Al_2O_3$ y Silice-Alumina, en la deshidratación de D-xilosa con un reactor discontinuo, alimentando una solución de D-xilosa de 0,2 M, con varios sistemas de solventes como agua o DMSO (100)% o mezclas bifásicas tolueno-agua (70-30)%. A una temperatura de 140°C y 4 horas de reacción. En agua la zeolita H-Y produjo un rendimiento a furfural del 22% con una conversión de D-xilosa de 71%, mientras que en DMSO el catalizador más activo fue la HBEA con un rendimiento a furfural de 24% y una conversión de D-xilosa de 90%, y con tolueno-agua el catalizador más activo fue la zeolita H-ZMS-5 con un rendimiento a furfural de 43% y una conversión de D-xilosa de 90%.

Otros materiales zeolíticos utilizados fueron H-MCM-22, Na-MCM-22 y ITQ con diferentes relación Silicio/Aluminio. Antunes et al. [56], informaron la deshidratación en fase acuosa de D-xilosa a furfural utilizando estos catalizadores a 170°C en un sistema bifásico de solventes tolueno-agua (70-30)%. El catalizador más activo fue la H-MCM-22 con relación Si/Al: 24 con un rendimiento a furfural de 70% y una conversión de D-xilosa de 92% al cabo de 16 horas de reacción. Con el uso de la ITQ (relación Si/Al: 24), un catalizador con una mayor área superficial que la HMCM-22 (S_{BET} : 623 y 333g/m²), pero menor densidad de sitios ácidos (198-204 $\mu\text{mol/g}$) respectivamente, se obtuvo un rendimiento a furfural de 66% con una conversión de D-xilosa de 99% a 170°C y una mezcla de tolueno-agua (70-30)% como solvente.

Otro tipo de sólidos ácidos que se han empleado como catalizador en esta reacción son los silicoaluminofosfatos microporosos como la SAPO-5, SAPO-11 y SAPO-40 [57]. Utilizaron para los ensayos un microreactor de vidrio con una alimentación de una solución de D-xilosa de 0,1 M a una temperatura de 160-180°C y un sistema bifásico de solventes tolueno-agua (70-30)% El mejor resultado que informaron fue con SAPO-11 a 4 horas de reacción y a elevada temperatura (180°C): conversión de D-xilosa de 96% y rendimiento a furfural de 51%.

Sólidos mesoporosos funcionalizados fueron también ensayados como catalizadores en la deshidratación de D-Xilosa. En particular, MCM-41 funcionalizado con grupos sulfónicos (MCM41-HSO₃) [58]. El estudio fue realizado en un microreactor alimentando una solución de D-xilosa de 0,1 M, en sistemas de solventes monofásicos y bifásico (Agua o DMSO) y (metil isobutilcetona-agua o tolueno-agua) en proporción (70-30)% solvente orgánico-agua respectivamente y una temperatura de reacción de 140°C. Los resultados revelaron que son necesarios largos tiempos de reacción (24h), para lograr altas conversiones de D-xilosa y rendimientos a furfural. En efecto, se logró conversiones de D-xilosa de 81% y rendimiento a furfural de 40% a 4 horas de reacción con MCM-41 sulfonada mientras que a 24 horas de reacción se obtuvo conversión de D-xilosa de 90% y rendimiento a furfural de 69%. Estos materiales no pueden ser utilizados a mayores temperaturas debido a su baja estabilidad térmica y quizás esto sea una importante desventaja para su uso en la deshidratación de D-Xilosa. Adicionalmente se estudió el uso de SBA-15 funcionalizado con diferentes cargas de grupos propilsulfónicos y aensulfónicos, estos catalizadores fueron ensayados en un sistema discontinuo con un reactor de acero a una temperatura de 140-170°C, presión de 10 bar, con un sistema de solventes de tolueno-agua (50-50)% en volumen y 20 horas de reacción, en donde el máximo rendimiento a furfural se obtuvo a

170°C con conversiones de D-xilosa del 96% y rendimiento a furfural del 82% y con SBA-15 funcionalizada con grupos aresulfonicos se alcanzó una conversión de D-xilosa de 99% y un rendimiento a furfural de 71% empleando las mismas condiciones de reacción [59]. Respecto a la estabilidad del catalizador, ellos reportan que los grupos aresulfonicos son un poco más estables que los propilsulfonicos, por análisis por TGA (análisis termogravimétrico) los grupos propilsulfónicos muestran una baja estabilidad ya que se descomponen a una temperatura de 270°C y acorde a estos análisis por TGA infieren que bajo condiciones hidrotérmicas la SBA-15 funcionalizada no posee la misma estabilidad y aproximadamente el 75% de todos los sitios ácidos provenientes de grupos propilsulfonicos fueron lixiviados a 140°C de la matriz de sílice después de 20 horas de reacción.

Otro tipo de materiales funcionalizados fueron estudiados por Lam et al. [60], usando grafeno (formado por carbono puro, con átomos dispuestos en un patrón regular hexagonal similar al grafito con espesor del orden de un átomo), óxido de grafeno, grafeno sulfonado y óxido de grafeno sulfonado en un reactor Parr alimentando una solución de D-xilosa de 0,2 M, a una temperatura de 200°C y un tiempo de reacción de 35 minutos. El máximo rendimiento a furfural se obtuvo con el óxido de grafeno sulfonado con un rendimiento a furfural de 62% y una conversión de D-xilosa de 83%, mientras que sobre el grafeno puro se obtuvo un rendimiento a furfural de 51% y una conversión de D-xilosa de 75%.

Weingarten et al. [61] estudiaron la reacción de deshidratación de D-Xilosa sobre sólidos con sitios de distinta naturaleza ácida (Zr-P, SiO₂-Al₂O₃, HY, WO_x/ZrO₂, γ-Al₂O₃) y se comparó con los resultados al usar HCl como catalizador. Informaron que aquellos con sitios de naturaleza Lewis favorecían las reacciones de degradación mientras que los sitios de naturaleza Brønsted favorecían la formación de furfural. Este

estudio fue realizado en un reactor discontinuo y fue alimentado con una solución de D-xilosa al 10% en peso, y para estudiar la descomposición de furfural se alimentó una solución de este al 15% en peso a 160°C y con agua como solvente.

Adicionalmente se reporta el uso de óxidos de naturaleza acida como mezcla de óxidos de zirconio-tungsteno y zirconio-tungsteno-aluminio mesoporosos en la reacción de deshidratación catalítica de D-xilosa a furfural por Antunes et al. [62], con un microreactor de vidrio alimentando una solución de D-xilosa de 0,1 M a una temperatura de 170°C, con un sistema de solventes monofásico con agua y bifásico con tolueno-agua (70-30)% y un tiempo de reacción de 8 horas. El catalizador más activo en esta reacción fue la mezcla de óxidos de ZrAlW con un rendimiento a furfural de 51% y una conversión a D-xilosa de 98%, en un sistema bifásico de solventes, mientras que en agua el rendimiento a furfural es un 10% menor. También se reporta que el re-uso de este catalizador después de 4 reúsos muestra un rendimiento aproximadamente igual al inicial.

Hasta aquí se ha indicado que tipo de catalizador y que condiciones experimentales pueden conducir a altos rendimientos de furfural (sistema de solventes, temperatura, velocidad de agitación, etc.). Hemos expuesto aquí como se buscó trasladar las bondades de la catálisis homogénea con el uso de heteropoliácidos a su inmovilización sobre superficies poros, sin embargo generan muchas dudas respecto a su estabilidad y/o reusabilidad, ya que son catalizadores que conllevan un costo alto en su preparación. También el uso de catalizadores zeolíticos está ampliamente estudiado, incluso con modificaciones en su acidez (funcionalizados), y de igual forma es cuestionable su estabilidad y reusabilidad por las condiciones experimentales usadas. Sin embargo se resalta también que con el uso de catalizadores zeolíticos o no zeolíticos de naturaleza ácida de Lewis puede conducir a mecanismos diferentes para la obtención

de furfural, ya que lo que se plantea es primero la producción de una especie isomérica que posteriormente sufre una transformación a furfural. Sin embargo con catalizadores con acidez tipo Brønsted se sabe que debe seguir por otro mecanismo, uno directo para la producción de furfural. En sí, estos detalles son los que dejan duda y serían factiblemente abordables en esta tesis. También la información suministrada referente a que catalizador puede promover la producción de furfural por deshidratación del sustrato y cual puede promover su pérdida, por reacciones de degradación, son cuestiones que no son del todo claras y que se abordaran en este trabajo. Es por ello que en los capítulos siguientes se tratara, de una forma concisa, dilucidar estos y otros interrogantes que la literatura no puede aclarar.

II-6. Referencias Bibliográficas.

1. T. Takahashi, T.K., *Dehydration of 1 -Phenylethanol over Solid Acidic Catalysts*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1988. **66**: p. 433-437.
2. G. Babu, R.M., V. Krishnan, *Conversion of Isoamyl Alcohol over Acid Catalysts: Reaction Dependence on Nature of Active Centers*. Journal of Catalysis, 1997. **166**(1): p. 111-114.
3. N. Makgoba, T.S., J. Koortzen, C. van Schalkwyk, J. Botha, C. Nicolaidis, *Silication of γ -alumina catalyst during the dehydration of linear primary alcohols*. Applied Catalysis A: General, 2006. **297**(2): p. 145-150.
4. S. Jana, H.T., M. Nakamura, M. Kaneko, R. Nishida, H. Shimizu, T. Kugita, S. Namba, *Aluminum incorporation in mesoporous MCM-41 molecular sieves and their catalytic performance in acid-catalyzed reactions*. Applied Catalysis A: General, 2003. **245**(1): p. 33-41.

5. P. Vazquez, L.P., C. Caceres, M. Blanco, H. Thomas, E. Alesso, L. Finkielstein, B. Lantaño, G. Moltrasio, J. Aguirre, *Silica-supported heteropolyacids as catalysts in alcohol dehydration reactions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000. **161**(1-2): p. 223-232.
6. L. Frija, C.A., *Amberlyst-15: a reusable heterogeneous catalyst for the dehydration of tertiary alcohols*. Tetrahedron, 2012. **68**: p. 7414-7421.
7. V. Bokade, G.Y., *Heteropolyacid supported on montmorillonite catalyst for dehydration of dilute bio-ethanol*. Applied Clay Science, 2011. **53**: p. 263-271.
8. Z. Hasan, J.H., S. Jhung, *Liquid-phase dehydration of 1-phenylethanol to styrene over sulfonated D-glucose catalyst*. Catalysis Communications, 2012. **26**: p. 30-33.
9. Q. Hou, B.Z., C. Bi, J. Luan, Z. Zhao, H. Guo, G. Wang, Z. Li, *Liquid-phase cascade acylation/dehydration over various zeolite catalysts to synthesize 2-methylantraquinone through an efficient one-pot strategy*. Journal of Catalysis, 2009. **268**: p. 376-383.
10. G. Garrote, H.D., J. Parajó, *Mild Autohydrolysis: an Environmentally Friendly Technology for Xylooligosaccharide Production from Wood*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1999. **74**(11): p. 1101-1109.
11. K. Gairola, I.S., *Hydrothermal Pentose to Furfural Conversion and Simultaneous Extraction with SC-CO₂ – Kinetics and Application to Biomass Hydrolysates*. Bioresource Technology, 2012. **123**: p. 592-598.
12. H. Pińkowska, P.W., A. Złocińska, *Hydrothermal decomposition of xylan as a model substance for plant biomass waste-Hydrothermolysis in subcritical water*. Biomass and Bioenergy, 2011. **35**: p. 3902-3912.

13. X. Lü, S.S., *New insights on monosaccharides' isomerization, dehydration and fragmentation in hot-compressed water*. *Journal of Supercritical Fluids*, 2012. **61**: p. 146-156.
14. J. Qi, L.X., *Kinetics of Non-catalyzed Decomposition of D-xylose in High Temperature Liquid Water*. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2007. **15**(5): p. 666-669.
15. A. Goodwin, G.R., *Reaction rates for supercritical water gasification of xylose in a micro-tubular reactor*. *Chemical Engineering Journal*, 2010. **163**: p. 10-21.
16. T. Aida, N.S., M. Kubo, M. Watanabe, R. Smith Jr, *Reaction Kinetics of D-xylose in Sub- and Supercritical Water*. *Journal of Supercritical Fluids*, 2010. **55**: p. 208-216.
17. A. Dias, S.L., D. Carriazo, V. Rives, M. Pillinger, A. Valente, *Exfoliated Titanate, Niobate and Titanoniobate Nanosheets as Solid Acid Catalysts for the Liquid-Phase Dehydration of D-xylose into Furfural*. *Journal of Catalysis*, 2006. **244**: p. 230–237.
18. S. Lima, M.P., A. Valente, *Dehydration of D-xylose into Furfural Catalysed by Solid Acids Derived from the Layered Zeolite Nu-6(1)*. *Catalysis Communications*, 2008. **9**: p. 2144–2148.
19. A. Dias, S.L., M. Pillinger, A. Valente, *Modified Version of Sulfonated Zirconia as Catalyst for the Conversion of Xylose to Furfural* *Catalysis Letters*, 2007. **114**(3-4): p. 151-159.

20. V. Choudhary, A.B.P., S. I. Sandler, D. G. Vlachos, R. F. Lobo, *Xylose Isomerization to Xylulose and its Dehydration to Furfural in Aqueous Media*. ACS Catalysis, 2011. **1**: p. 1724-1728.
21. V. Choudhary, S.C., D. G. Vlachos, *Insights into the isomerization of xylose to xylulose and lyxose by a Lewis acid catalyst*. Carbohydrate Research, 2013. **368**: p. 89-95.
22. V. Choudhary, S.S., D. Vlachos, *Conversion of Xylose to Furfural Using Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Aqueous Media*. ACS Catalysis, 2012. **2**: p. 2022-2028.
23. M. Antal Jr., T.L.W.M., *Mechanism of Formation of 2-furaldehyde from D-xylose*. Carbohydrate Research, 1991. **217**: p. 71-85.
24. Zeitsch, K., *The Chemistry and Technology of Furfural and its many by-products*. Sugar Series2000, Amsterdam: Elsevier.
25. M. Nimlos, X.Q., M. Davis, M. Himmel, D. Johnson, *Energetics of Xylose Decomposition as Determined Using Quantum Mechanics Modeling*. The Journal of Physical Chemistry A, 2006. **110**: p. 11824-11838.
26. W. Yang, P.L., D. Bo, H. Chang, *The Optimization of Formic Acid Hydrolysis of Xylose in Furfural Production*. Carbohydrate Research, 2012. **357**: p. 53-61.
27. C. Lew, N.R., M. Tsapatsis, *One-Pot Synthesis of 5-(Ethoxymethyl)furfural from Glucose Using Sn-BEA and Amberlyst Catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**: p. 5364-5366.
28. R. Bermejo-Deval, R.G., M. Davis, *Framework and Extraframework Tin Sites in Zeolite Beta React Glucose Differently*. ACS Catalysis, 2012. **2**: p. 2705-2713.

29. S. Saravanamurugan, M.P., J. Melero, A. Riisager, *Efficient Isomerization of Glucose to Fructose over Zeolites in Consecutive Reactions in Alcohol and Aqueous Media*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**: p. 5246-5249.
30. Y. Pagan-Torres, T.W., J. Gallo, B. Shanks, J. Dumesic, *Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose Using a Combination of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Water in a Biphasic Reactor with an Alkylphenol Solvent*. ACS Catalysis, 2012. **2**: p. 930-934.
31. M. Boronat, A.C., M. Renz, *Mechanism of the Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO) Redox Equilibrium on Sn- and Zr-Beta Zeolite Catalysts*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(42): p. 21168-21174.
32. P. Oefner, A.L., G. Bonn, O. Bobleter, *Quantitative Studies on Furfural and Organic Acid Formation during Hydrothermal, Acidic and Alkaline Degradation of D-Xylose*. Monatshefte für Chemie, 1992. **123**: p. 547- 556.
33. R. Adams, V.V., *Furfural*. Organic Syntheses, 1921. **1**: p. 49.
34. Zeitsch, K.J., *The Chemistry and Technology of Furfural and its Many by-Products*. Sugar Series, ed. Elsevier. Vol. 13. 2000, Amsterdam - Lausanne - New York - Oxford - Shannon - Singapore - Tokyo.
35. H. D. Mansilla, J.B., S. Urzúa, G. Maturana, J. Villaseñor, N. Durán, *ACID-CATALYSED HYDROLYSIS OF RICE HULL: EVALUATION OF FURFURAL PRODUCTION*. Bioresource Technology, 1998. **66**: p. 189-193.
36. H. Amiri, K.K., S. Roodpeyma, *Production of furans from rice straw by single-phase and biphasic systems*. Carbohydrate Research, 2010. **345**: p. 2133-2138.

37. S. Rahman, J.C., A. Ahmad, *Production of xylose from oil palm empty fruit bunch fiber using sulfuric acid*. *Biochemical Engineering Journal*, 2006. **30**: p. 97-103.
38. W. Riansa-Ngawong, P.P., *Optimization of Furfural Production from Hemicellulose Extracted from Delignified Palm Pressed Fiber Using a two-Stage Process*. *Carbohydrate Research*, 2011. **346**: p. 103-110.
39. S. Gámez, J.G.-C., J. Ramírez, G. Garrote, M. Vázquez, *Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid*. *Journal of Food Engineering*, 2006. **74**: p. 78-88.
40. X. Liu, M.L., N. Ai, F. Yu, J. Ji, *Kinetic model analysis of dilute sulfuric acid-catalyzed hemicellulose hydrolysis in sweet sorghum bagasse for xylose production*. *Industrial Crops and Products*, 2012. **38**: p. 81-86.
41. H. Bamufleh, Y.A., M. Daous, *Furfural from Midribs of Date-Palm Tree by Sulfuric Acid Hydrolysis*. *Industrial Crops and Products*, 2013. **42**: p. 421-428.
42. O. Yemiş, G.M., *Acid-Catalyzed Conversion of Xylose, Xylan and Straw into Furfural by Microwave-Assisted Reaction*. *Bioresource Technology*, 2011. **102**: p. 7371-7378.
43. M. J. Antal, J., T. Leesomboon. W. S. Mok, *Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose*. *Carbohydrate Research*, 1991. **217**: p. 71-85.
44. G. Marcotullio, W.D.J., *Chloride ions enhance furfural formation from D-xylose in dilute aqueous acidic solutions*. *Green Chemistry*, 2010. **12**: p. 1739-1746.
45. G. Marcotullio, W.d.J., *Furfural formation from D-xylose: the use of different halides in dilute aqueous acidic solutions allows for exceptionally high yields*. *Carbohydrate Research*, 2011. **346**: p. 1291-1293.

46. C. Rong, X.D., Y. Zhu, Y. Li, L. Wang, Y. Qu, X. Ma, Z. Wang, *Production of furfural from xylose at atmospheric pressure by dilute sulfuric acid and inorganic salts*. Carbohydrate Research, 2012. **350**: p. 77-80.
47. J. N. Chheda, Y.R.-L., J. A. Dumesic, *Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides*. Green Chemistry, 2007. **9**: p. 342-350.
48. A. S. Dias, M.P., A. A. Valente, *Liquid phase dehydration of D-xylose in the presence of Keggin-type heteropolyacids*. Applied Catalysis A, 2005. **285**: p. 126-131.
49. J. B. Binder, J.J.B., A. V. Cefali, R. T. Raines, *Synthesis of Furfural from Xylose and Xylan*. ChemSusChem, 2010. **3**: p. 1268-1272.
50. S. Lima, P.N., M. M. Antunes, M. Pillinger, N. Ignatyev, A. A. Valente, *Conversion of mono/di/polysaccharides into furan compounds using 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids*. Applied Catalysis A, 2009. **363**: p. 93-99.
51. A. Dias, M.P., A. Valente, *Mesoporous Silica-Supported 12-tungstophosphoric Acid Catalyst for the Liquid Phase Dehydration of D-Xylose*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **94**: p. 214-225.
52. A. Dias, S.L., M. Pillinger, A. Valente, *Acidic Cesium Salts of 12-tungstophosphoric Acid as Catalysts for the Dehydration of Xylose Into Furfural*. Carbohydrate Research, 2006. **341**: p. 2946-2953.
53. C. Moreau, R.D., D. Peyron, J. Duhamet, P. Rivalier, *Selective Preparation of Furfural from Xylosa Over Microporous Solid Acid Catalysts*. Industrial Crops and Products, 1998. **7**: p. 95-99.

54. J. Lessard, J.F.M., J. F. Wehrung, D. Magnin, E. Chornet, *High Yield Conversion of Residual Pentoses into Furfural via Zeolite Catalysis and Catalytic Hydrogenation of Furfural to 2-Methylfuran*. Topics in Catalysis, 2010. **53**: p. 1231-1234.
55. Kim S., Y.S., Kim Y., Lee S., Lee H., Park K., Park E., *Hehydration of D-Xylose into Furfural over H-zeolites*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011. **28**(3): p. 710-716.
56. M. Antunes, S.L., A. Fernandes, M. Pillinger, M. Ribeiro, A. Valente, *Aqueous-phase Dehydration of Xylose to Furfural in the Presence of MCM-22 and ITQ-2 Solid Acid Catalysts*. Applied Catalysis A, 2012. **417-418**: p. 243-252.
57. S. Lima, A.F., M. Antunes, M. Pillinger, F. Ribeiro, A. Valente, *Dehydration of Xylose into Furfural in the Presence of Crystalline Microporous Silicoaluminophosphates*. Catalysis Letters, 2010. **135**: p. 41-47.
58. A. Dias, M.P., A. Valente, *Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts*. Journal of Catalysis, 2005. **229**: p. 414-423.
59. I. Agirrezabal-Telleria, J.R., M. Güemez, P. Arias, *Pore size tuning of functionalized SBA-15 catalysts for the selective production of furfural from xylose*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **115-116**: p. 169-178.
60. E. Lam, J.C., E. Majid, Y. Liu, S. Hrapovic, A. Leung, J. Luong, *Carbohydrate Dehydration of Xylose to Furfural in Water*. Carbon, 2012. **50**: p. 1033-1043.
61. R. Weingarten, G.T., W. Conner Jr., G. Huber, *Design of Solid Acid Catalysts for Aqueous-Phase Dehydration of Carbohydrates: The Role of Lewis and Brønsted Acid Sites*. Journal of Catalysis, 2011. **279**: p. 174-182.

62. Antunes M., L.S., Fernandes A., Candeias J., Pillinger M., Rocha S., Ribeiro M., Valente A., *Catalytic Dehydration of D-Xylose to 2-Furfuraldehyde in the Presence of Zr-(W,Al) Mixed Oxides. Tracing by-Products Using two-Dimensional Gas Chromatography-Time-of-Flight Mass Spectrometry.* Catalysis Today, 2012. **195**: p. 127-135.

Capítulo III: Experimental.**III-1. Reactivos, Catalizadores Comerciales y Gases Empleados.****III-2. Propiedades Físicas.****III-2.1. Difracción de Rayos-X.**

III-2.1.1. Fundamentos de la Técnica de Difracción de Rayos-X.

III-2.1.2. Condiciones Experimentales.

III-2.2. Determinación de Área Superficial Específica.

III-2.2.1. Fundamentos del Método BET.

III-2.2.2. Condiciones Experimentales.

III-2.3. Espectroscopia de Absorción Atómica.

III-2.3.1. Condiciones Experimentales.

III-2.4. Espectrometría de Masa con Plasma de Acoplamiento Inductivo.

III-2.4.1. Condiciones Experimentales para el ICP-MS.

III-3. Propiedades Físico-químicas.**III-3.1. Desorción de NH₃ a Temperatura Programada.**

III-3.1.1. Pre-tratamiento de la Muestra a Analizar.

III-3.1.2. Adsorción y Barrido del NH₃.

III-3.1.3. Desorción a Temperatura Programada.

III-3.1.4. Determinación de la Cantidad y Fuerza de los Sitios Ácidos.

III-3.2. Espectroscopia de IR.

III-3.2.1. Piridina como Molécula Sonda.

III-3.2.2. Condiciones Experimentales.

III-3.3. Determinación de Sitios Ácidos en Fase Acuosa

III-3.3.1. Condiciones Experimentales.

III-3.4. Adsorción de Reactivos y Productos Sobre la Superficie del Catalizador.

III-3.4.1. Condiciones Experimentales.

III-4. Descripción del Equipo de Calcinación.

III-4.1. Regeneración de Zeolita 3A.

III-4.2. Regeneración del deoxo de Mn.

III-5. Descripción del Equipo de Actividad Catalítica.

III-6. Referencias Bibliográficas.

III-1. Reactivos, Catalizadores Comerciales y Gases Empleados.*Gases.*

1. H₂ (AGA, 4.5).
2. N₂ (AGA, 4.8).
3. Aire (AGA, calidad industrial).
4. Helio (AGA, 5.0)
5. Mezcla NH₃/He (AGA, 1.01% ± 0.02% V NH₃, balance He 5.0).
6. Mezcla O₂/N₂ (AGA, 2 % molar de O₂)

Reactivos empleados en la síntesis de catalizadores.

1. Silicato de sodio (14 % NaOH y 27 % SiO₂, Aldrich)
2. Isopropóxido de aluminio (Aldrich, > 98 %)
3. Bromuro de cetiltrimetilamonio (Aldrich)
4. H₂SO₄ (Cicarelli, 98 %)
5. Cloruro de amonio (Merck, 99.8 %)
6. Hexametenimina (Aldrich, 99 %)
7. HCl (Merck, 37 %)

Reactivos empleados en ensayos de adsorción de reactivos y productos.

1. D-Xilosa (Anedra, para fines bioquímicos, 98%).
2. Furfural (Aldrich, 99%).

Catalizadores comerciales

1. HBEA (Zeocat PB, Si/Al = 12,5)
2. SiO₂-Al₂O₃ (Aldrich, catalyst support, grade 135)

3. γ -Al₂O₃ (Cyanamid Ketjen CK 300).

III-2. Propiedades Físicas

III-2.1. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X se utiliza para caracterizar las fases presentes en los catalizadores sólidos brindando información sobre el ordenamiento y el espaciado de los átomos en materiales cristalinos.

III-2.1.1. Fundamentos de la Técnica de Difracción de Rayos-X.

El fundamento del método de difracción de rayos X, está basado en la distribución regular, repetitiva y organizada de los átomos, iones o moléculas que conforman un sólido. Donde sus constituyentes y la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X incidente, entonces de acuerdo a las leyes ópticas, se producen fenómenos de difracción de la radiación incidente.

Cuando se genera un haz de rayos X dirigido hacia una muestra plana colocada con un determinado ángulo, la intensidad de la radiación difractada, resultante de la interacción del haz con el sólido, es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ .

En la difracción, los rayos dispersados que no están en fase dan lugar a interferencia destructiva, mientras que los que están en fase dan lugar a interferencia constructiva. Para la interferencia constructiva se cumple la Ley de *Bragg* dada por la **ecuación III-1**.

Ecuación III-1

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta$$

Donde θ corresponde al ángulo de difracción (grados), d_{hkl} : distancia entre los planos cristalinos (Å), λ : longitud de onda de la fuente de rayos X utilizada (Å) y n : número entero que representa el orden de reflexión [1].

Los átomos que están localizados exactamente sobre los planos de un cristal contribuyen a la intensidad del haz difractado, mientras que los átomos dispuestos exactamente en la parte media entre los planos ejercen una interferencia destructiva máxima. Los localizados en posiciones intermedias pueden interferir constructiva o destructivamente. La fuente de emisión de rayos X es por lo general el $\text{CuK}\alpha$ debido a su pequeña longitud de onda. En la **tabla III-I** están expuestos los valores de diferentes longitudes de onda para los emisores de rayos X más utilizados [2].

Tabla III- 1. Distancias máximas y mínimas de planos medibles con sus respectivas radiaciones emisoras.

<i>Radiación</i>	<i>Longitud de Onda</i>	<i>Máximo $d(\text{nm})$</i>	<i>Mínimo $d(\text{nm})$</i>
CrKα	0,2291	6,56	0,116
CoKα	0,1790	5,13	0,091
CuKα	0,1542	4,42	0,078
MoKα	0,0709	2,03	0,036

La capacidad de dispersión de un átomo para radiación X está directamente relacionada con el número de electrones que posee. La posición de los haces difractados por un cristal depende tanto de la unidad repetitiva del cristal como de la longitud de onda del haz incidente. La intensidad de los haces difractados por un cristal están relacionados con el tipo de átomo contenido en el cristal y su localización en la celda unitaria. Estas condiciones de singularidad hacen del espectro de difracción de rayos X (DRX) una técnica de análisis que permite identificar cristales, es decir, no existen dos

sustancias diferentes que tengan patrones de difracción idénticos, cuando se considera tanto la dirección como la intensidad de todos los haces difractados. Los difractogramas analizados de sustancias con cristalinidad conocida han sido recopilados por la *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), son guardados como *powderdiffraction file (pdf)*, y pueden utilizarse como patrones para comparar, cuando es necesario conocer el grado de cristalinidad de un sólido [3].

III-2.1.2. Condiciones experimentales.

Las experiencias de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro de rayos X marca *Shimadzu XD-D1*. La muestra (0.30 g aproximadamente) se secó en estufa a 80°C, luego se colocó sobre un portamuestra y se hizo incidir sobre ella una radiación monocromática CuK_α con una longitud de onda de 1.54 Å y filtro de Ni. Se adquirió el espectro de los ángulos de barrido entre 5 y 50 grados. La radiación difractada se colecta por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados.

III-2.2. Determinación de área superficial específica

La superficie específica se determinó por el método *BET* para todos los catalizadores empleados.

III-2.2.1. Fundamentos del método BET.

En 1938, *Stephen Brunauer*, *Paul Hugh Emmett* y *Edward Teller* desarrollaron el método que más tarde sería conocido como el método *BET* [4], para determinar la superficie específica de un sólido, a partir de una isoterma de adsorción física de un gas inerte usualmente N_2 a la temperatura de ebullición del gas, -196°C en el caso del N_2 .

La teoría de BET se basa en las siguientes suposiciones:

1. La adsorción del adsorbato se produce en capas superpuestas de moléculas
2. La superficie del adsorbente es homogénea. No hay adsorción preferente del adsorbato sobre ningún punto de la superficie.
3. Las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí.
4. Se supone un mecanismo determinado para la primera capa y otro distinto para las demás, siendo igual el mecanismo para las segundas capas en adelante.

Para el desarrollo de la ecuación de BET se utiliza el concepto cuántico-estadístico para sustentar su teoría de adsorción al azar de las moléculas del adsorbato que chocan con la superficie del adsorbente y sólo que se generaliza para infinitas capas. Luego se plantean sumatorias donde se supone, que los calores desarrollados por el fenómeno desde la segunda capa en adelante, son iguales entre sí e iguales al calor de condensación, mientras que la primera capa desarrolla un calor distinto a los de las demás. Esto es equivalente a deducir que las propiedades de evaporación-condensación de las moléculas desde la segunda capa en adelante del gas adsorbido son similares al estado líquido.

El cálculo se basa en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido. Se emplea la representación gráfica de la isoterma BET en su forma lineal, la cual se presenta a continuación mediante la **ecuación III-2, figura III-1.**

Ecuación III-2

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left[\frac{C - 1}{V_m \cdot C} \right] \cdot \frac{P}{P_0}$$

Dónde:

V: volumen de gas adsorbido en condiciones normales (1 atm y 0°C) a una presión parcial **P** de adsorbato.

P_0 : presión de saturación del adsorbato a condiciones experimentales (760 mmHg para N_2 a -196°C).

V_m : volumen de gas requerido para formar una monocapa.

P/P_0 : presión relativa

C : constante relacionada con la energía de adsorción neta según la **ecuación III-3**:

Ecuación III-3

$$C = e^{\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right)}$$

Donde

E_1 : calor de adsorción de la primera capa

E_2 : calor de condensación

R : constante de los gases ideales

T : temperatura absoluta

La representación gráfica de la **ecuación III-2** se presenta en la **figura III-1**.

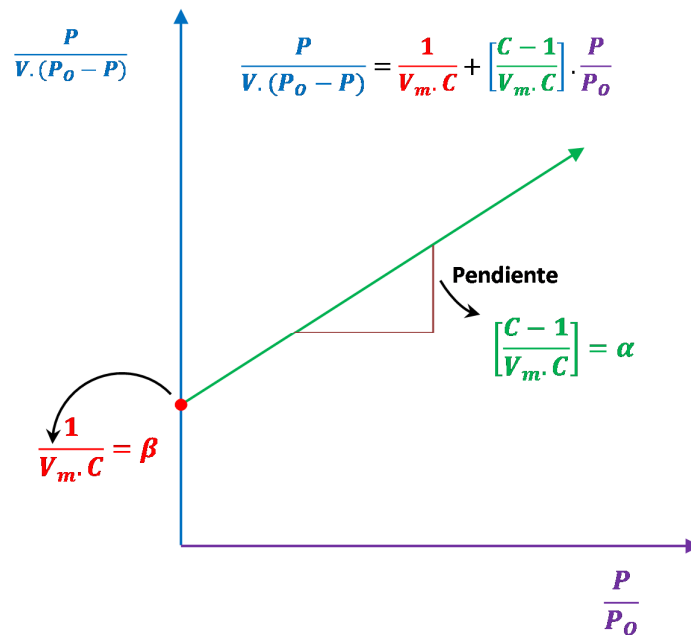


Figura III- 1. Isoterma de adsorción *BET*

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa (V_m) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones relativas de adsorbato (N_2) comprendido entre 0,05 y 0,3. Graficando $P/V \cdot (P_0 - P)$ frente a P/P_0 y teniendo en cuenta la **ecuación III-2** se obtiene una recta cuya pendiente es $(C-1)/V_m \cdot C$ y la ordenada al origen es $1/V_m \cdot C$, de manera tal que definiendo α y β como se muestra en la **ecuación III-4**:

Ecuación III-4

$$\alpha = \frac{C-1}{V_m \cdot C} \text{ y } \beta = \frac{1}{V_m \cdot C}$$

Se determina entonces V_m por la **ecuación III-5**:

Ecuación III-5

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$$

Conociendo V_m se puede determinar ahora el valor de C haciendo uso de las ecuaciones anteriores.

Ecuación III-6

$$S_g = \frac{V_m \cdot N_0 \cdot \sigma}{v_m \cdot W}$$

La superficie específica se calculó utilizando la **ecuación III-6** donde:

S_g : superficie específica (m^2/g)

V_m : volumen de gas requerido para formar una monocapa (mL)

v_m : volumen molar = 22400 mL/gmol

N_0 : número de Avogadro = $6.03 \cdot 10^{23}$ moléculas/gmol

W : masa de muestra (g)

σ : área ocupada por cada molécula de N₂ adsorbido: 16.2 Å² a -196°C

Sustituyendo los valores de N₀, v_m y σ en la **ecuación III-6** se obtiene finalmente la **ecuación III-7** que permite determinar la superficie específica por el método BET utilizando N₂ como adsorbato:

Ecuación III-7

$$S_g = \frac{V_m \cdot 4,35}{W}$$

III-2.2.2. Condiciones experimentales.

La determinación de isotermas de adsorción de N₂ a -196°C mediante un método volumétrico se realizó en un sortómetro *Quantochrome Nova 1000*. Las muestras fueron desgasadas durante 2 horas previamente a 350°C en vacío. Luego se introdujeron sucesivas cargas de gas (N₂) a presiones crecientes en un recipiente que contiene la muestra, dejando pasar el tiempo suficiente (30 s) para lograr el equilibrio en cada punto, con una tolerancia del 5 % a los fines de poder medir el volumen de gas adsorbido en función de la presión del gas. De esta forma se puede obtener la isoterma de adsorción característica de cada sólido. Mediante la ecuación de *BET* linealizada se determinó la superficie específica requerida.

III-2.3. Espectroscopia de Absorción Atómica.

La espectroscopia de absorción atómica es una técnica de análisis cuantitativo y cualitativo, basado en la capacidad de absorción de emisión electromagnética de una sustancia. Esta capacidad de absorción, es directamente proporcional a la cantidad de átomos que contienen electrones emisores con la misma longitud de onda. Los átomos del analito cuyos electrones emiten la misma longitud de onda del haz incidente, son identificados al ser vaporizado el analito que los contiene, por medio de una llama, un

haz de fotones con determinada emisión electromagnética incide sobre el vapor del analíto y pasa luego a un detector. Este mecanismo es la base de la absorción atómica de llama. La cantidad de luz absorbida por una solución está asociada por la ley de *Beer-Lambert* mostrada en la **ecuación III-15**, siendo una función exponencial de la concentración de la sustancia absorbente presente y de la longitud de la trayectoria a través de la muestra. La relación matemática de la ley es la siguiente:

Ecuación III-15

$$A = a \cdot b \cdot c$$

Donde:

a: absorptividad, es característica para cada especie absorbente, evaluada en una λ :

longitud de onda específica.

b: espesor de la celda.

c: concentración de la muestra o analíto.

En sentido estricto la ley de *Beer-Lambert* es aplicable únicamente a energía radiante monocromática [7].

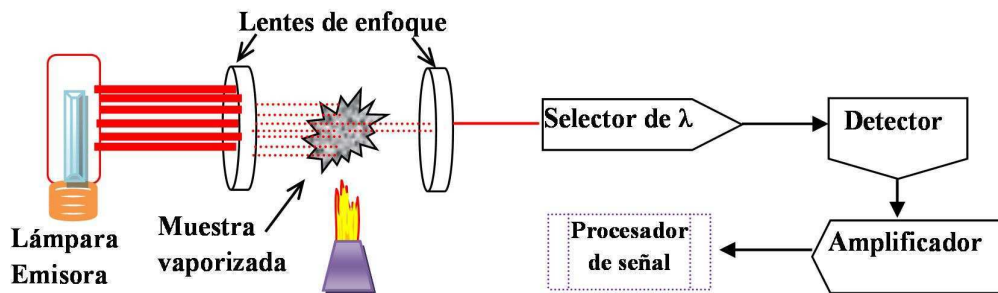


Figura III- 2. Equipo de absorción atómica

La espectroscopía de absorción atómica, se basa en hacer pasar por la llama la radiación de una fuente externa de luz que tiene una longitud de onda (λ) asociada a un tipo único de átomo, que emite la línea o las líneas espectrales correspondientes a la

energía necesaria para una transición electrónica del estado normal a un estado excitado. Luego este tipo de radiación emitida por la lámpara monocromática, es absorbido por los átomos que pertenecen al mismo elemento de la lámpara y que vibran con la misma longitud de onda (λ), los cuales han sido expuestos a la llama. **Figura III-2.**

Los gases de la llama se consideran como un medio que contiene átomos libres y no excitados, capaces de absorber radiación de una fuente externa, cuando dicha radiación corresponde exactamente a la energía requerida para una transición del elemento investigado de un estado electrónico normal a un estado mayor de excitación. La radiación que no es absorbida pasa al monocromador, el que aísla la línea espectral excitante de la fuente de luz y se envía hacia el detector. La absorción de radiación de la fuente de luz depende de la población del estado normal, la cual es proporcional a la concentración de la solución rociada en la llama. La absorción se mide por medio de la diferencia entre las señales transmitidas en presencia y ausencia del elemento analizado, para este análisis se debe hacer una curva de calibración con soluciones que contienen concentraciones conocidas del elemento a analizar.

III-2.3.1. Condiciones experimentales.

Para la determinación de la composición química de las zeolitas la muestra debe ser sometida a un tratamiento a manera de lograr la total disolución de la misma. Para el análisis cuantitativo, la muestra sólida se disolvió en una solución de H_2SO_4 concentrado calentada mediante una plancha calefactora a 150°C . Luego se enrasó a un volumen previamente establecido para determinación cuantitativa y cualitativa.

III-2.4. Espectrometría de masa con plasma de acoplamiento inductivo

La técnica de espectroscopía de masa con plasma de acoplamiento inductivo

(ICP-MS, del nombre en inglés *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas convencionales. Entre sus ventajas principales radica la alta precisión y bajos límites de detección, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en tiempos cortos (< 2min). Es por lo tanto una técnica ideal en el análisis del contenido elemental de sólidos. El plasma de acoplamiento inductivo de argón es usado como una fuente muy eficaz de iones en su estado M^+ . El espectro de masas de esta fuente de iones es medido por medio de un espectrómetro de masas cuadrupolar. Esto es posible mediante una zona de interface capaz de introducir los iones del plasma a través de un orificio en un cono, por medio de una unidad de vacío diferencial y posteriormente dentro del filtro cuadrupolar de masa (*Skimmer*) para ser analizado.

Figura III-3.

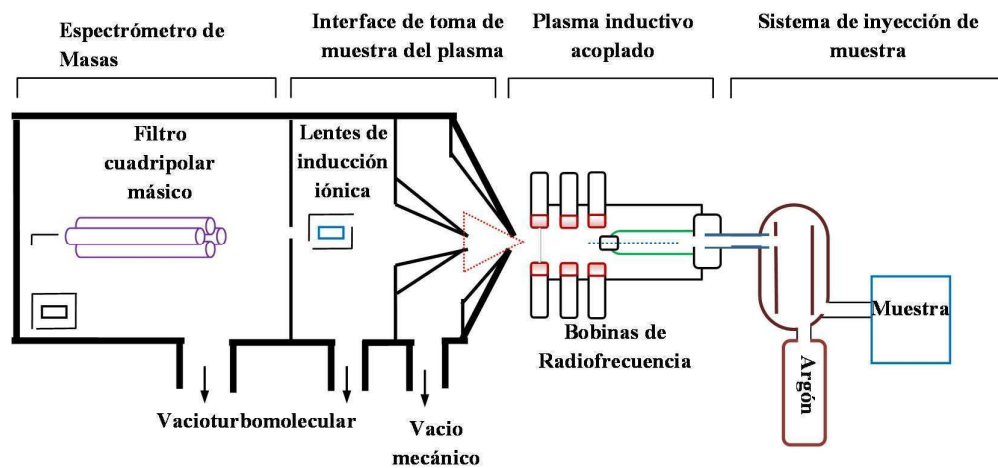


Figura III- 3. Equipo de espectrometría de masa con plasma de acoplamiento

El análisis por ICP comienza con la dilución a trazas de la muestra a analizar, luego una alícuota es sometida a atomización al pasar por un orificio estrecho. La inyección de la muestra líquida se realiza mediante un sistema nebulizador, donde se consigue la atomización, por efecto *Venturi*, de la vena líquida que entra en el

dispositivo por medio de una bomba peristáltica.

El plasma es un volumen de gas con parte de sus moléculas o átomos ionizados, coexistiendo a alta temperatura (8.000°C) en una mezcla de iones, electrones, átomos neutros o átomos excitados. Tradicionalmente se suele decir que hay cuatro estados de la materia: líquido, sólido, gaseoso y plasma. La generación del plasma se consigue sometiendo un flujo de gas, que se conoce como gas plasmógeno (*Ar usualmente*), a la acción de un campo magnético oscilante, el cual es inducido debido a corriente que oscila a alta frecuencia. En el proceso de generación del plasma, los iones de Ar y los electrones libres presentes son acelerados siguiendo trayectorias anulares, debido a la alternancia del campo magnético presente generado por el generador de radiofrecuencia [8, 9] **figura III-4**.

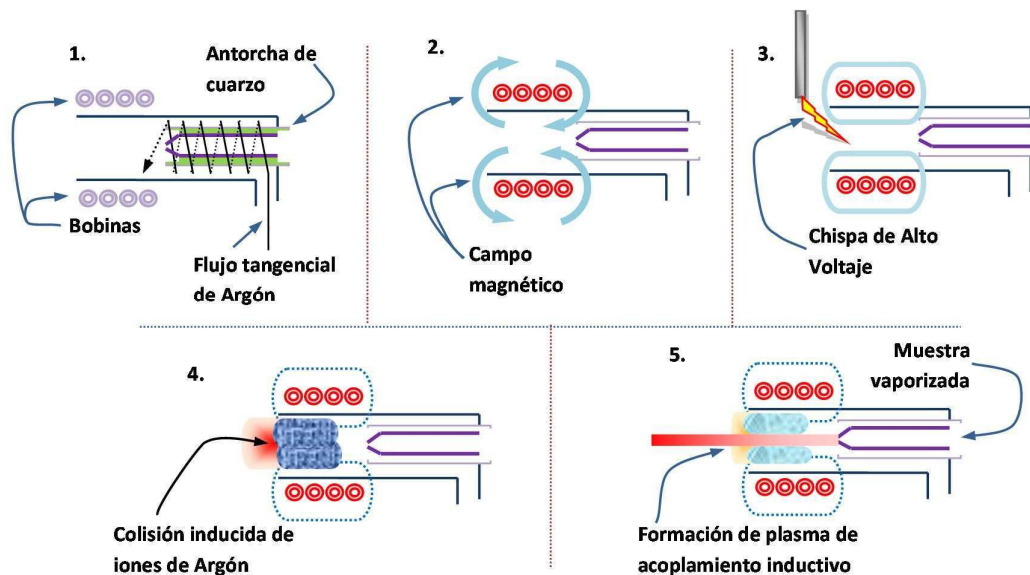


Figura III- 4. Procesos de generación del plasma.

Por efecto Joule, que involucran fricción iónica y electrónica, se consiguen energías elevadas, llegando a obtener temperaturas de hasta 8.000°C en las zonas de máxima intensidad del campo. Coexistiendo con el plasma encontramos al menos las siguientes especies iónicas: electrones (e^{-}), iones de argón (Ar^{+}), átomos de argón en

estado fundamental (Ar^0), átomos de argón excitados (Ar^*), moléculas de argón ionizadas (Ar_2^+) y neutras (Ar_2^0), con este conjunto de especies atómicas, se explica el hecho de que el plasma aparente ser una llama, cuando en realidad no lo es, no existe ningún proceso de combustión química convencional en el proceso de generación del plasma, evitando oxidaciones y otras reacciones químicas. Por lo general la antorcha donde se genera el plasma consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo. A los dos tubos más externos les llega Ar en forma tangencialmente, mientras que al más interno le llega un flujo laminar, **figura III-5**.

En el núcleo del plasma se alcanzan temperaturas de hasta 10000°C . La muestra es calentada por conducción y radiación cuando atraviesa el plasma. En el centro del canal se alcanzan temperaturas de 5000 a 7000°C . El plasma de Ar excita los átomos presentes en la muestra a un estado M^+ .

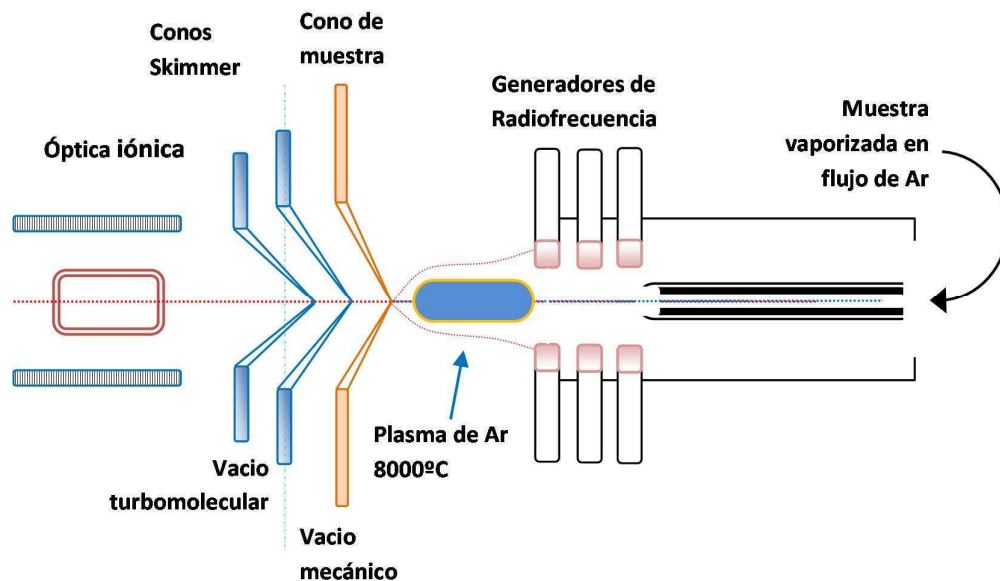


Figura III- 5. Flama, fuente de iones y conos de muestreo en un equipo ICP.

Conociendo la temperatura en el canal central y los valores de las primeras energías de ionización, se sabe que la mayoría de los elementos se ionizarán y aquellos átomos con valores inferiores a 10 eV lo harán en más de un 50% . Es decir el Ar es una

fuelle de ionización eficiente. Luego tanto el plasma como los iones de la muestra deben pasar desde condiciones atmosféricas a alto vacío en el hacia el espectrómetro de masas (MS).

La interfase de extracción de iones consiste en dos conos de metal (Ni o Pt) con un orificio central de 1 mm, a través de los cuales el plasma y los iones son extraídos al MS a través de un nivel de vacío creciente. Al primer cono se le denomina cono de muestra y a través de él se accede a una cámara con un vacío de 10 mbar generado por una bomba rotatoria. El segundo cono es el “skimmer” y a través de él se llega a una cámara con una presión de 10^{-3} mbar generado por una bomba Turbo-molecular. Una vez dentro de la cámara principal, el gas es separado de los iones + y bombeado hacia fuera. Los iones remanentes son extraídos y enfocados en el cuadrupolo (donde la presión es de 10^{-6} mbar) a través de las lentes iónicas. Las lentes iónicas tienen como misión enfocar el haz de iones que entrará en el cuadrupolo. Las lentes tienen forma cilíndrica o de plato y son cuatro. Junto con las lentes también existe una barrera de fotones, el cual impide que la luz emitida por los procesos de relajación en el plasma pase a través del analizador de masas y llegue al detector.

III-2.4.1. Condiciones experimentales para el ICP-MS.

Se pesó una determinada cantidad de muestra, se agregó 20 ml de H_2SO_4 (49% v/v), luego se colocó sobre una plancha calefactora a 250°C durante 2 horas a reflujo para evitar la evaporación del agua, con el fin de asegurar la completa disociación de los cationes metálicos en la muestra. Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se diluyó para lograr una concentración determinada. Luego se colocó una alícuota en el nebulizador del ICP y se midió la cantidad de átomos del catión M por volumen de

muestra, por lo tanto se puede determinar la cantidad porcentual en peso del catión M en la muestra sólida inicial.

III-3. Propiedades Físico-Químicas.

Se denominaron propiedades fisicoquímicas a la medición de las propiedades en las cuales intervienen de manera directa o indirecta moléculas foráneas al sólido ácido, y por la interacción de las mismas se pueden inferir resultados inherentes a su comportamiento como catalizadores ácidos.

III-3.1. Desorción de NH₃ a Temperatura Programada.

La desorción de a temperatura programada de una base previamente adsorbida es una técnica utilizada para evaluar la densidad y fuerza de sitios ácidos de un sólido. En principio la técnica utiliza la capacidad de adsorción hasta la saturación de una base por parte del sólido, que posteriormente con un aumento progresivo y controlado de temperatura es desorbida. Durante esta etapa se determina la cantidad de base desorbida por el sólido que es arrastrada por un gas inerte utilizando un espectrómetro de masa o un detector de ionización de llama (FID) [10].

Dentro del grupo de investigación GICIC se cuenta con un equipo para medición de densidad de sitios ácidos por medio de la desorción a temperatura programada (DTP) utilizando como base el gas de amoníaco (NH₃) a una concentración de 1% en Helio (He), **figura III-6**.

El tratamiento de los sólidos ácidos para las mediciones de DTP de NH₃ contiene cuatro pasos, a saber:

1. Pretratamiento de la muestra a analizar.
2. Adsorción de NH₃ y barrido del NH₃ adsorbido físicamente.

3. Desorción a temperatura programada.

4. Determinación de la cantidad y fuerza de los sitios ácidos.

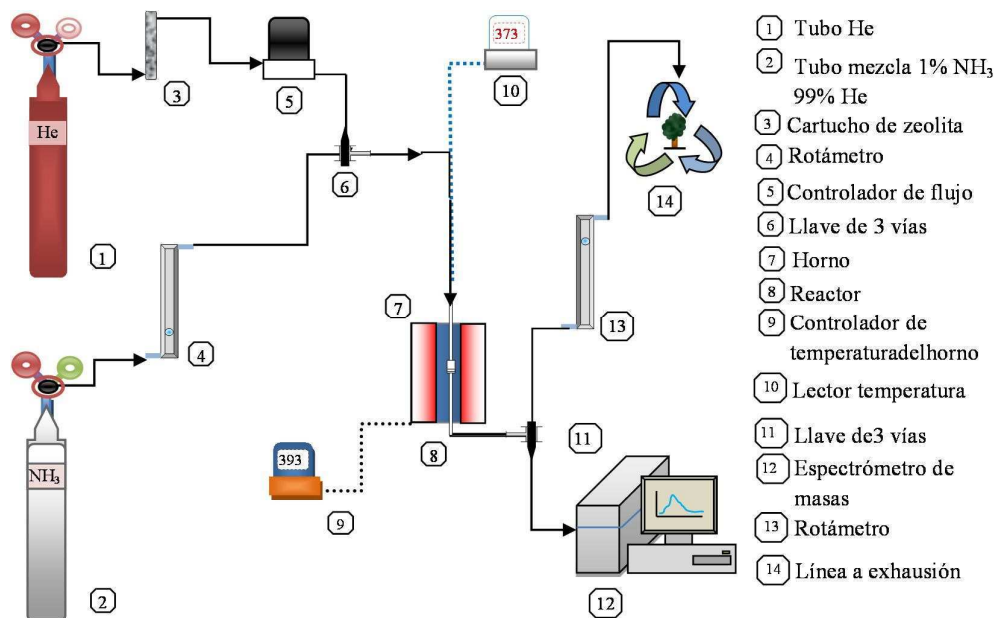


Figura III- 6. Equipo de desorción de NH_3 a temperatura programada.

III-3.1.1. Pre-tratamiento de la Muestra a Analizar.

Para la medición de la densidad de sitios ácidos se utilizaron 0,150 g de cada sólido, con tamaño de partícula entre 0,72-0,31mm (tamiz 35-80 *mesh*). Las muestras fueron secadas durante 12 horas en estufa a temperatura de 100°C , con el fin de evacuar la mayor cantidad de agua adsorbida por el sólido. Los catalizadores fueron pretratados a 450°C durante dos horas en atmósfera de He. Para asegurar la eliminación en la superficie de cualquier impureza que podría estar adsorbida. La rampa de temperatura utilizada en este pre-tratamiento se muestra en la **figura III-7**.

El pre-tratamiento en He se realizó con caudal de 60 mL/min el cual ingresó al reactor mediante la llave de tres vías (6) previo paso por un controlador de flujo másico (5). La llave de tres vías (11) a la salida del reactor permitió que la salida del reactor

fuera enviada a la línea de disposición de gases. El caudal de He fue verificado mediante el rotámetro (13). La temperatura fue controlada por un controlador y programador de temperatura (9). Finalizado el pretratamiento de la muestra, se enfrió el reactor hasta 100°C sin modificar el caudal de He.

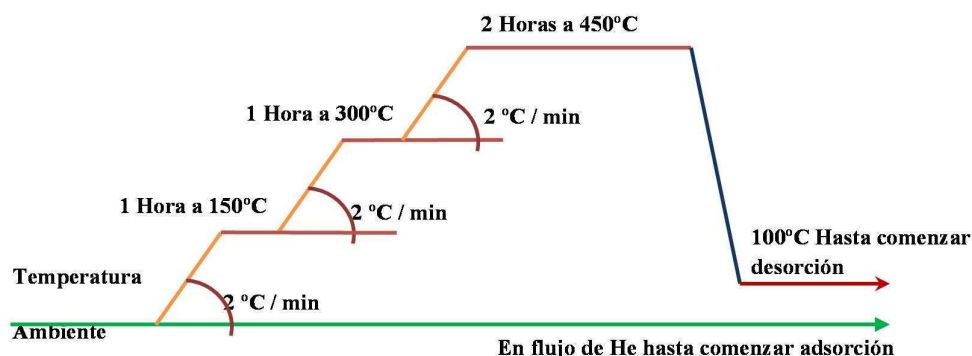


Figura III- 7. Rampa de temperatura para el pretratamiento de la muestra.

III-3.1.2. Adsorción y barrido del NH_3 .

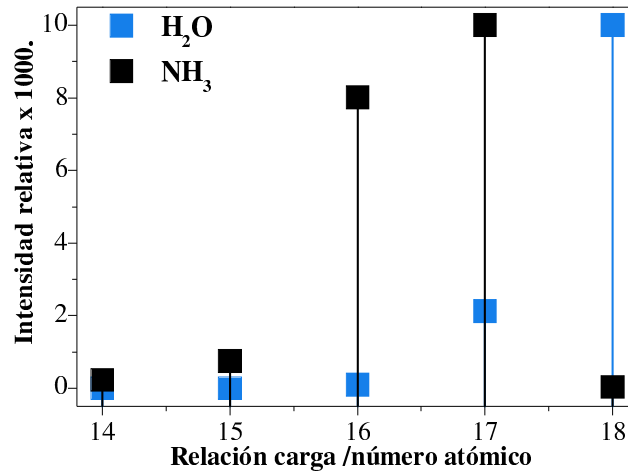
Luego del tratamiento térmico se da inicio al análisis de la señal del gas de arrastre utilizando el espectrómetro de masas marca Balzers (*OmniStar GSD 300*) que en esta experiencia se utilizó como detector y se siguió la evolución de las señales de interés.

Con la llave a la salida del reactor (11) se permitió el ingreso del gas de arrastre He al espectrómetro de masas. Se abrieron las válvulas y se encendió el filamento del espectrómetro de masas. Mediante el sistema de adquisición de datos (12) se realizó un registro de las señales de los fragmentos más importantes a seguir durante las etapas de adsorción y desorción de NH_3 . Las señales de los fragmentos seguidos (relación masa/carga (m/e)) están en la **tabla III-2**:

Tabla III- 2. Señales analizadas por el espectrómetro

<i>Relación (m/e)</i>	<i>Moléculas Asociadas</i>	<i>Relación (m/e)</i>	<i>Moléculas Asociadas</i>
4	He	18	H ₂ O
14	N ₂ - NH ₃	28	N ₂
15	NH ₃	32	O ₂
16	NH ₃	44	CO ₂
17	NH ₃ - H ₂ O		

Se analizó la señal con relación (carga/masa) 16 debido a que la señal 17 corresponde también a fragmentos del agua como se muestra en la **figura III-8** [9].

**Figura III- 8.** Señales de ionización electrónica para H₂O y NH₃

La adsorción de NH₃ se realizó a una temperatura de 100°C (10) haciendo pasar una mezcla al 1% en volumen del gas de mezcla NH₃/He (2). El caudal de la mezcla fue de 100 ml/min, el cual se verificó mediante el rotámetro (4). La adsorción de NH₃ sobre la muestra se realizó hasta completar la saturación de la superficie del sólido (un valor constante en la señal de m/e: 16 correspondiente al NH₃), en los valores obtenidos del espectrómetro de masa. Un valor usual del tiempo transcurrido hasta lograr la completa

saturación de la superficie osciló entre 50min y 60min. Cumplida esta etapa, se prosiguió con barrido de gas He (60 mL/min) durante 90min para eliminar el NH₃ adsorbido físicamente a la superficie logrando una constancia en la señal indicadora de NH₃ (señal del fragmento de relación m/c: 16).

III-3.1.3. Desorción a Temperatura Programada.

La desorción del NH₃ se realizó haciendo pasar He por el reactor (60 mL/min) y aumentando la temperatura desde 100°C (temperatura de adsorción y barrido) hasta los 500°C o 700°C dependiendo del sólido, a una razón de 10°C/min. Durante este período se registraron las señales correspondientes en el espectrómetro de masa y la temperatura en función del tiempo.

Los datos de intensidad de las señales de los distintos fragmentos fueron tratados para graficar $\mu\text{moles de NH}_3/\text{g min}$ en función del tiempo y de la temperatura con lo cual se obtuvieron los perfiles de desorción a temperatura programada (DTP) del NH₃ adsorbido al sólido.

III-3.1.4. Determinación de la Cantidad y Fuerza de los Sitios Ácidos.

La señal del fragmento de relación m/e: 16 asociada al NH₃ en función del tiempo es recopilada y almacenada por el espectrómetro en unidades de Amperes, para convertirla señal en unidades de masa de NH₃ adsorbido por gramo de sólido*tiempo ($\mu\text{mol de NH}_3/\text{g*min}$), es necesario realizar una calibración de la señal. Para ello se calcula el factor de calibración por medio de la **ecuación III-17**.

Ecuación III-17

$$F_{Cal} = \frac{(0,0101 - 0)}{(I_1 - I_2)} * (Flujo_{Total} \cdot 10^6)$$

Donde, F_{cal} : es el factor de calibración ($\mu\text{mol NH}_3/\text{min} \cdot \text{Amper}$).

I_1 : corresponde a la intensidad de la señal 16 (Amper) a una composición molar de NH_3 de 0,0101 mol NH_3/mol total al final de la adsorción (tiempo de adsorción con NH_3/He 60 min).

I_2 : es la intensidad de la señal 16 (Amper) correspondiente a una composición molar de NH_3 de 0 mol NH_3/mol total al final del barrido con He (tiempo de barrido He 90 min).

F_{Total} : es el caudal molar total (moles totales/min) y el 10^6 es el factor utilizado para pasar de moles de NH_3 a μmoles de NH_3 .

La velocidad de desorción de NH_3 expresada como $\mu\text{mol NH}_3/\text{g} \cdot \text{min}$, se calculó mediante la **ecuación III-18**:

Ecuación III-18

$$r_{des \text{ NH}_3} = \frac{I_{\text{NH}_3} * F_{Cal}}{W}$$

Donde, $r_{des \text{ NH}_3}$ corresponde a la velocidad de desorción de NH_3 ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g} \cdot \text{min}$)

I_{NH_3} : corresponde a la intensidad (Amper) de la señal correspondiente al NH_3

F_{Cal} : es el factor de calibración hallado en la **ecuación III-17** expresado en ($\mu\text{mol NH}_3/\text{min} \cdot \text{Amper}$)

W : masa del catalizador expresada en gramos (g).

A modo de ejemplo se muestra el perfil de TPD de NH_3 correspondiente al catalizador HMCM-22 en la **figura III-9**.

El área bajo la curva nos indica los μmoles de NH_3 desorbidos/g de catalizador y permite cuantificar la cantidad de sitios ácidos. Por deconvolución de la curva de desorción se pueden hallar las curvas correspondientes a los picos asociados a sitios, débiles medios o fuertes, dependiendo de la temperatura de desorción. Otra manera de expresar el resultado de densidad de sitios ácidos es como μmoles de NH_3 desorbidos/ m^2 de catalizador, utilizando la superficie específica para pasar de un valor a otro.

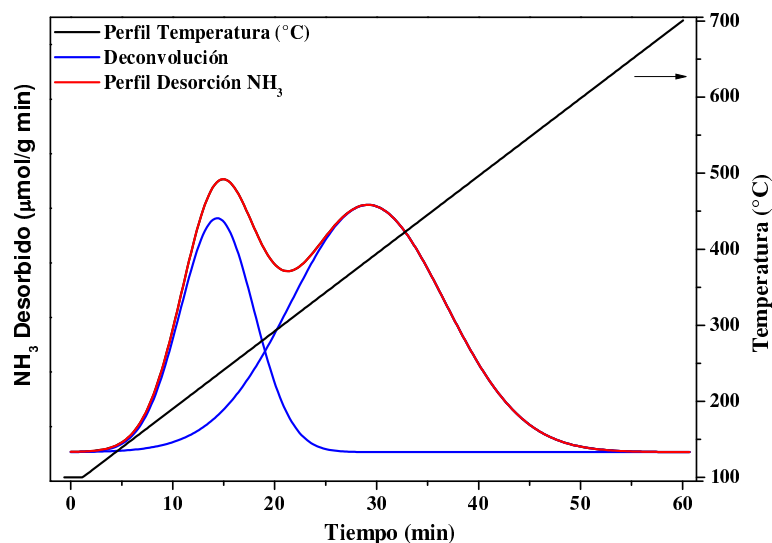


Figura III- 9. Perfil de desorción de NH_3 con una rama de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para el catalizador HMCM-22.

III-3.2. Espectroscopia de IR.

Toda luz es considerada como radiación electromagnética y consiste en la alternación de campos eléctricos y magnéticos descritos como ondas sinusoidales perpendiculares entre sí, para el caso de la radiación infrarroja solo se tiene en cuenta el campo eléctrico dejando de lado la componente asociada al campo magnético.

Los parámetros de significancia en una onda son, la longitud de onda (λ) la frecuencia (f), y el número de onda (ν) y están relacionadas unas a otras por la expresión $\nu=1/\lambda$, **figura III-10**.

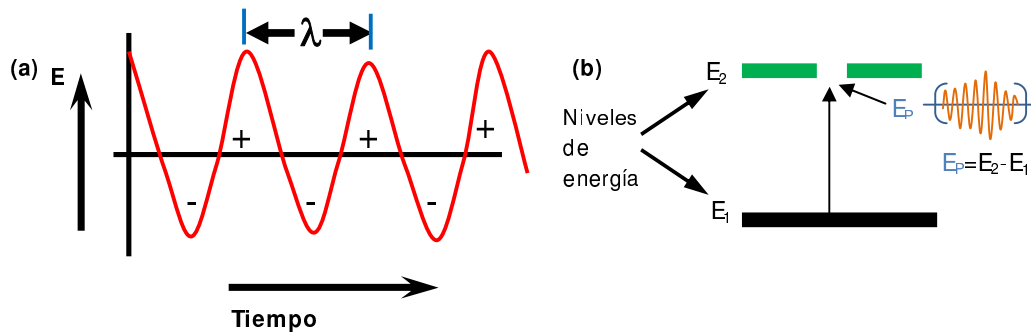


Figura III- 10. (a) Amplitud del número de onda con una energía determinada en función del tiempo. (b) Energía de absorción al pasar de un estado basal a uno de mayor energía.

En la teoría cuántica la radiación es emitida por una fuente discreta de unidades llamadas fotones, donde su frecuencia está relacionada por la fórmula $E_p = h\nu$ y h corresponde a la constante de *planck* (6.62×10^{-27} erg.seg). Los fotones tienen una energía específica que puede ser absorbida (o emitida) por una molécula producto una transferencia de energía. En espectroscopia esta absorción de energía resultará en el aumento de energía de la molécula de un estado basal a un estado excitado.

La zona de radiación infrarroja del espectro electromagnético abarca las longitudes de onda (λ) comprendidas entre 0,8 y 200 μm y está limitada por las regiones del espectro visible y del microondas. Se distinguen tres zonas: infrarrojo cercano ($\lambda = 0,8$ a 2,5 μm), infrarrojo medio ($\lambda = 2,5$ a 15,15 μm) e infrarrojo lejano ($\lambda = 15,15$ a 200 μm), se utiliza con mayor frecuencia como técnica de análisis la zona comprendida por el mediano. La radiación electromagnética infrarroja proporciona energía que no es suficiente para producir transiciones electrónicas; sin embargo, su energía es similar a

las pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales y rotacionales existentes en la mayoría de las moléculas. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para la formación de una transición vibracional de la molécula, **figura III-10**.

El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula [11].

En moléculas sencillas es posible definir el tipo de vibraciones que tienen lugar entre los distintos átomos enlazados e identificar la radiación electromagnética que es absorbida para modificar su estado vibracional. En moléculas complejas esta posibilidad es más difícil tanto por el elevado número de vibraciones como por las interacciones entre los distintos centros vibracionales que se producen. Se han identificado dos clases de vibraciones básicas, de tensión o alargamiento y de deformación o flexión. Las vibraciones de alargamiento producen un cambio continuo de la distancia entre los átomos sin abandonar el eje de enlace mientras que las vibraciones de deformación o flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo de dos enlaces.

Una molécula con varios átomos presenta un número de vibraciones fundamentales equivalente a $(3n-6)$ si la molécula es no lineal y $(3n-5)$ si es lineal donde n es el número de átomos en la molécula. No todas las vibraciones fundamentales de una molécula proporcionan bandas de absorción de radiación electromagnética en el espectro, para la absorción del espectro es necesario presentar un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración, sólo en estas circunstancias el campo eléctrico de la radiación puede interactuar con la molécula, además el momento

dipolar está determinado por la magnitud de la diferencia de cargas y por la distancia entre ambos centros de cargas. Las moléculas diatómicas en las que los dos átomos son iguales (O_2 , N_2) solo producen vibraciones simétricas y por tanto no son activas en el IR. Del mismo modo moléculas simétricas como CH_4 , CCl_4 , C_6H_6 , etc. No tienen momento dipolar permanente, pero se puede desarrollar durante la vibración y son capaces de absorber radiación infrarroja. También se debe tener en cuenta que no deben coincidir en la misma frecuencia varias vibraciones fundamentales para evitar el solapamiento, la banda debe ser suficientemente intensa y la energía vibracional debe corresponder a una longitud de onda que esté dentro del intervalo de trabajo del instrumento.

III-3.2.1. Piridina como molécula sonda.

La utilización de piridina previamente adsorbida sobre una muestra se empleó para determinar el tipo de sitios ácidos presentes en la superficie de cada catalizador; es decir, esta técnica permite discriminar entre sitios ácidos de Brønsted y de Lewis. La piridina actúa como una base de Lewis fuerte a través del par de electrones de su átomo de nitrógeno interaccionando así con los sitios ácidos [12]. Se eligió piridina ($pK_b = 9$) en lugar de amoníaco ($pK_b = 5$) debido a su menor basicidad lo cual permitirá que se adsorba sólo en sitios ácidos de determinada fuerza. En el espectro de IR sobre piridina adsorbida, la zona entre los 3000 y 4000 cm^{-1} (región del estiramiento de los grupos OH) permite inferir qué tipo de sitios OH están presentes en el sólido y cuáles están involucrados en la adsorción de piridina. La región de vibración comprendida entre los 1400 y 1700 cm^{-1} provee información acerca del tipo de sitios ácidos (Lewis o Brønsted) presentes en la superficie del sólido. El número de vibraciones esperado para la piridina, que es una molécula no lineal, corresponde a 27 por ser $n = 3$, luego $(3 \cdot n - 6) = 27$, por

lo tanto, deberían esperarse 27 vibraciones para la piridina, sin embargo, las vibraciones que se ven en IR y son útiles para estudiar la naturaleza de los sitios ácidos son la ν_{19b} y ν_{8a} que corresponden al anillo y son sensibles a la interacción intermolecular vía el par de electrones del átomo de nitrógeno [13]. En la **tabla III-3** se muestran los valores correspondientes a estas vibraciones según el tipo de interacción entre la piridina y el sólido.

Tabla III- 3. Vibraciones de la molécula de piridina interaccionando con un sólido

<i>Especie</i>	<i>Configuración</i>	ν_{CCN}/cm^{-1}	
		ν_{8a}	ν_{19b}
PPy (piridina fisisorbida)		1585	1445-1435
HPy (interacción de la piridina con OH de acidez débil)		1600-1580	1447-1440
BPy (interacción de la piridina con sitios Brönsted)		1640-1630	1540-1500
LPy (interacción de la piridina con sitios Lewis)		1633-1600	1460-1445

A partir de la **tabla III-3** se observa que en la zona del espectro entre 1700-1400 cm^{-1} existen bandas características que permiten discriminar entre sitios Lewis (banda a 1450 cm^{-1} atribuida a la piridina enlazada a un sitio Lewis) y sitios Brønsted (banda a 1540 cm^{-1} debida al ion piridinio) [14]. Además puede observarse en los espectros obtenidos a bajas temperaturas de evacuación, la presencia de piridina fisisorbida (banda de vibración aproximadamente en 1440 cm^{-1}) pero la cual desaparece al evacuar a mayores temperaturas.

III-3.2.2. Condiciones Experimentales.

Con la muestra, previamente calcinada se formó una delgada pastilla la cual se colocó dentro de una celda, **figura III-11**, y fue tratada en vacío (aproximadamente 10^{-4} Torr) y a 450°C durante 6 h.

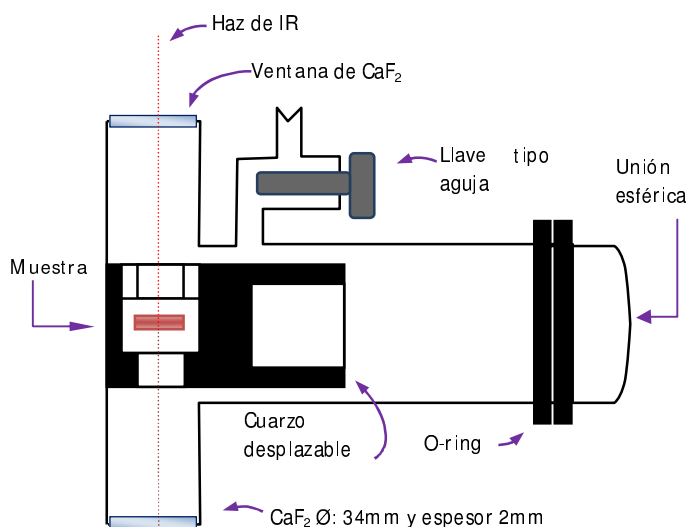


Figura III- 11. Celda empleada en la espectroscopía de IR de piridina.

Luego se enfrió la celda hasta temperatura ambiente y se obtuvo un espectro IR de la matriz. Posteriormente se inyectaron en la celda 5 μl de piridina por medio de la llave tipo aguja y se evacuó hasta presiones del orden de 10^{-4} Torr. Por último, se obtuvieron los espectros IR a temperatura ambiente, luego de evacuar a temperaturas de 150, 300 y

450°C respectivamente. Los espectros se obtuvieron utilizando un espectrómetro IR con transformada de *Fourier Shimadzu FTIR-8101M*. El análisis de los datos se realizó con el programa *Origin8*.

Se muestra a modo de ejemplo el espectro IR de piridina adsorbida sobre la zeolita HMCM-22 a temperatura ambiente y desorbida a 150, 300 y 450°C, **figura III-12**.

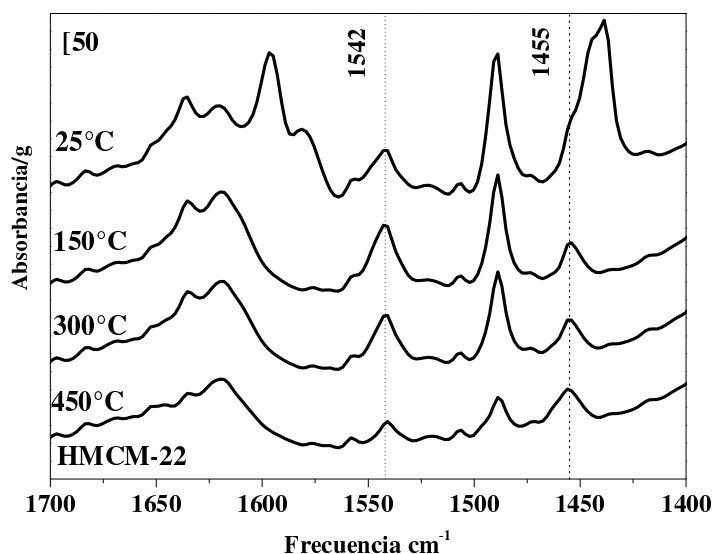
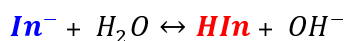
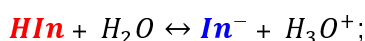


Figura III- 12. Espectros IR de piridina adsorbida sobre HMCM-22 a temperatura ambiente y evacuada a 25, 150, 300 y 450°C.

III-3.3. Determinación de acidez en fase acuosa.

Con la determinación de la acidez en fase acuosa podemos determinar aproximadamente el contenido de sitios ácidos cuando el catalizador está disperso en la fase acuosa. El método empleado fue una adaptación del método de titulación informado por Onda et al. [15], con la variante de no emplear fenolftaleína como indicador, dado que se efectuó un seguimiento por el cambio de potencial de la solución con un pHmetro comercial. A pesar de que esta titulación podía haberse seguido con el uso de indicadores acido-base, el seguimiento con medición del potencial da una mayor

precisión en las medidas, ya que si se presenta turbidez o coloración en la solución el cambio de color del indicador no se verá. Sin embargo la principal desventaja del uso de indicadores es que el ojo humano no es muy sensible para apreciar los cambios de color de una disolución que contiene una mezcla de In^- y HIn (donde In^- es la forma desprotonada y HIn la forma protonada del indicador), **figura III-13**, cuando la relación $(In^-)/(HIn)$ es mayor de 10 o menor de 0,1 aproximadamente, es decir que un observador medio apreciara un cambio rápido de color en la disolución del indicador dentro del intervalo de concentraciones 10-0,1 aproximadamente, y para las disoluciones con concentraciones mayores o menores a este intervalo, para el ojo humano el color será prácticamente constante. En general, HIn presentara su color de ácido cuando $\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq \frac{10}{1}$ y el color de la base In^- cuando $\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq \frac{1}{10}$ [16].



donde ***HIn***: color de la forma acida, ***In⁻***: color de la forma basica

Figura III- 13. Forma genérica del indicador acido-base protonada y desprotonada.

Por otro lado, las mediciones de potencial se realizaron con un electrodo selectivo a iones más ampliamente usado para medir pH, **figura III-14**. Este electrodo responde rápidamente a variaciones bruscas de pH y no presenta interferencia alguna en presencia de soluciones oxidantes o reductoras.

En general, el electrodo está constituido por un bulbo de paredes muy delgadas construido con un vidrio especial que es altamente sensible a la actividad del ion H^+ de la solución. La parte del electrodo que responde a las variaciones de pH es una

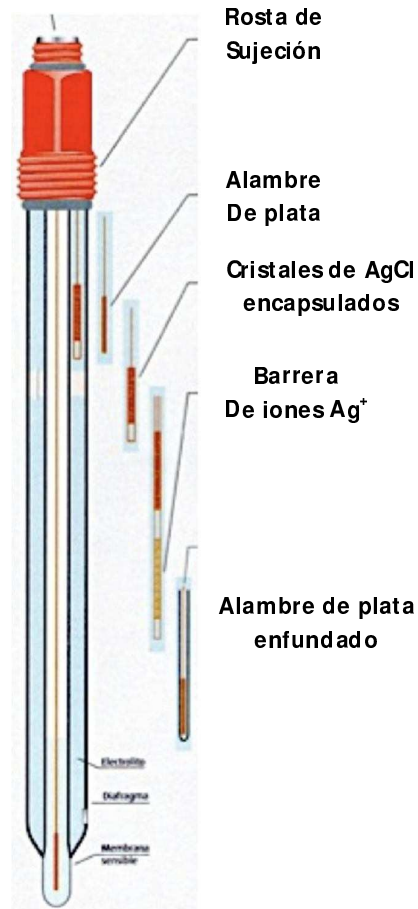


Figura III- 14. Partes de electrodo de vidrio.

membrana delgada ubicada en el extremo del dispositivo. En la **figura III-15** se ilustra un corte transversal de la membrana de vidrio de un electrodo de pH, en donde las dos caras expuestas a la solución acuosa absorben algo de agua y se hinchan. La mayoría de los cationes metálicos presentes en estas regiones constituidas por un gel hidratado salen por difusión del vidrio hacia la solución. Al mismo tiempo, el H^+ de la solución puede difundirse en la red hinchada de silicato y ocupar algunos sitios de enlace de cationes. Se considera que el equilibrio en el cual H^+ reemplaza cationes metálicos del vidrio es un equilibrio de intercambio iónico como se ve en la **figura III-15** [17].

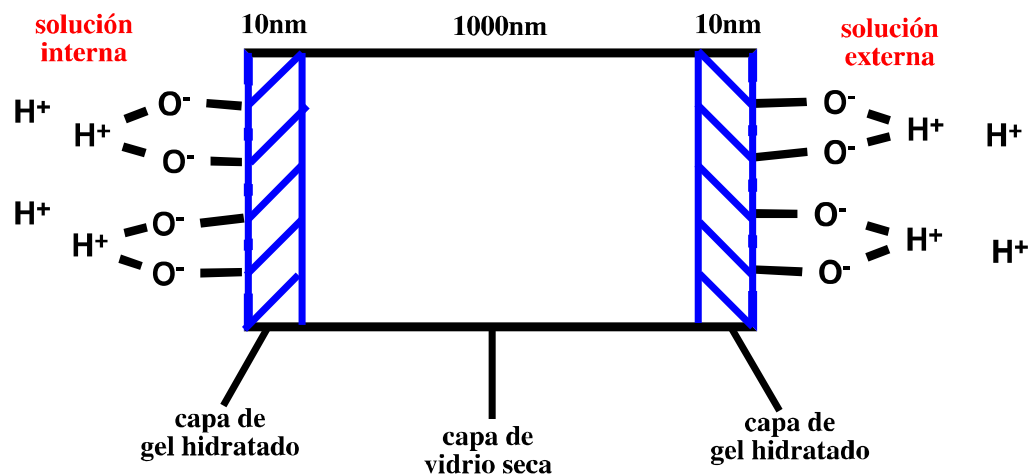


Figura III- 15. Sección transversal de la membrana de vidrio de un electrodo de pH.

III-3.3.1. Condiciones Experimentales.

La determinación de la acidez en fase acuosa de los catalizadores probados en este trabajo fueron realizados siguiendo la metodología propuesta por Weingarten et al. [18], en donde, para el caso de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se emplearon 0,0465g netos. Después de haber sido calentada a 90°C por 3h, se mezcló esta masa de catalizador con 20mL de una solución de NaOH 0,011M, que fue valorada con un estándar primario como es el biftalato de potasio. Con este volumen de base adicionado se garantizó la adición de casi 30 veces la cantidad estequiometria, esto con el fin de garantizar que todos los sitios ácidos interactúen adsorbiendo hidroxilos provenientes de la base.

Seguidamente se agitó a temperatura ambiente por un periodo de dos horas, y al cabo de ello se permitió que decantara el sólido y el sobrenadante fue centrifugado con el objetivo de separar completamente el sólido.

Se tomó una alícuota de 10mL del sobrenadante y esta fue valorada con una solución de HCl 0,020M y la cual fue titulada con la solución de NaOH previamente estandarizada con el patrón primario. Se adicionó un volumen de 0,5mL y se registró el valor del potencial después de agitar vigorosamente y así sucesivamente hasta pasar el punto de equivalencia (característico por un salto en el valor del potencial) hasta que dicho valor de potencial se hizo constante.

A modo de ejemplo se muestra el perfil de titulación generado al valorar $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, donde a la curva de resultados se le determinó la primera derivada, esto con el fin de determinar, con un máximo, el punto de equivalencia. Igual de la curva original es posible determinar el punto de equivalencia en el punto de inflexión de la curva, donde hay un cambio de pendiente, **figura III-16**.

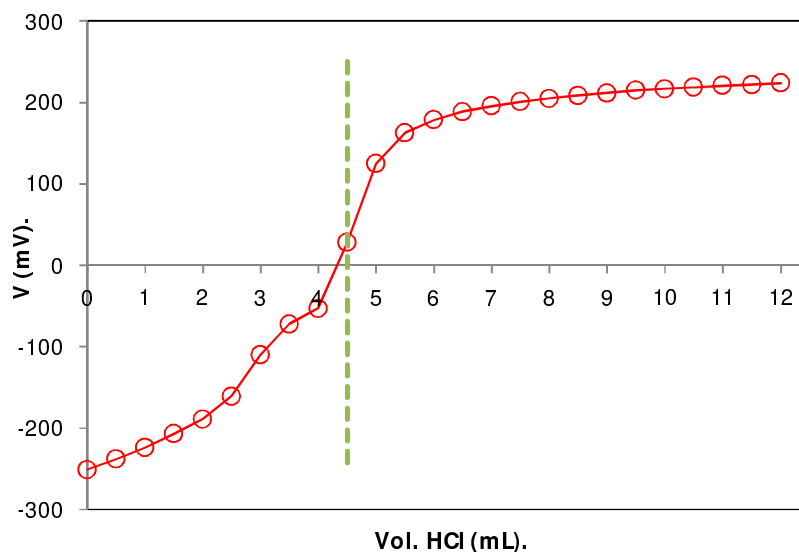


Figura III- 16. Curva de titulación potenciométrica de zeolita HMCM-22.

III-3.4. Adsorción de Reactivos y Productos Sobre la Superficie del Catalizador.

La adsorción de moléculas de reactivo (D-xilosa) y producto (furfural) fue estudiada siguiendo el método usado por Ranjan et al. [19], en donde se calcula la cantidad adsorbida por el sólido de la siguiente forma:

$$q = \frac{m_{\text{solvente}} * (C_i - C_{eq})}{m_{\text{catalizador}}}$$

Donde m_{solvente} : masa del solvente usado en el experimento de adsorción en (g).

C_i : Concentración inicial de del soluto (m_{xilosa} (g)/ m_{solvente} (g)).

C_{eq} : Concentración en el equilibrio de del soluto (m_{xilosa} (g)/ m_{solvente} (g)).

$m_{\text{catalizador}}$: Masa del catalizador seco (g).

III-3.4.1. Condiciones Experimentales.

La determinación de la masa de adsorbente (D-xilosa y furfural) fue determinada experimentalmente así: se dispuso la masa del catalizador seco (0,150g) en un vaso de precipitados y se le adicionó 10g de una solución al 2% de adsorbente. Se tapó este vaso y se dispuso en agitación vigorosa por 23h. Después de este periodo, se dejó de agitar y se le permitió decantar al sólido, se separó el sobrenadante y se centrifugó para garantizar la completa separación del catalizador de la solución. Finalmente se muestreó 0,5mL de sobrenadante el cual se diluyó con un factor de 10, posteriormente se filtró esta solución y se analizó las soluciones iniciales y después de alcanzar el equilibrio por HPLC para cuantificar D-xilosa y furfural empleando el equipo y método cromatográfico descrito en detalle en el **capítulo V**; un equipo UFLC Shimadzu (Ultra Fast Liquid Chromatograph) Prominence UFLC/UFLCXR, equipado con un sistema de detección UV-VIS (para cuantificar furfural a 280nm) e Índice de Refracción (para

cuantificar D-xilosa). Para el análisis se empleó una columna de intercambio catiónico Aminex® Biorad HPX-87H de 300 x 7,8mm, la fase móvil de H₂SO₄ 0,01M y se trabajó a modo isocrático, el flujo fue de 0,6mL/min, la temperatura de la columna de 60°C, el volumen de inyección de 20µL y el tiempo de análisis fue de 55min.

III-4. Descripción del Equipo de Calcinación.

El equipo empleado para realizar los tratamientos térmicos necesarios para la preparación de los catalizadores, ya sean éstos realizados en aire o nitrógeno, se muestra en la **Figura III-16** y consta de las siguientes partes:

1. Llaves de corte.
2. Conexiones “T”.
3. Llaves de 3 vías (3).
4. Tamiz molecular.
5. Cartucho Pd/C.
6. Cartucho Mn.
7. Válvulas agujas.
8. Rotámetros.
9. Reactor.
10. Horno.
11. Programador de temperatura.
12. Termocupla de medición y control de la temperatura.
13. Línea de exhaustión.

Este equipo de calcinación puede usarse con tres gases distintos para lo cual posee un sistema de llaves que permiten realizar las conexiones deseadas. Las muestras pueden tratarse en aire, nitrógeno o hidrógeno.

El aire y nitrógeno se emplean para tratamientos de calcinación de los catalizadores, mientras que el hidrógeno se emplea para procesos de reducción en el caso de trabajar con metales. En nuestro caso, sólo se realizaron tratamientos térmicos en aire y/o nitrógeno ya que en ningún caso se emplearon catalizadores metálicos.

Ambas líneas están provistas de llaves de corte que permiten el pasaje o corte del flujo de nitrógeno, aire o hidrógeno a sus respectivos rotámetros, a través de los cuales es posible graduar los caudales volumétricos de dichos gases.

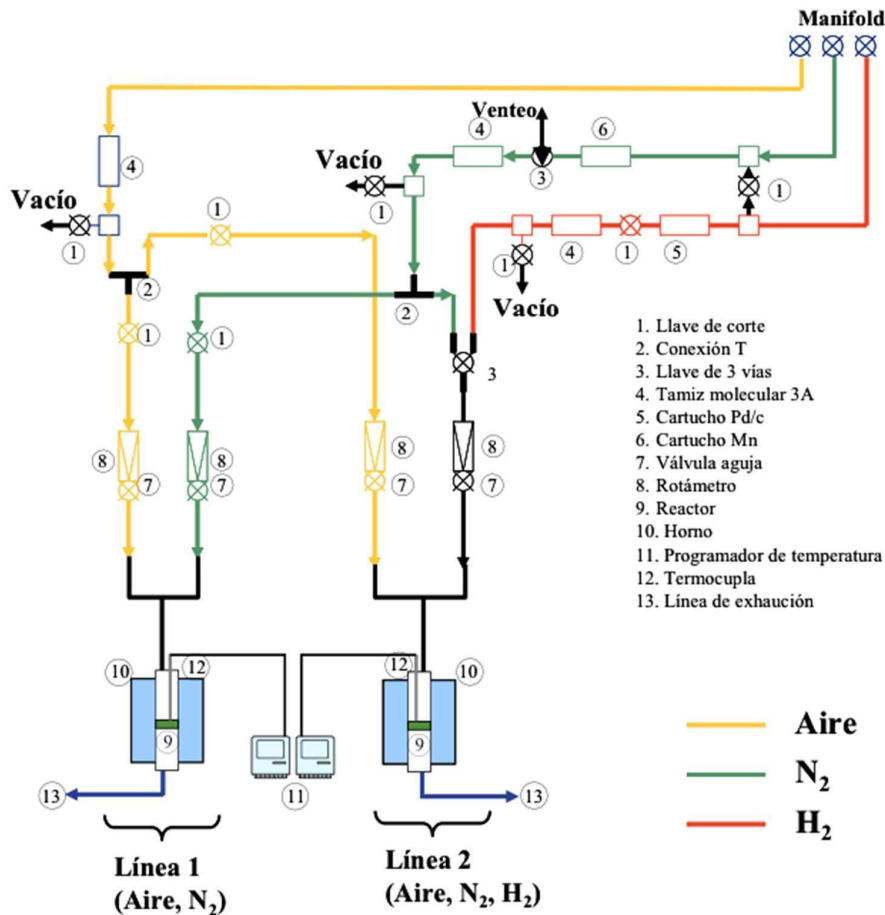


Figura III- 17. Equipo de calcinación

El reactor donde se llevan a cabo los tratamientos térmicos es de vidrio y opera como reactor de lecho fijo continuo con flujo pasante de gas. Este reactor posee una vaina donde se coloca una termocupla (Tipo K) que permite controlar y medir la temperatura en el reactor, la cual a su vez, se hallan conectadas a un controlador – programador de temperatura que opera con una tensión de 220 V.

La línea de aire está provista de un cartucho conteniendo zeolita 3A que permite eliminar el agua que pudiera contener el aire, mientras que las líneas de nitrógeno e hidrógeno están provistas de cartuchos de zeolita 3A y cartuchos (deoxo) de Mn y Pd/C respectivamente, que permiten eliminar el oxígeno que pudiese estar presente en estos gases. Periódicamente, tanto la zeolita como el deoxo se regeneran siguiendo los siguientes procedimientos.

III-4.1. Regeneración de zeolita 3A.

El cartucho utilizado se regenera a una temperatura de 623 K en vacío durante 6 h para eliminar el agua retenida en los canales de la zeolita. Finalizada la regeneración, se suspende el calentamiento y se deja enfriar el cartucho que contiene a la zeolita hasta temperatura ambiente manteniendo el vacío.

III-4.2. Regeneración del deoxo de Mn.

Se regenera a una temperatura de 623 K durante 6 h mediante el pasaje continuo de un flujo de hidrógeno (25 ml/min) a través del cartucho que contiene al deoxo a los fines de eliminar el oxígeno.

La regeneración del deoxo de Mn es completa cuando se observa un cambio del color marrón (no regenerado, el Mn se encuentra como Mn^{+4} formando MnO_2) al color verde claro (regenerado, el Mn se encuentra como Mn^{+2}).

III-5. Descripción del Equipo de Actividad Catalítica.

El equipo usado para la reacción de deshidratación catalítica de D-Xilosa, con sólidos ácidos, para la producción de furfural se ilustra en la **figura III-18**.

El sistema está compuesto de un reactor de acero inoxidable para trabajar a alta presión (tipo Parr) (8), revestido en un vaso de teflón de 77,6 mL de volumen total, donde el volumen útil es de 50 mL, agitado mediante un agitador magnético (9). El reactor cuenta con un regulador de presión, una llave de purga (10) para liberar presión, una conexión con la llave de tres vías (4) que permite tanto la toma de muestra, como la inyección de líquidos y/o gases al sistema. La calefacción se realiza mediante un horno (8) y es controlada utilizando un controlador Novus utilizando una termocupla tipo K, se inyecta la solución de D-xilosa por una apoya de acero inoxidable (6) la cual está conectada a una línea de N₂ de alta presión, además consta de un caño de acero inoxidable (5) de aproximadamente 5 cm el cual se refrigera con hielo para evitar la

Equipo de Deshidratación de Xilosa.

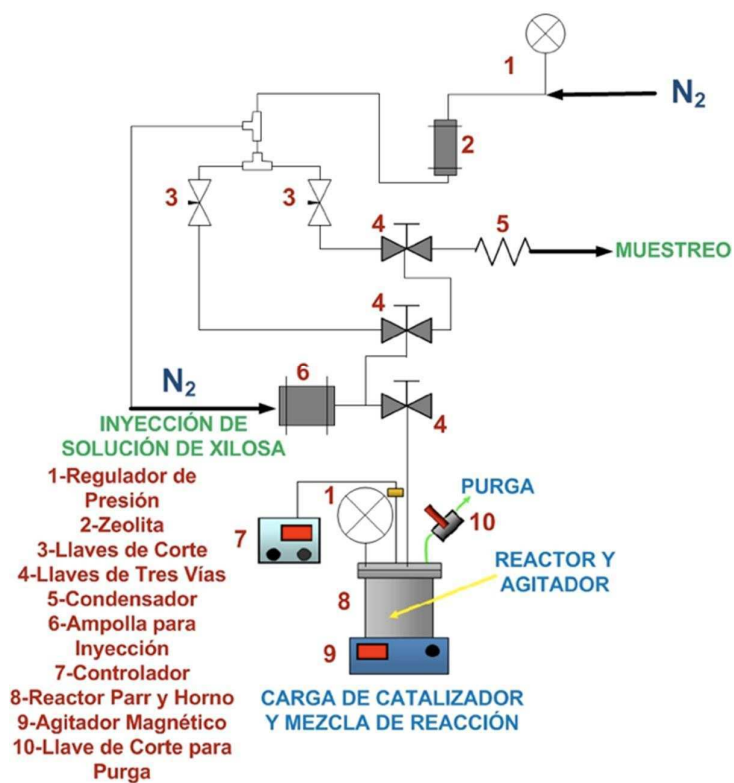
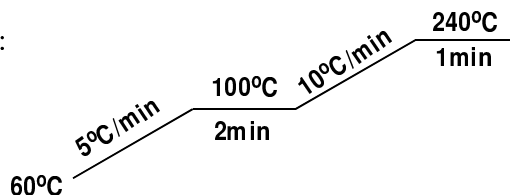


Figura III- 18. Diagrama general del equipo de reacción.

pérdida de compuestos por vaporización al momento de tomar muestras.

En el **capítulo V**, sección **2**, se describe en detalle el procedimiento llevado a cabo para una reacción catalítica y la forma en la cual se analizan las muestras de cada fase extraídas de este sistema. Sin embargo, solamente mencionaremos aquí que se muestrea 0,5 mL de fase orgánica y 0,5 mL de fase acuosa, en donde la primera se analiza por cromatografía gaseosa con detección de ionización de llama con un cromatografo Agilent 6850 equipado con una columna Innowax de 30 m de longitud, grosor de película de 0,25 μm de polietilenglicol, diámetro de 250 μm . El método cromatográfico usado fue el siguiente: T_{inyector} : 250°C, modo Split con relación 50:1, flujo Split: 125,0 mL/min, programa de temperatura del horno:



flujo de gas de arrastre (N_2): 2,5 mL/min,

en el detector FID T_{FID} : 300°C, flujo (H_2): 40mL/min, flujo (aire): 450 mL/min, Flujo (N_2): 30 mL/min, con un volumen de inyección de 0,20 μL y la adición de 100 μL nitrobenceno como estándar externo.

La fase acuosa se analizó por cromatografía líquida con un cromatografo UFLC Shimadzu (Ultra Fast Liquid Chromatograph) Prominence UFLC/UFLCXR, equipado con un sistema de detección UV-VIS e Índice de Refracción. Para el análisis se empleó una columna de intercambio catiónico Aminex® Biorad HPX-87H de 300 x 7,8mm, la fase móvil de H_2SO_4 0,01M y se trabajó a modo isocrático, el flujo fue de 0,6mL/min, la temperatura de la columna de 65°C, el volumen de inyección de 20 μL y el tiempo de análisis fue de 55min.

En la **figura III-19** se puede ver un esquema del análisis de la fase acuosa y orgánica durante el seguimiento de la reacción de deshidratación catalítica de D-xilosa en función del tiempo.

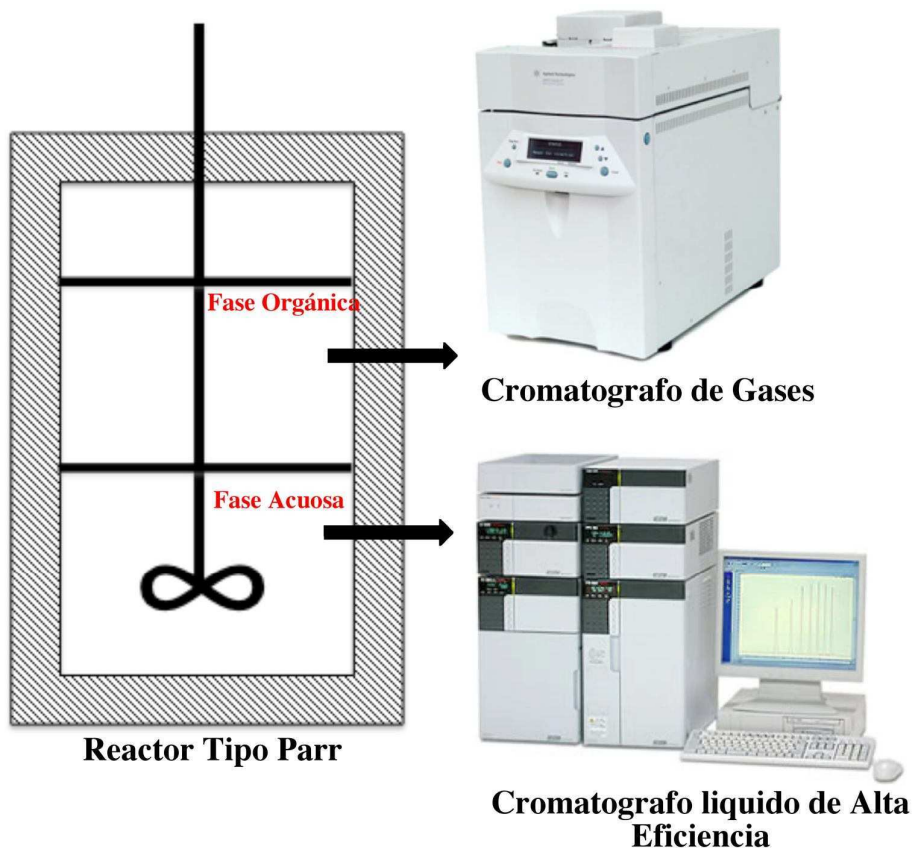


Figura III- 19. Esquema de análisis de la fase orgánica y acuosa.

III-6. Referencias Bibliograficas.

- [1] P.Z. P. Pecharsky, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer, New York, 2009.
- [2] Y. Leng, Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods, John Wiley & Sons, Singapore, 2008.
- [3] I.C.f.D. Data, <http://www.icdd.com>, 2010.
- [4] P.E. S. Brunauer, E. Teller, Journal American chemical Society, 60 (1938) 309.
- [5] S.G. K. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, New York, 1982.
- [6] I. Langmuir, Journal American chemical Society, 38 (1916) 2221.

- [7] J. Broekaert, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, Wiley-VCH, New York, 2005.
- [8] R. Thomas, *Spectroscopy*, 18 (2003) 42.
- [9] N.I.o.S.a. Technology, Libro del Web de Química del NIST, 69 ed.
- [10] N.K. M. Niwa, K. Okumura, *Characterization and Design of Zeolite Catalysts*, New York, 2010.
- [11] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier, Amsterdam, 2011.
- [12] C.G. J. Lercher, G. Eder-Mirth, *Catalysis Today*, 27 (1996) 353.
- [13] J. Ward, *Journal of Colloid and Interface Science*, 28 (1968) 269.
- [14] E. Parry, *Journal of Catalysis*, 2 (1963) 371.
- [15] T.O. A. Onda, K. Yanagisawa, *Green Chemistry*, 10 (2008) 1033.
- [16] D.W. D. Skoog, F. Holler, in R. S.A. (Editor), *Fundamentos de Química Analítica*, 4 ed., Barcelona, 1996.
- [17] D. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, Grupo Editorial Iberoamérica, Mexico, 1992.
- [18] G.T. R. Weingarten, W. Conner Jr., G. Huber, *Journal of Catalysis*, 279 (2011) 174.
- [19] S.T. R. Ranjan, C. Gounaris, M. Woo, C. Floudas, M. von Keitz, K. Valentas, J. Wei, M. Tsapatsis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 122 (2009) 143.

Capítulo IV: Preparación y Caracterización de Catalizadores.

IV-1. Catalizadores Empleados.

IV-1.1. Características de la Zeolita HBEA.

IV-1.2. Características de la Zeolita HMCM-22.

IV-1.2.1. Síntesis de la Zeolita HMCM-22.

IV-1.3. Características de la Zeolita Sn-BEA.

IV-1.3.1. Síntesis de la Zeolita Sn-BEA (Preparación de la Semilla).

IV-1.3.2. Síntesis de la Zeolita Sn-BEA.

IV-1.4. Características de γ -Al₂O₃.

IV-1.5. Características de SiO₂- Al₂O₃.

IV-1.6. Características de Amberlyst-36.

IV-2. Caracterización Físico-química.

IV-2.1. Análisis por DRX de la Estructura Cristalina.

IV-2.2. Isotermas de Adsorción-Desorción de N₂.

IV-2.3. Acidez de los Catalizadores.

IV-2.3.1. Espectroscopia IR-Piridina como Molécula Sonda.

IV-2.3.2. Desorción a Temperatura Programada de Amoníaco (TPD-NH₃).

IV-2.3.3. Determinación de Sitios Ácidos en Fase Acuosa (Titulación).

IV-2.4. Adsorción de Reactivo y Producto Sobre la Superficie del Catalizador.

IV-2.4.1. Adsorción de D-Xilosa.

IV-2.4.2. Adsorción de Furfural.

IV-3. Resumen.


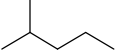
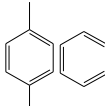



IV-4. Referencias Bibliográficas.

IV-1. Catalizadores Empleados.

En esta tesis se utilizaron las zeolitas HBEA, HMCM-22 y Sn-BEA, junto con γ - Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, y resina de intercambio (Amberlyst-36) como catalizadores.

Las zeolitas son ampliamente utilizadas como catalizadores debido a sus propiedades ácidas y a su estructura cristalina organizada que contiene poros multidimensionales. Precisamente, su estructura porosa definida permite en muchos casos modificar la selectividad de reacciones químicas por control difusional, en lo que se denomina selectividad de forma. También puede modificarse la acidez superficial de las zeolitas, de acuerdo a los requerimientos de una reacción determinada, por métodos post síntesis tales como intercambio iónico o dealuminización o bien durante la síntesis de la zeolita variando la relación Si/Al o incluso sintetizando zeolitas que solo poseen acidez de tipo Lewis sin aluminio como la Sn BEA. En la **tabla IV-1** se presentan, a modo de resumen, las características estructurales de la zeolita HBEA y las características difusionales considerando hidrocarburos típicos [1].

Tabla IV- 1. Difusividad de ciertos hidrocarburos a través de la zeolita HBEA.

Átomos por canal	Dirección canal	Tamaño (Å)						
12	(001)	5.6 X 5.6	F	F	F	D	D	D
12	(100)	6.6 X 6.7	F	F	F	F	D	D

Difusividad F: Fácil, D: Difícil.

IV-1.1. Características de la Zeolita HBEA.

La zeolita HBEA presenta dos sistemas de canales tridimensionales con anillos de 12 miembros de dimensiones $6.6 \times 6.7 \text{ \AA}$ y $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$, **figura IV-1**. La estructura de esta zeolita se muestra en la **figura IV-2**.

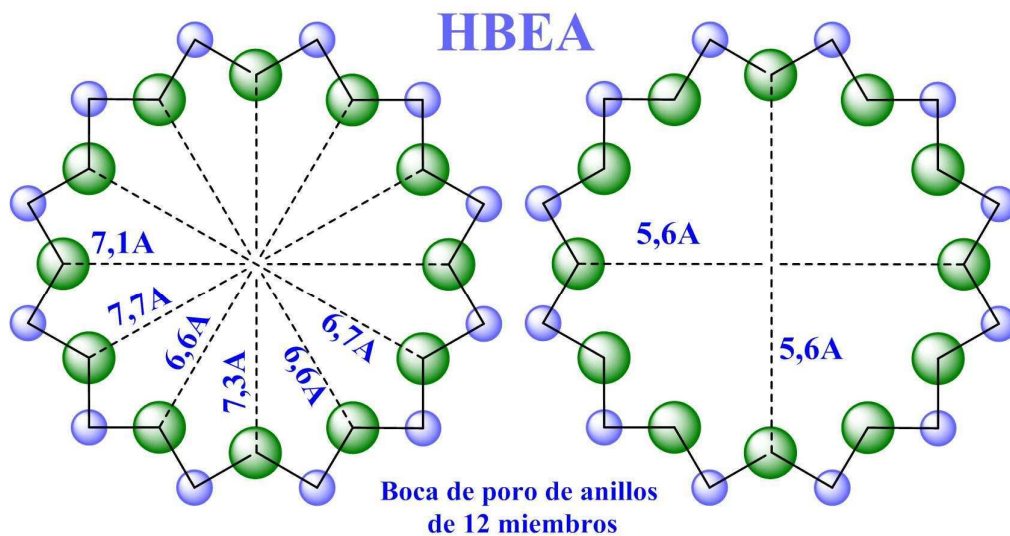


Figura IV- 1. Poros de 12 miembros de la zeolita HBEA

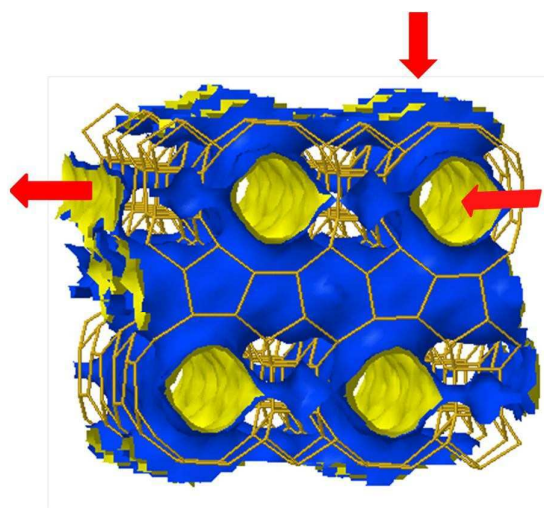


Figura IV- 2. Estructura de zeolita HBEA, superficie canal interno (amarillo), superficie canal externo (azul), sistema de canales (flechas rojas), armazón de la zeolita (naranja).

IV-1.2. Características de la Zeolita HMCM-22.

La zeolita HMCM-22 (código IZA MWW) es un tamiz molecular que cristaliza en forma de delgadas láminas y tiene una estructura cristalina inusual y única [2, 3]. Los delgados cristales exhiben morfología hexagonal, con el eje c de la celda unitaria perpendicular a la superficie de las láminas.

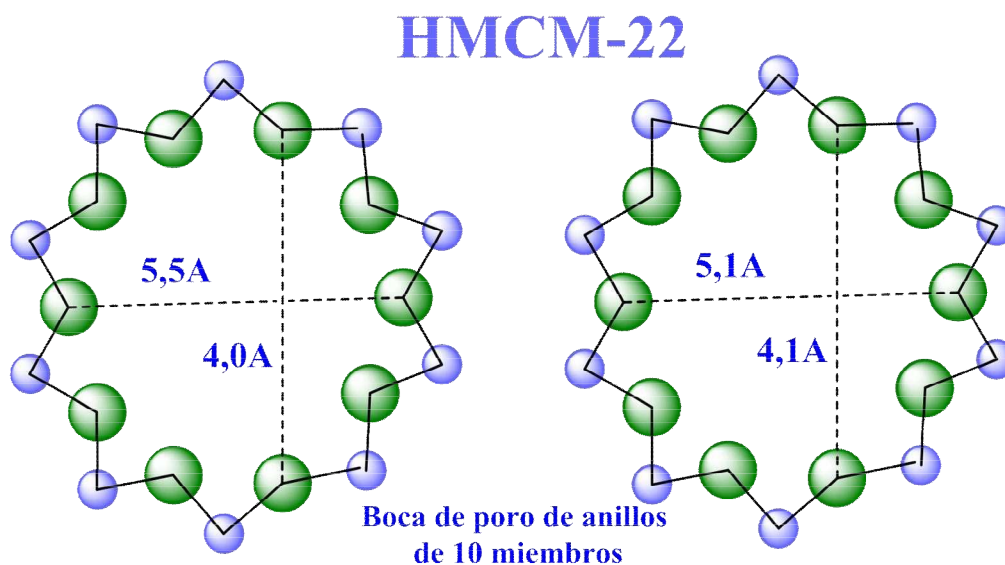


Figura IV- 3. Boca de 10 miembros de canal sinusoidales en dirección [001] de la zeolita HMCM-22.

Esta zeolita posee una estructura particular con dos sistemas de poros independientes entre sí. Uno de estos sistemas de poros, **figura IV-3**, está definido por canales sinusoidales accesibles a través de aperturas de 10 miembros. Este sistema de canales lo podemos ver en detalle en la **figura IV-4**, en donde se aprecia la boca de acceso a estos canales sinusoidales (color celeste) y los accesos a la supercavidad, por bocas de anillos de 10 miembros (color verde), también se puede ver la supercavidad y su distribución en la celda (línea color rojo) [4].

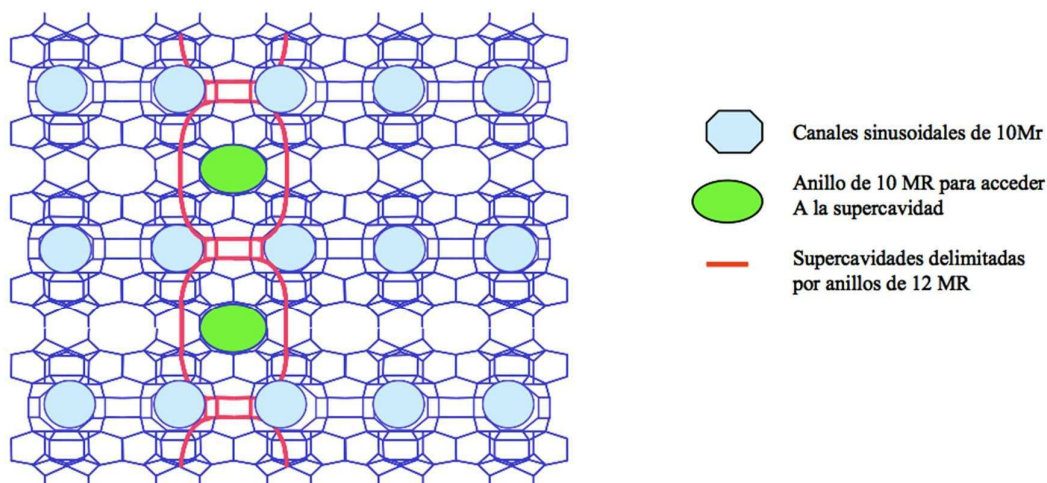


Figura IV- 4. Esquema de la estructura de la zeolita HMCM-22.

Otro sistema de poros incluye supercavidades **figura IV-5 (a)**, con un diámetro interno de $7,1 \text{ \AA}$ definido por anillos de 12 miembros y una altura de $18,2 \text{ \AA}$. El acceso a estas supercavidades es a través de seis anillos de 10 miembros. No existe comunicación entre ambos sistemas de poros. Además, la superficie exterior de esta

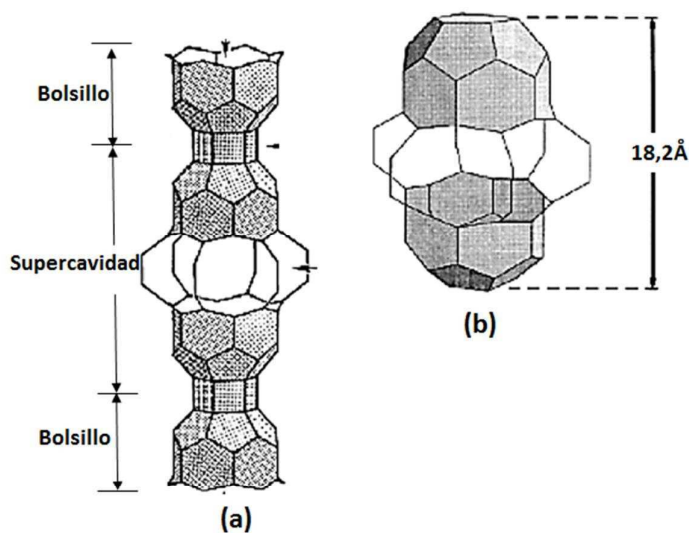


Figura IV- 5. (a) Supercavidad de la HMCM-22 con un diámetro interno de $7,1 \text{ \AA}$ (definido por anillos de 12 miembros) y una altura de $18,2 \text{ \AA}$ (b) Ilustración esquemática de 2 capas de HMCM-22, supercavidades y bolsillos externos unidos a través de dobles anillos de 6 miembros.

zeolita posee otras cavidades exteriores, en forma de bolsillos con aperturas de 12 miembros ($7,0 \times 7,1 \times 7,1 \text{ \AA}$) [5, 6]. Cada uno de estos bolsillos equivale a la mitad de una supercavidad tal como las que se encuentran en el interior de la estructura **figura IV-5 (b)**.

Las características difusionales que ofrece esta zeolita para la síntesis selectiva de algunos compuestos es marcada, según reporta Sad et al. [7], donde la síntesis de *p*-cresol es selectiva sobre sus isómeros (*o*, *m*-cresol). Según esto, el *p*-cresol con un diámetro cinético de $4,3 \text{ \AA}$, **figura IV-6**, es el producto mayoritario, lo que establece que moléculas con un mayor diámetro ($>4,3 \text{ \AA}$) tienen problemas para difundir en los canales de la HMCM-22 y eso genera la selectividad de forma.

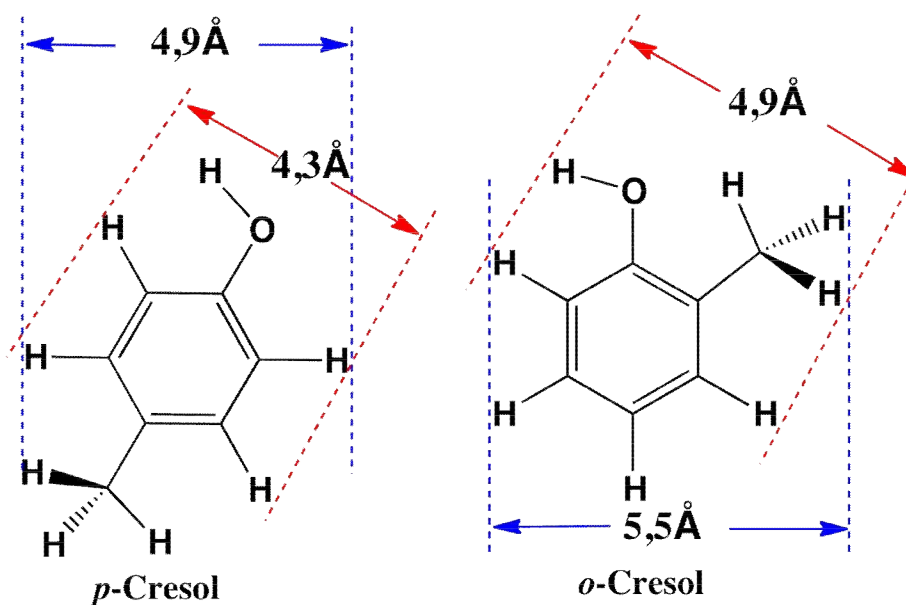


Figura IV- 6. Diámetros cinéticos de moléculas de *o* y *p*-cresol.

Para nuestro caso específico, los tamaños de la molécula de D-xilosa y furfural son de $5,9$ y $5,4 \text{ \AA}$, **figura IV-7**, con lo cual se presentarían problemas difusionales ya que excede al diámetro indicado anteriormente como límite para la difusión sin problemas en esta zeolita.

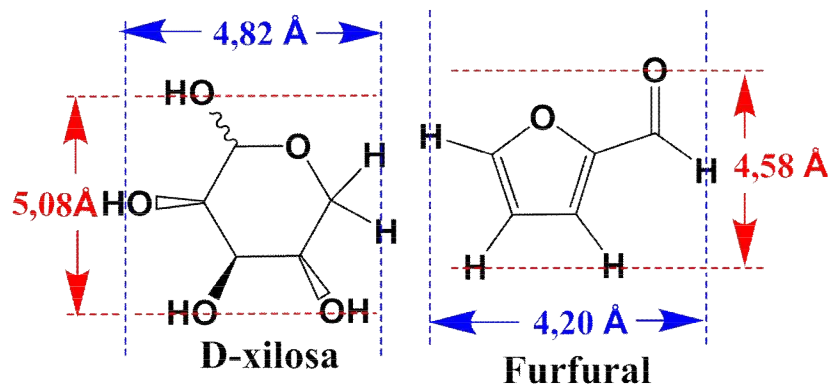


Figura IV- 7. Diámetros cinéticos de moléculas de D-Xilosa y Furfural.

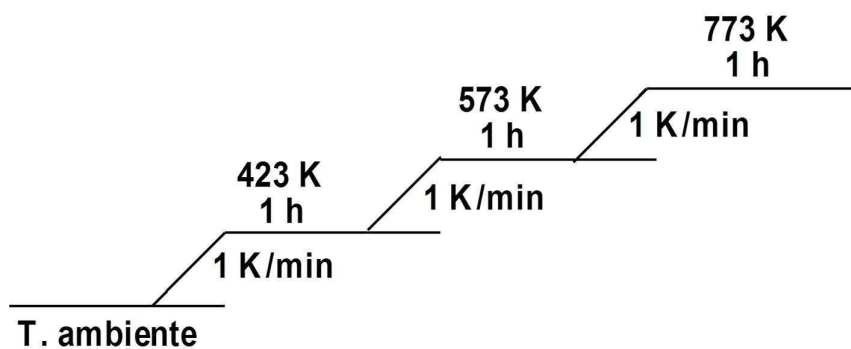
IV-1.2.1. Síntesis de la Zeolita HMCM-22.

La síntesis de HMCM-22 fue informada por primera vez por Rubin et al. [8], quienes declararon que este nuevo material cristalino puede sintetizarse dentro del siguiente rango de composiciones: $X_2O_3:(n)YO_2$ donde X es un elemento trivalente tal como Al, B, Fe o Ga (preferentemente se emplea Al), Y es un elemento tetravalente tal como Si o Ge (preferentemente Si) y n vale como mínimo 10, estando usualmente comprendido entre 20 y 40. Tal cual como se lo sintetiza este material posee la siguiente fórmula molar en base anhidra: $(0,005-0,1)Na_2O:(1-4)R:X_2O_3:nYO_2$; donde R es el agente orgánico direccionante de la estructura (template). El Na y el template empleados durante la preparación pueden ser fácilmente eliminados luego de la cristalización. Este material es térmicamente estable y presenta una elevada superficie específica (usualmente mayor a $400 \text{ m}^2/\text{g}$). Como se deduce de la fórmula química que caracteriza a este material, esta zeolita no presenta prácticamente cationes Na^+ en su estructura con lo cual se evita un futuro intercambio iónico para incrementar su acidez. No obstante, si se desea puede intercambiarse la muestra con alguna sal de sodio lográndose así la introducción de este catión en caso de que sea necesario. Otros elementos que pueden ser introducidos dentro de la estructura de esta zeolita mediante

técnicas post-sintéticas incluyen: tierras raras y metales de los grupos IIA, IIIA, IVA, IB, IIB, IIIB, IVB y VIII de la Tabla Periódica.

Respecto de la síntesis de HMCM-22, los reactivos empleados coinciden en todas las preparaciones realizadas por distintos autores e incluyen: sílice, aluminato de sodio, hidróxido de sodio, agua destilada y hexametilenoimina como surfactante. El método empleado es del tipo de sol-gel e involucra la cristalización en un autoclave de acero revestida de teflón a temperaturas mayores de la ambiente (cercas a 373 K) con agitación en la mayoría de los casos. Sin embargo, algunos autores han logrado sintetizar HMCM-22 en condiciones estáticas [6].

En nuestro caso, la zeolita HMCM-22 (relación Si/Al: 15) se sintetizó siguiendo la técnica de Corma et al. [9], la cual coincide con la informada por primera vez en la patente de Rubin en el año 1990 [8], utilizando como reactivos sílice (Aerosil Degussa 380), aluminato de sodio ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, Alfa Aesar, Technical Grade), hidróxido de sodio (Merk, > 99%), agua destilada y hexametilenoimina (Aldrich, 99%) como surfactante. Se mezclaron en un vaso de precipitado el aluminato de sodio con NaOH y agua destilada. Seguidamente se agregó el surfactante y la sílice agitándose vigorosamente la mezcla durante 30 min a temperatura ambiente hasta la obtención de un gel. La composición del gel obtenido fue: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3:30$, $\text{OH}^-:\text{SiO}_2:0,18$, hexametilenoimina/ $\text{SiO}_2:0,35$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2:45$. La mezcla se transvasó a una autoclave de acero revestida en teflón y se mantuvo a 423 K con agitación durante 7-10 días. Luego se lavó el sólido con abundante agua destilada, se separó por centrifugación y se secó en estufa a 378 K durante toda la noche. Parte del sólido obtenido se guardó para posterior análisis (precursor) y el resto se trató térmicamente, en primera instancia en N_2 hasta 773 K y luego en aire. En ambos tratamientos la rampa de temperatura utilizada fue la siguiente:



IV-1.3. Características de la Zeolita Sn-BEA.

Como se ha informado en la literatura [10-13], la zeolita Sn-BEA, tiene la estructura mostrada en la **figura IV-8**. Se observa que los átomos de Sn ocupan los vértices opuestos en anillos de seis miembros de la estructura de la zeolita. Estos pares

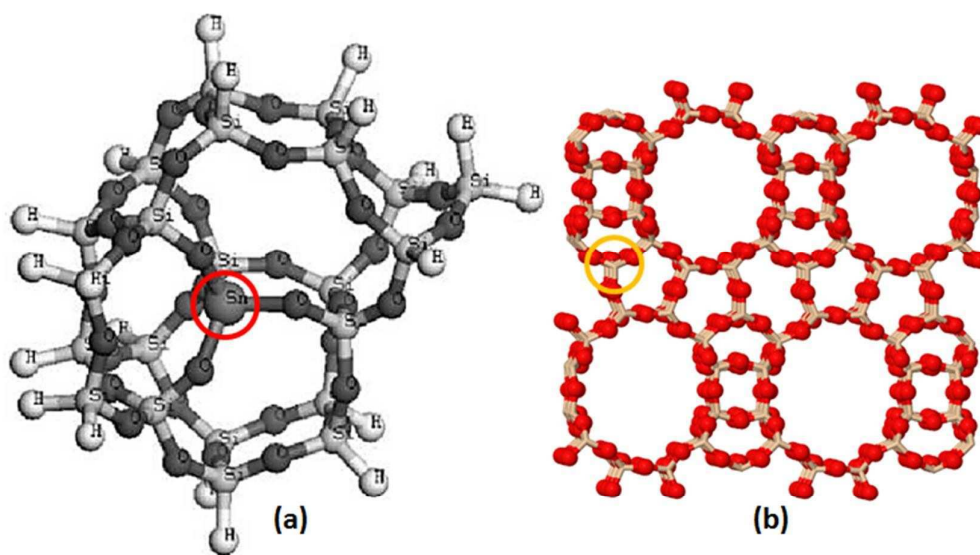


Figura IV- 8. Estructura de la zeolita Sn-BEA (a) por DFT (Density Funtional Theory), (b) Database of Zeolite Structures.

de átomos de Sn distorsionan 2 de los canales de anillos de 12 miembros a través de la dirección [100] y todos los canales de anillos de 12 miembros en la dirección [010].

Esta distorsión para cualquier dirección debida al reemplazo de silicio por estaño o a la expansión de los tetraedros SiO_4 vecinos [14].

IV-1.3.1. Síntesis de la Zeolita Sn-BEA (Preparación de la Semilla).

La semilla de zeolita BEA se sintetizó teniendo en cuenta la bibliografía especializada [15]. Se dispersaron 6 g de SiO_2 (*Aerosil 380. Degussa*) con 26 mL de agua y se mezcló con una solución formada por 0.1073 g de Al con 20.6 g de TEAOH (Hidróxido de tetraetilamonio en agua al 35%). La mezcla se dejó agitando a 60 rpm hasta evaporar completamente el etanol proveniente de la hidrólisis del TEOS y la cantidad de agua necesaria para alcanzar la siguiente composición molar final: **SiO_2 : 0,02 Al_2O_3 : 0,56 TEAOH: 6,5 H_2O .**

La síntesis se llevó a cabo en autoclaves de acero inoxidable provistos de fundas de teflón en una estufa a 140°C dotada de un sistema de rotación de los mismos (60 rpm). Tras 7 días de calentamiento, se recuperó el sólido mediante centrifugación de la mezcla resultante durante 4 h a 3500 rpm. Se efectuaron múltiples lavados con agua desionizada. Debido a que el tamaño nanoscópico de la partícula la hacía permanecer en suspensión dentro de la solución luego de cada lavado se centrifugó la muestra reiteradas veces hasta lograr la separación [16].

El sólido se secó a 100°C. La zeolita obtenida posee una relación Si/Al: 25 y se sometió a un proceso posterior de dealuminización para ser usada como siembra. Este proceso consistió en un tratamiento con HCl (11 M), en una relación líquido/sólido de 60 en peso, a una temperatura de 80°C durante 24 h. Tras el tratamiento, la zeolita se lavó exhaustivamente con agua destilada y se secó a 100°C, obteniéndose finalmente 3 g de zeolita semilla del tipo BEA dealuminizada. El tamaño de partícula de esta muestra fue obtenido a partir de micrografías SEM. En la **figura IV-9**, se observa que se logró un tamaño de partícula del orden (20-120 nm) necesario para su utilización como

iniciador de cristalización en la preparación de la Sn-BEA.

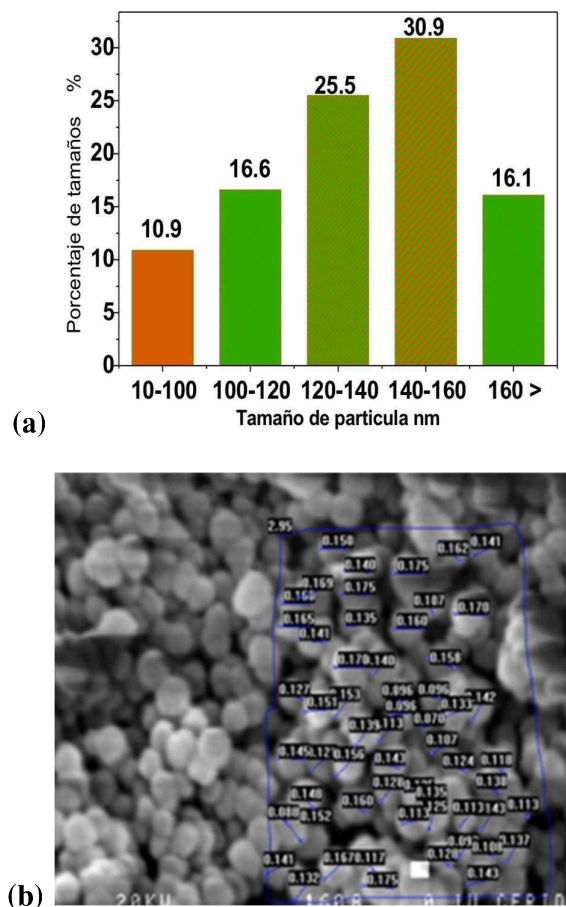


Figura IV- 9. (a) Histograma de distribución tamaño de partícula de la Zeolita BEA, (b) fotografía SEM de la semilla de la zeolita.

IV-1.3.2. Síntesis de la Zeolita Sn-BEA.

La síntesis de la zeolita Sn-BEA involucra dos etapas: 1) la elaboración de la semilla beta, y 2) la síntesis en sí de la zeolita Beta con el Sn incorporado en la estructura, a partir de la semilla beta.

Para realizar la etapa 2, se hidrolizó 37,5 g de TEOS (*TetraetilortosilicatoAldrich*, 98%) con 41 g de una solución acuosa de hidróxido de TEAOH (*Tetraetilamonio*

Aldrich, 35%), con agitación y a temperatura ambiente. A continuación se añadió una disolución formada por 0,53 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*cloruro de estaño (IV) pentahidratado*, *Aldrich*) y 3,5 g de agua desionizada. La mezcla resultante se mantuvo con agitación magnética hasta evaporar completamente el etanol producido en la hidrólisis del TEOS y se adicionó la cantidad de agua necesaria para alcanzar la composición final deseada; se requirieron 32 h hasta la completa eliminación de etanol en la disolución. Después se adicionó 3,90 g de HF (*Aldrich*, 50%) y se obtuvo una pasta muy densa que se homogenizó con espátula. Por último, se añadió una suspensión formada por 0,47 g de semilla de zeolita beta dealuminizada en 3 g de agua. La composición molar final del gel es la siguiente: **SiO_2 : 0,0083 SnO_2 : 0,54 TEAOH: 7,5 H_2O : 0,54 HF.**

La cristalización se llevó a cabo en autoclaves de acero inoxidable provistos de fundas de teflón en una estufa a 140°C dotada de un sistema de rotación de los mismos (60 rpm). Tras 20 días de calentamiento, se sometió la mezcla resultante a filtración, lavado con agua desionizada y posterior secado a 100°C durante 24 h. El sólido se calcinó a 580°C durante 3 días en atmosfera controlada de aire y el análisis químico del mismo determinó que contiene un 0,5% de SnO_2 (por ICP-MS), lo que corresponde a una relación molar Si/Sn de 400 [17].

IV-1.4. Características de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Acorde a Haber (1925), las alúminas pueden clasificarse según autores Europeos y la adoptada por Estados Unidos según se muestra en la **tabla IV-2** [18]. La gibbsita es una de las formas minerales del hidróxido de aluminio más abundante en los suelos y la única que ocurre naturalmente y es uno de los componentes principales de la bauxita, la cual es materia prima para la producción de aluminio. La bohemita se forma a partir de la meteorización de aluminosilicatos, uno de los principales componentes de la bauxita

y es uno de los productos de la descomposición hidrotérmica, a baja temperatura, del corindón (mineral formado por Al_2O_3).

Tabla IV- 2. Clasificación de las alúminas.

Clasificación	Especie	α -grupo	β -grupo	γ -grupo
Estados Unidos	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	gibbsita	bayerita	nordstrandita
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	bohemia	diásporo	-
Europea	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	No existe	-	gibbsita
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	diásporo	-	bohemia (bauxita)
	Al_2O_3	corindón	-	gamma oxido

El diásporo es un oxo-hidróxido de aluminio ($\text{AlO}(\text{OH})$); este mineral es producido por la descomposición del corindón o del esmeril. La nordstrandita se forma lentamente a pH mayores de 5,8, y como parece formarse a expensas de la bayerita, podría ser un polimorfo estable del hidróxido de aluminio a pH altos.

En la **figura IV-10**, se puede apreciar la formación de los distintos tipos de alúminas a partir de tratamientos térmicos de los materiales mineralógicos [18].

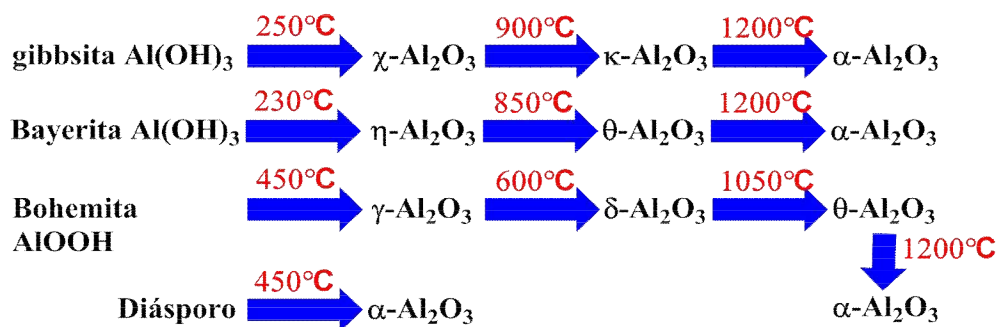
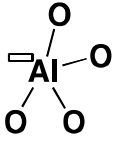
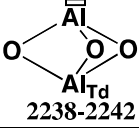
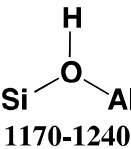
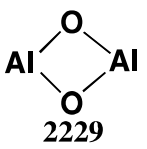


Figura IV- 10. Formación de las diferentes fases de la alúmina.

Los sitios ácidos de la alúmina han sido previamente estudiados por espectroscopía IR de adsorción de CO a temperatura ambiente [19]. En estos espectros se pueden ver la presencia de bandas asociadas a hidroxilos terminales o puente. En la siguiente tabla se relacionan los tipos de sitios ácidos Brønsted-Lewis presentes en la alúmina.

Tabla IV- 3. Sitios ácidos Brønsted-Lewis en Sílice-Alúmina y Alúmina.

No.	Catalizador	Estructura y posición de banda cm^{-1}	
		SAB	SAL
1	<i>Alúmina</i>	-	$\overline{Al}_{Oh}-O-Al_{Oh}$ 2175-2178
2		-	$\overline{Al}_{Oh}-O-Al_{Td}$ 2185-2195
3		-	 2203-2235
4		-	 2238-2242
5	<i>Sílice-Alúmina</i>	 1170-1240	 2229
6		-	$\left(\begin{array}{c} O \\ / \quad \backslash \\ Al \quad \quad Al \\ \backslash \quad / \\ O \end{array} \right)_2$ 2220
7		-	$\left(\begin{array}{c} O \\ / \quad \backslash \\ Al \quad \quad Al \\ \backslash \quad / \\ O \end{array} \right)_n$ 2210

SAB: Sitios ácidos Brønsted, SAL: Sitios ácidos Lewis.

Cuatro tipos de sitios ácidos Lewis (SAL) se encuentran asociados con varios cationes aluminio coordinados (Numero de Coordinación: 6, 5 y 4) que son identificados en el espectro del CO. Los primeros dos (SAL) más probables se originan de aluminio octaédrico (Al_{Oh}) (entrada 1 **tabla IV-3**), el segundo se puede asumir un aluminio vecino tetraédrico (Al_{Td}) en la esfera de coordinación (entrada 2). El tercer tipo de (SAL), a $2203-2235\text{cm}^{-1}$ (entrada 3), están asociados con CO adsorbido sobre el átomo de aluminio que esta enlazado a cuatro oxígenos. Esta estructura sugerida puede dar en el borde de los cristales del óxido. El cuarto tipo de sitio es de gran interés estando entre los más ampliamente conocidos (SAL) (entrada 4). Glazneva et al. [19], creen que este sitio es generado por un átomo de aluminio tricoordinado situado por encima de un átomo de aluminio tetraédrico en el bulk del óxido. Este sitio corresponde a un defecto estructural en el que dos átomos metálicos tetraédricos están vinculados entre sí. La concentración de este tipo de sitio no excede de 2-3 mmol/g.

IV-1.5. Características de $SiO_2-Al_2O_3$.

La sílice-alúmina es un sólido amorfo macroporoso, cuya estructura contiene átomos de Si, Al y O, **figura IV-11**, en donde las cargas negativas generadas por cada Al en la red son compensadas por un protón. Además, en la **tabla IV-3**, (entradas 5 a 7) se pueden ver los diferentes tipos de sitios ácidos Brønsted-Lewis [19], donde las bandas a 2229 , 2220 y 2210 cm^{-1} se asignan a CO absorbido sobre cationes de aluminio en complejos de hidroxialuminio (incluyendo complejos polinucleares). Bandas a baja frecuencia son características vibraciones puente de Al-OH-Al del bulk de óxido de aluminio extrared. El tipo de sílice-alúmina empleada en esta tesis fue suministrado por Sigma-Aldrich con una relación de Si/Al de 7, superficie específica de $460\text{ m}^2/\text{g}$.

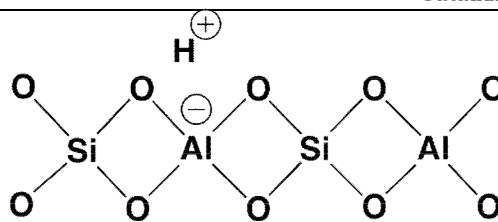


Figura IV- 11. Estructura de la sílice-alúmina.

IV-1.6. Características de Amberlyst-36.

La resina empleada fue suministrada por Aldrich con una superficie específica de 33m²/g, un tamaño de partícula de 240 Å. Este material está constituido por un copolímero de estireno-divinilbenceno funcionalizado con grupos sulfónicos para generar materiales con propiedades superficiales y porosidades importantes. De fábrica se obtienen como polímeros esféricos en forma de gel o macro-reticular. Además estos catalizadores poliméricos son fáciles de manejar y muestran un bajo grado de corrosión. Su uso como catalizador abarca muchos procesos importantes como son: en reacciones de alquilación (produciendo alquilfenoles), en condensación de fenol (con compuestos carboxílicos o furánicos), en dimerización (para la producción de iso-octano e iso-octeno), en esterificación (de acrilatos, acetatos y ésteres de ácidos grasos), entre otros [20]. Estos catalizadores pueden ser dopados con diversos metales para mejorar sus propiedades catalíticas. La posible estructura de esta resina se muestra en la **figura IV-12**, sin embargo estos materiales tienen la desventaja de ser poco estables con la temperatura, donde la Amberlyst-36 tiene mayor temperatura máxima de operación (150°C) que la 15 (120°C) y la 35 (150°C), ya al sobrepasar estas temperaturas estas resinas pierden sus propiedades.

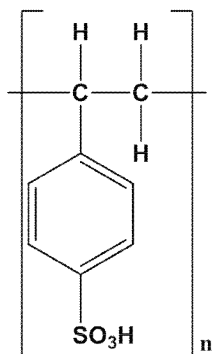


Figura IV- 12. Posible estructura de la resina.

IV.2. Caracterización Físico-química.

Los catalizadores empleados en esta tesis se caracterizaron por técnicas como DRX (Difracción de rayos-X) para analizar su estructura cristalina, sortometría para determinar la superficie específica y la distribución de tamaño de los poros, adicionalmente se determinó la naturaleza de la acidez de estos materiales con el uso de IR-Pyr (espectroscopia IR con piridina como molécula sonda), la densidad de estos sitios por TPD-NH₃ (Desorción de amoníaco a temperatura programada). También se determinó el contenido ácido de los catalizadores por medio de una titulación en fase acuosa utilizando NaOH y HCl. Adicionalmente se determinó la capacidad de adsorción de D-xilosa y furfural (reactivo y producto respectivamente) sobre la superficie de cada catalizador.

IV-2.1. Análisis por DRX de la Estructura Cristalina.

Los espectros de difracción de rayos-X para los catalizadores zeolíticos HBEA, Sn-BEA y HMCM-22 y del catalizador no zeolítico γ -Al₂O₃ se presentan en la **figura IV-13**. Se observa en el padrón de difracción de la zeolita HMCM-22 señales

características correspondientes a las reflexiones (3 1 0) de más alta intensidad, de menor intensidad (2 0 0), (3 0 2) y (2 0 2) [21, 22], lo que confirma que su síntesis fue exitosa.

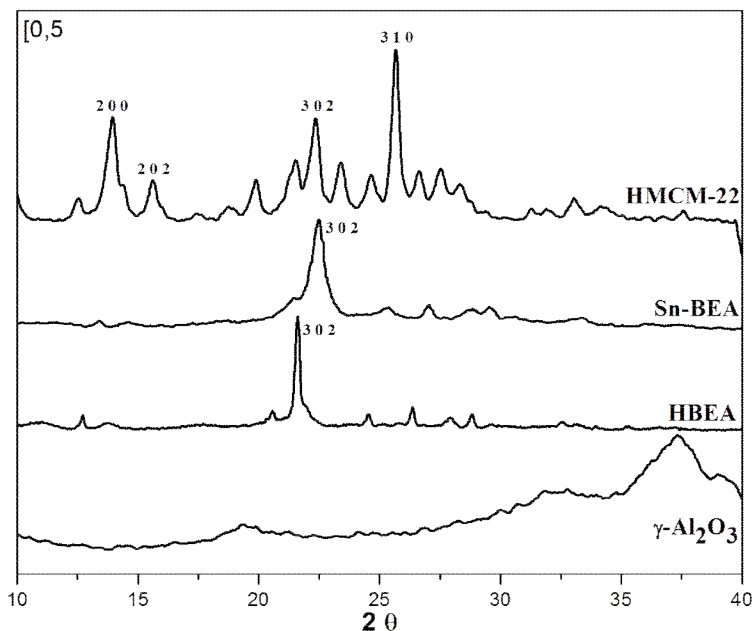


Figura IV- 13. Difractogramas de HBEA, Sn-BEA, HMCM-22 y γ -Al₂O₃.

La cristalinidad de las zeolitas preparadas en el laboratorio fue buena, como se ve en la **tabla IV-4**, sin embargo la menor cristalinidad de la semilla es debido al proceso de dealuminización al que fue sometido.

Tabla IV- 4. Cristalinidad de Zeolitas.

<i>Catalizador</i>	<i>Cristalinidad %</i>
Semilla BEA	64
Sn-BEA	89
HBEA	99
HMCM-22	94

IV-2.2. Isotermas de Adsorción-Desorción de N₂.

Con esta técnica se pueden calcular el tamaño de los microporos y si los hubiera hasta ultraporos presentes en una zeolita, a modo de ejemplarizar el proceso se muestra como se calcularía para la zeolita HMCM-22 y HBEA, así como también el área superficial interna y externa, se obtuvieron las isotermas de adsorción y desorción de N₂ partiendo de valores de P/P₀ del orden de 10⁻⁷, **figura IV-14**.

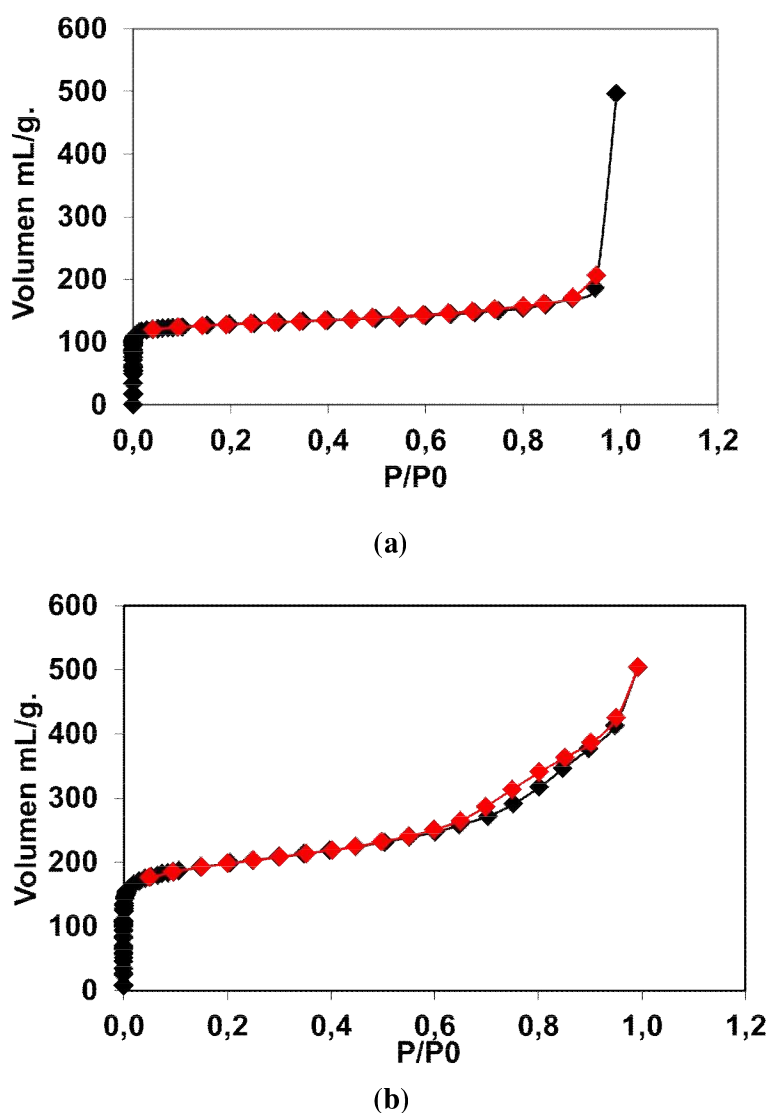


Figura IV- 14. Isotermas de adsorción y desorción de N₂ sobre (a) HMCM-22, (b) HBEA. Adsorción (color negro), Desorción (color rojo).

Se observa que a P/P_0 bajos tiene lugar una gran adsorción de N_2 , comportamiento típico de materiales microporosos. A partir de la isoterma se calculó el área superficial de BET y mediante el método t -plot y de Dubinin- Radushkevich, se determinó el volumen de microporos y el área superficial correspondiente a dichos microporos. En el caso del método t -plot, el volumen de microporos se obtuvo de la gráfica del volumen de líquido adsorbido en función del parámetro t , **figura IV-15**, calculado a partir de la ecuación de De Boer tal como se explicó en el **capítulo III**.

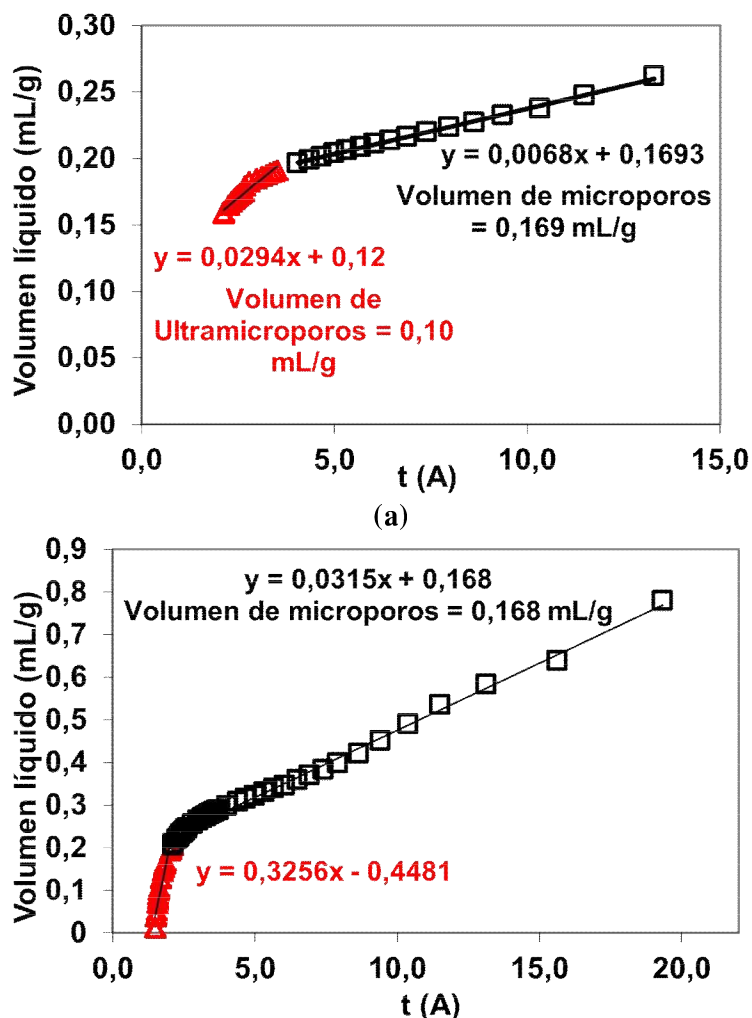


Figura IV- 15. Determinación del volumen de microporos de la zeolita (a) HMC22, (b) HBEA, mediante el método de t -plot.

Los resultados obtenidos aplicando el método de t -plot, **figura IV-15**, indican que existen dos rangos lineales bien definidos lo cual corresponde a la existencia de dos diferentes tipos de microporos. El volumen total de microporos (diámetro $< 20 \text{ \AA}$) se obtiene extrapolando la región lineal para valores de t menores a 10 \AA [23]. El primer rango lineal en la anterior, aunque incluye valores de P/P_0 tan bajos como 0,01, no pasa por el origen, lo que indicaría la presencia de ultramicroporos (diámetro de poro $< 7 \text{ \AA}$), los cuales probablemente sean los poros de la zeolita en sí ($4,0 \times 5,5 \text{ \AA}$ y $4,1 \times 5,1 \text{ \AA}$). La diferencia entre el volumen total de microporos y el volumen de ultramicroporos nos da el volumen de supermicroporos que incluyen los poros presentes en la zeolita con diámetros comprendidos entre 7 y 20 \AA [24]. A partir de la gráfica de volumen líquido en función del parámetro t se obtuvo que el volumen total de microporos de la zeolita HMCM-22 es de $0,169 \text{ mL/g}$ y para la HBEA de $0,168 \text{ mL/g}$, mientras que el volumen de los ultramicroporos Para la HMCM-22 fue de $0,120 \text{ mL/g}$. El método t -plot permite además calcular el valor de la superficie externa, es decir, la superficie no debida a los microporos. De la pendiente de la recta obtenida, **figura IV-15**, se deduce que el área superficial externa de nuestra muestra es de 68 y $304 \text{ m}^2/\text{g}$ para la HMCM-22 y HBEA respectivamente. Finalmente, el área superficial total calculada empleando la ecuación de BET resultó ser $400 \text{ m}^2/\text{g}$ para la HMCM-22 y $560 \text{ m}^2/\text{g}$ para la HBEA, además por diferencia en cada una, el área superficial atribuida a los microporos fue de 332 y $256 \text{ m}^2/\text{g}$ para HMCM-22 y HBEA respectivamente.

En bibliografía existen numerosos trabajos de caracterización de zeolita HMCM-22 mediante el método de t -plot, pero sólo unos pocos discriminan entre micro y ultramicroporos. Por ejemplo, Meloni et al. [24] informaron que para una muestra de zeolita MCM22 (Si/Al: 14) el volumen total de microporos y el volumen de ultramicroporos obtenidos mediante el método t -plot fueron muy similares a los

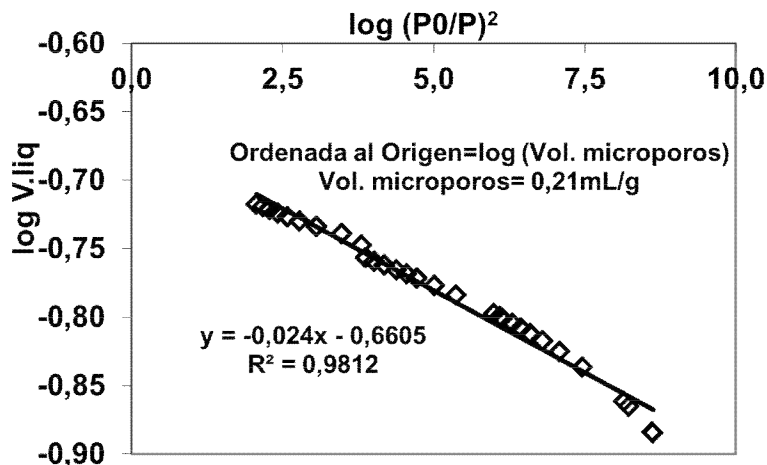
presentados en la presente Tesis. En general, los valores de volumen de microporos y superficie BET y externa coinciden en general para muestras de HMCM-22 preparadas en condiciones similares, obteniéndose volúmenes de microporos entre 0,15 y 0,20 mL/g [25-27]. Respecto del área superficial de BET se ha informado en bibliografía valores entre 400 y 490 m²/g [9, 25, 28]. El área superficial atribuida a los microporos es elevada siendo el área externa sólo el 17 % del área total.

El volumen de microporos se calculó también empleando el método de Dubinin-Radushkevich (D-R) [29] mediante la forma linealizada de la ecuación propuesta por los autores:

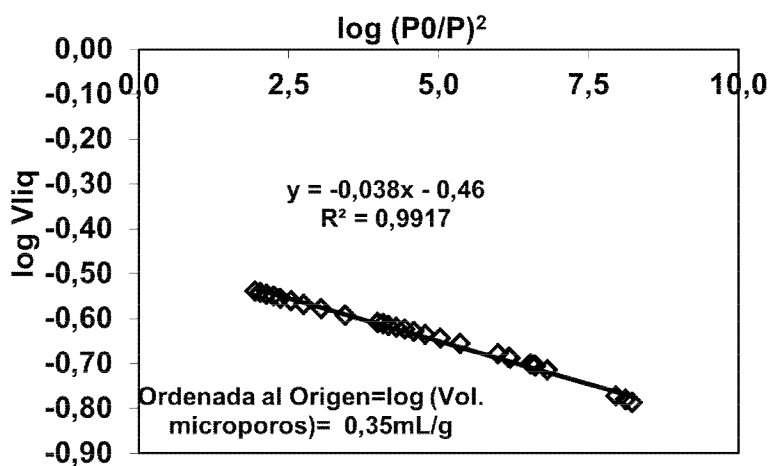
$$\log V = \log V_o - 2,303 * \left(\frac{R * T}{\beta * E_o} \right)^2 * \log \left(\frac{P_o}{P} \right)$$

Así, al graficar log (V) en función de log (P₀/P)² se obtuvo una recta cuya ordenada al origen es el logaritmo del volumen de microporos, **figura IV-16**. El volumen de microporos obtenido mediante el método de D-R para nuestra HMCM-22 y HBEA fue de 0,21 y 0,35 mL/g respectivamente.

Cabe remarcar que los valores de volumen total de microporos obtenidos mediante el método *t*-plot y el método de Dubinin-Radushkevich no son muy diferentes entre sí y que otros autores observaron también una pequeña diferencia entre ambos valores siendo siempre mayor el valor obtenido por el segundo método. A modo de ejemplo, Rigoreau et al. [25], obtuvieron con el método *t*-plot un volumen total de microporos de 0,193 mL/g mientras que al emplear el método de Dubinin-Radushkevich el valor obtenido fue de 0,227 mL/g. Algunos autores [30] atribuyen esta diferencia al hecho de que el método de Dubinin-Radushkevich involucra un volumen adicional de ultramicroporos (poros con diámetros menores a 7 Å o lo que es lo mismo, valores de *t* menores a 3,5 Å) no contabilizado en el método de *t*-plot tradicional.



(a)



(b)

Figura IV- 16. Determinación del volumen de microporos de (a) HMCM-22, (b) HBEA mediante el método de Dubinin –Radushkevich.

En la **tabla IV-5** se resumen los resultados obtenidos, con las técnicas antes mencionadas, de los volúmenes de micro y ultramicroporos, superficie BET, superficie externa y superficie de microporosos de las zeolitas empleadas.

Tabla IV- 5. Resultados obtenidos a partir de la isoterma de adsorción de N₂ a -196°C de la zeolita HMCM-22 y HBEA.

<i>Muestra</i>	$V_{microporos}$ (<i>t-plot</i>), cm ³ /g	$V_{ultramicroporos}$ (<i>t-plot</i>), cm ³ /g	$V_{microporos}$ (<i>D-R</i>), cm ³ /g	S_{BET} m ² /g	$S_{externa}$ m ² /g	$S_{microporos}$ m ² /g
HMCM-22	0,169	0,12	0,21	400	68	332
HBEA	0,168	-	-	560	304	256

En general, la **tabla VI-6** resume la superficie específica y el diámetro de poro promedio de los catalizadores evaluados en la reacción de deshidratación de D-xilosa.

Tabla IV- 6. Superficie específica y diámetros promedio obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N₂ a -196°C.

<i>Muestra</i>	S_g m ² /g	<i>Diámetro de poro</i> d_p (Å)
HMCM-22	400	4,0 x 5,5 4,1 x 5,1
HBEA	560	5,6 x 5,6 6,6 x 6,7
Sn-BEA	514	5,6 x 5,6 6,6 x 6,7
γ -Al ₂ O ₃	230	99,6
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	460	55,4
Amberlyst-36	33	240

IV-2.3. Acidez de los Catalizadores.

La acidez de los catalizadores utilizados en este trabajo se determinó por las técnicas tradicionales de adsorción de moléculas sonda en fase gaseosa (piridina y amoníaco) y también por titulación de estos sitios ácidos en medio acuoso con una base fuerte, dichas metodologías fueron descritas en detalle en el **capítulo III**.

IV-2.3.1. Espectroscopia IR-Piridina como Molécula Sonda.

La naturaleza y fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores se determinó mediante espectroscopía IR utilizando piridina como molécula sonda. Varios autores han discutido la asignación de las bandas de piridina en el espectro de infrarrojo y se ha encontrado que puede extraerse valiosa información sobre la naturaleza de sitios ácidos de sólidos estudiando los cambios en las vibraciones del anillo de la piridina y otras bandas en la región comprendida entre 1700 y 1400 cm^{-1} .

Además, puede complementarse esta información con resultados adicionales obtenidos al analizar la región donde aparecen las bandas atribuidas al estiramiento de los grupos hidroxilos (ν_{OH}) que abarca desde una frecuencia de 3900 cm^{-1} hasta 3400 cm^{-1} en el espectro obtenido luego de la evacuación y antes de la adsorción de piridina.

En el espectro IR correspondiente a la zeolita HBEA, **figura IV-17**, presenta además de la banda característica de los grupos silanoles terminales, otra banda más débil a aproximadamente 3606 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del OH en los grupos Si-OH-Al dentro de la red [31]. El espectro obtenido se muestra en la Figura IV-18 se pueden distinguir 2 bandas principales: una banda 3745 cm^{-1} atribuida a los grupos silanoles externos de la zeolita HMCM-22 y otra banda 3620 cm^{-1} atribuida a la presencia de grupos OH puentes, Si(OH)Al [21, 24]. Finalmente, se pueden observar dos bandas muy pequeñas a 3670 cm^{-1} y 3570 cm^{-1} , atribuidas a la presencia de grupo OH en los aluminios extrared y los grupos OH puentes localizados en distintas posiciones dentro de la estructura de la zeolita HMCM-22 [21].

Bandas a 3700 cm^{-1} son atribuibles a la vibración de grupos silanoles internos y según los espectros está presente en la zeolita HMCM-22. Bandas a 3745 cm^{-1} son atribuibles a las vibraciones de los grupos silanoles presentes en el exterior, esta señal se

presenta con una alta intensidad en la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, HBEA y posiblemente en la HMCM-22.

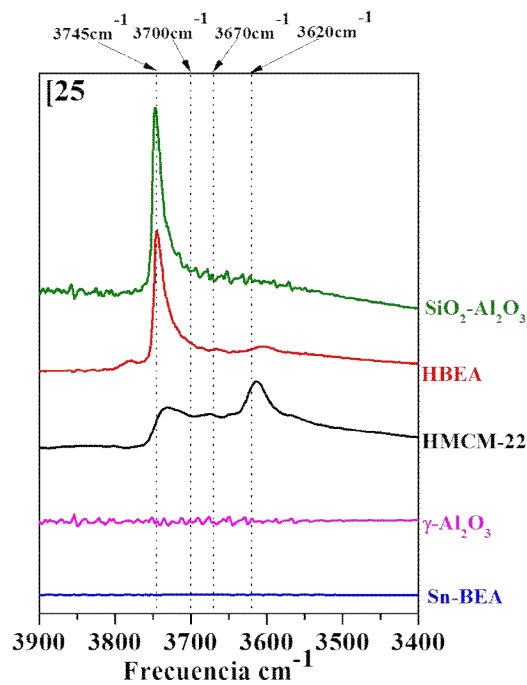


Figura IV- 17. Espectros IR-Piridina a 25°C de la zona de los grupos OH^- (3900-3400 cm^{-1}) de los catalizadores empleados en reacción.

En nuestro caso, el espectro de la matriz para la zeolita HMCM-22 sintetizada, **figura IV-17**, nos indica que casi no existen grupos OH debido a la presencia de Al extra-red mientras que los principales grupos OH corresponden a los silanoles externos (3745 cm^{-1}) y a los OH puente (3620 cm^{-1}).

Además, según Zaki et al. [32], reportan para la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ la presencia de tres tipos de grupos hidroxilos aislados por las frecuencias de estiramiento de grupos hidroxilos aislados, a 3774 cm^{-1} correspondiente a $-\text{OH}$ terminales, a 3725 cm^{-1} $-\text{OH}$ puente, a 3676 cm^{-1} correspondiente a $-\text{OH}$ multicentrico, donde el número de coordinación del grupo es 3. Además la banda a 3550 cm^{-1} corresponde a la frecuencia

de estiramiento de hidrógenos enlazados a grupos hidroxilos. Al examinar el espectro se de este catalizador solo es visible una banda intensa que corresponde a grupos –OH terminales con un numero de coordinación de 1.

Para el caso de la γ -Al₂O₃, Lif et al. [33], reporta la gran diferencia en las señales obtenidas en los espectros dependiendo de si la muestra está en forma de pastilla o de sólido extruido, en esta primera forma no se alcanzan a discriminar señales claras del ruido de fondo en la región de estudio (3700-3400 cm⁻¹) y cuando se somete a extrusión parece que es más sensible en la adquisición de las señales por DRIFT con piridina como molécula sonda. Según este trabajo, al estar la muestra como un sólido extruido se aprecian señales a 3750, 3730, 3690, 3589 cm⁻¹ correspondientes a las frecuencias de vibración de los grupos hidroxilos terminales en átomos de aluminio, por ejemplo grupos hidroxilos enlazados a ácidos de Lewis fuertes. Sin embargo, en nuestro caso, en esta zona no se observa ninguna de las señales antes mencionadas, por lo contrario el espectro es una línea recta, lo cual indicaría la ausencia de todo tipo de grupo hidroxilo, lo que concuerda con el contenido netamente de sitios ácidos de naturaleza Lewis presentes en este catalizador.

Por último, el espectro IR de la zeolita Sn-BEA no revela presencia de grupos silanoles (3745, 3700 cm⁻¹), de grupos hidróxidos asociados al aluminio (3670 cm⁻¹), lo que puede deberse a que esta zeolita no contiene aluminio, tampoco se evidencia la presencia de las señales correspondientes a grupos hidroxilo puente (3620 cm⁻¹).

Se determinó la naturaleza de los sitios ácidos de todos los catalizadores utilizados en esta tesis utilizando IR de piridina adsorbida, excepto la resina Amberlyst 36 debido a su baja estabilidad térmica. Como se indicó en el **capítulo III**, a partir de la asignación de las bandas de piridina en el espectro infrarrojo se puede extraer valiosa información sobre la naturaleza de sitios ácidos estudiando los cambios en las

vibraciones del anillo de la piridina en la región comprendida entre 1700 y 1400 cm^{-1} [34]. En la **figura IV-18** se ven los espectros de IR, en la región mencionada, luego de evacuar a 25, 150, 300 y 450°C.

Se observa, después de evacuar la piridina a 150°C, para la HMCM-22, **figura IV-18**, señales intensas en 1542 cm^{-1} , correspondientes a la interacción de la piridina con un sitio ácido Brønsted, como se indicó en detalle en la **tabla III-3** del **capítulo III**.

Se aprecia otra señal, 1455 cm^{-1} debida a la interacción de la piridina con sitios ácidos de naturaleza Lewis. A medida que se eleva la temperatura de evacuación de piridina se aprecia una disminución de la señal correspondiente a sitios Brønsted similar a la correspondiente a los sitios Lewis como lo muestra su relación L/B. Para la zeolita HBEA, se aprecian dos señales a 1548 y 1455 cm^{-1} correspondiente a sitios Brønsted y Lewis respectivamente. Al incrementar la temperatura de evacuación de piridina, se aprecia una disminución progresiva en ambas señales, donde a 450°C hay aún hay una mayor concentración de sitios Brønsted que Lewis de alta fortaleza. Para la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se aprecia una señal intensa a 1450 cm^{-1} a 150°C correspondiente a sitios ácidos de naturaleza Lewis. Cuando se aumenta la temperatura de evacuación de piridina a 300°C, se aprecia una disminución importante en la señal correspondiente a los sitios Lewis, lo que indica que la piridina débilmente enlazada a este sitio ácido, es decir, se trataría de sitios ácidos de fortaleza media.

Para el caso de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se aprecian dos señales, una a 1548 cm^{-1} y otra a 1455 cm^{-1} , correspondientes a sitios Brønsted y Lewis respectivamente a una temperatura de evacuación de piridina de 423 K. Cuando se incrementa esta temperatura a 523 K se ve una disminución casi total de la piridina que interactúa con los sitios Brønsted, mientras que para los sitios Lewis hay una disminución no total. Cuando la temperatura de evacuación de la piridina se eleva a 723 K, aun se logra dilucidar señales

características de sitios Lewis, lo que indica una fuerte unión entre sitio Lewis-piridina, es decir, sitios ácidos de naturaleza Lewis fuerte.

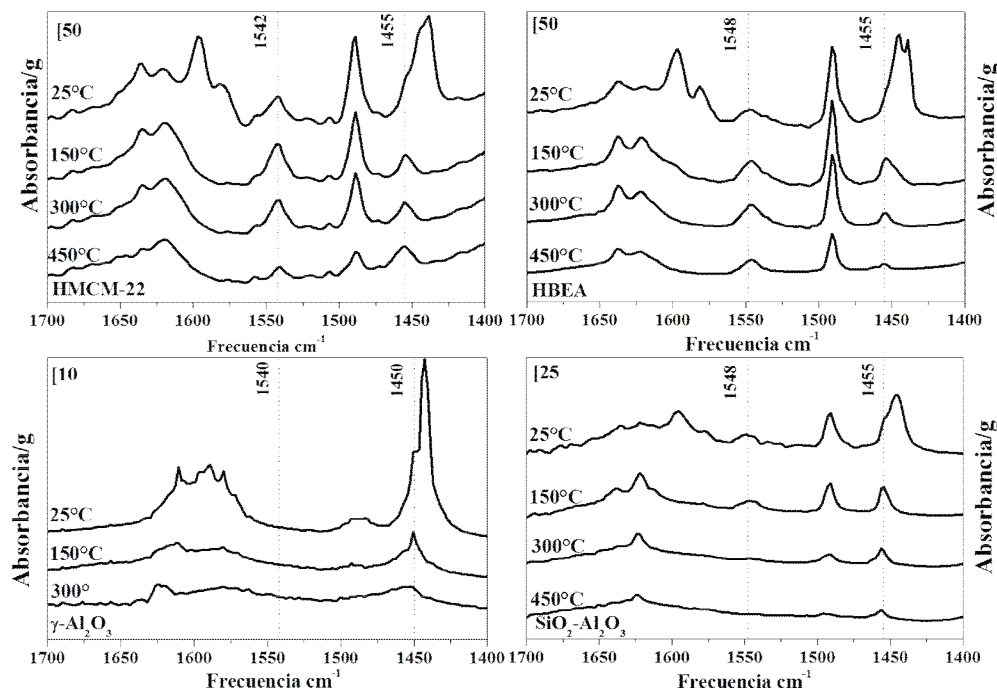


Figura IV- 18. Espectros IR con piridina, región $1700-1400\text{ cm}^{-1}$, en función de la temperatura de evacuación de piridina.

En la figura anterior no se hace referencia a la zeolita Sn-BEA ya que solo se aprecia adsorción de piridina a temperatura ambiente y cuando se hace evacuación de piridina a 150°C ya no se logra ver señal alguna de la interacción de la piridina con los sitios ácidos de naturaleza Lewis.

En la **tabla IV-7** se resume las densidades de ambos tipos de sitios ácidos, calculadas por la integración del área bajo la curva de las bandas características a los sitios ácidos Brønsted-Lewis presentes en las zeolitas HCM-22, HBEA, Sn-BEA y en los sólidos no zeolíticos $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ luego de evacuar la piridina a 423 y 573K,

obtenidas por integración de las bandas correspondientes de los espectros IR de cada una de las muestras.

Tabla IV- 7. Resumen de la distribución de acidez Brønsted-Lewis por IR-piridina de los catalizadores usados.

<i>Catalizador</i>	<i>IR de piridina evacuado a 150°C</i>		<i>IR de piridina evacuado a 300°C</i>		<i>L/B (150°C)</i>	<i>L/B (300°C)</i>
	<i>Sitios Brønsted (B) Área/g</i>	<i>Sitios Lewis (L) Área/g</i>	<i>Sitios Brønsted (B) Área/g</i>	<i>Sitios Lewis (L) Área/g</i>		
HMCM-22	560	176	444	120	0,3	0,3
HBEA	387	309	372	122	0,8	0,3
Sn-BEA	-	233 ⁽¹⁾	-	-	L	-
γ-Al₂O₃	-	215	-	127	L	L
SiO₂-Al₂O₃	56	123	14	69	2,2	4,9

⁽¹⁾ contenido de sitios Lewis a una temperatura de 25°C.

Adicionalmente, la zeolita que presentó mayor cantidad de sitios ácidos tipo Brønsted luego de adsorber piridina a temperatura ambiente y evacuarla a 423K, fue la HMCM-22. De hecho, según los resultados de espectroscopía IR de piridina esta muestra es la que posee la mayor cantidad de sitios ácidos de Brønsted entre todos los catalizadores ensayados en la presente Tesis, a excepción obviamente de la resina de intercambio catiónico (Amberlyst-36), la cual posee una altísima densidad de sitios ácidos de esta naturaleza.

IV-2.3.2. Desorción a Temperatura Programada de Amoniac (TPD-NH₃).

Las densidades de sitios ácidos totales presentes en los catalizadores ensayados se determinaron con TPD-NH₃, cuyo fundamento se detalló en el capítulo III. Los perfiles de desorción de amoníaco en función de la temperatura se muestran en la **figura IV-19**.

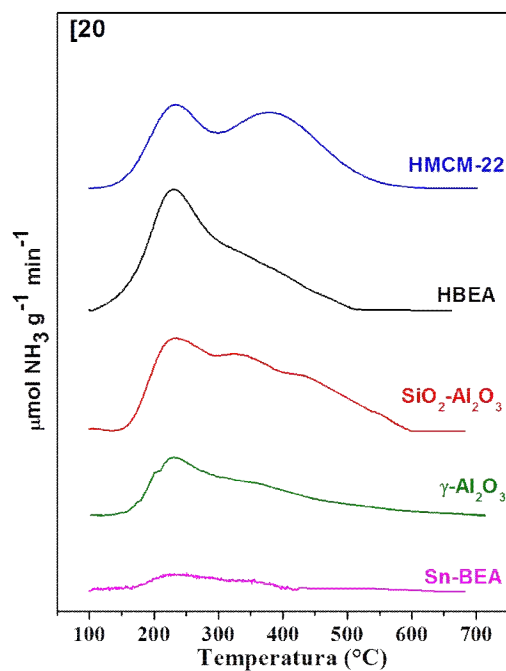


Figura IV- 19. TPD-NH₃ de los catalizadores ensayados en reacción.

Estos perfiles de desorción de amoníaco muestran formas variadas ya que en los catalizadores hay diferentes tipos de sitios ácidos con diferentes fortalezas. El área bajo la curva indica la densidad de sitios ácidos presentes por gramo de catalizador y la temperatura del pico de desorción da una noción de la fortaleza de los sitios (mayor temperatura más fuertes los sitios ácidos) o menos fuertes (menor temperatura). En el perfil de TPD de γ -Al₂O₃ puede indicar que se presenta adsorción de Amoníaco sobre el sitio ácido con una amplia variedad de fortalezas de esa unión, indicando un amplio rango de sitios ácidos, solo se observa una señal ancha con un máximo a 240°C aproximadamente. Esto puede indicar que se presenta adsorción de Amoníaco sobre el

sitio ácido con una amplia variedad de fortaleza variable, ya que si estos sitios fueran de la misma fortaleza, el pico sería bien definido a una temperatura dada y no en un rango ancho como es el caso. Sin embargo, para la HBEA se aprecia un perfil más definido con una señal definida a 250°C aproximadamente y un hombro desde 300 a 500°C, lo que indica que la fortaleza de la unión amoniaco-sitio ácido es más homogénea para la primera señal y de menor fuerza y el hombro correspondería a una serie de sitios de naturaleza acida variable de mayor fortaleza que la señal anterior. Sin embargo, la señal principal aparece a una temperatura similar a la de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lo cual indicaría similitudes en su fortaleza pero densidades diferentes. El caso de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ revela la presencia de tal vez hasta 4 señales solapadas entre sí, indicando ese mismo número de sitios ácidos con distinta fortaleza, sin embargo la señal de más alta intensidad se encuentra a una temperatura de 240°C aproximadamente, lo que indica que una gran densidad de sitios ácidos son de naturaleza más débil que los demás, sin embargo la densidad general de sitios ácidos en este catalizador es muy alta, como se observa en la **tabla IV-7**. La HMCM-22 presenta dos señales claras a 240 y 400°C respectivamente, también con una alta densidad, lo que indica la presencia de dos zonas importantes de sitios de fortaleza diferente, donde el primero de ellos, a una menor temperatura indica que se trata de un sitio ácido con una menor fortaleza ya que la unión entre el amoniaco y el sitio ácido debe ser débil, es por ello que a menor temperatura se rompe esta unión. La otra señal, indica sitios ácidos de mayor fortaleza y por ende el amoniaco está más fuertemente adsorbido a este sitio. Este comportamiento se observa en lo demás perfiles de desorción de amoniaco, **figura IV-19**, en donde los sitios ácidos no poseen la misma fortaleza sino que se trata de acidez de fortaleza no homogénea, características por señales anchas.

Tabla IV- 8. Resumen de los resultados de la caracterización de acidez por TPD-NH₃ de todos los catalizadores usados en reacción.

<i>Catalizador</i>	<i>TPD-NH₃</i>	
	<i>μmol/g</i>	<i>μmol/m²</i>
HMCM-22	479	1,18
HBEA	560	0,90
Sn-BEA	50	0,10
γ-Al ₂ O ₃	190	1,00
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	467	1,00

Como se observó en los espectros IR-Pyr relacionados anteriormente, **figura IV-19**, para la zeolita Sn-BEA la presencia de sitios ácidos es muy baja, con una densidad muy pobre, la acidez de esta es baja porque no tiene aluminio y solo posee una baja cantidad de Sn, caso contrario a la HBEA sin Sn pero con aluminio y grupos hidroxilos que le aporta una mayor densidad de sitios.

Adicionalmente, en la **tabla IV-8**, donde se resume los resultados de la caracterización de los sitios ácidos por TPD-NH₃. Podemos apreciar que la HMCM-22, HBEA y SiO₂-Al₂O₃ poseen una alta densidad de sitios ácidos, siendo la HMCM-22 el catalizador caracterizado que mayor densidad de sitios por área superficial.

IV-2.3.3. Determinación de Sitios Ácidos en Fase Acuosa (Titulación).

La determinación de la acidez en fase acuosa nos da una valiosa información referente al comportamiento de los sólidos en medio acuoso medio en el que se lleva a cabo la reacción en estudio. Por otra parte el estudio de acidez mediante IR-piridina se realiza en vacío mientras que el TPD-NH₃, es realizado en fase gaseosa en presencia de He como gas diluyente (o gas de arrastre) y no mostrarían la realidad del sistema, ya que el agua podría alterar notablemente la acidez de los catalizadores ensayados.

A modo de ejemplo, se muestra el perfil de titulación potenciométrica de la zeolita HMCM-22, **figura IV-20**, allí se aprecia un punto de inflexión, el cual indica el punto de equivalencia. Para dilucidar más claramente este punto se calculó la derivada de este trazo y el máximo es el punto de equivalencia. Ya conociendo el volumen de ácido necesario para valorar el exceso de base adicionada, se procede a calcular el contenido de acidez por masa de catalizador, como se indicó en detalle en el **capítulo III**.

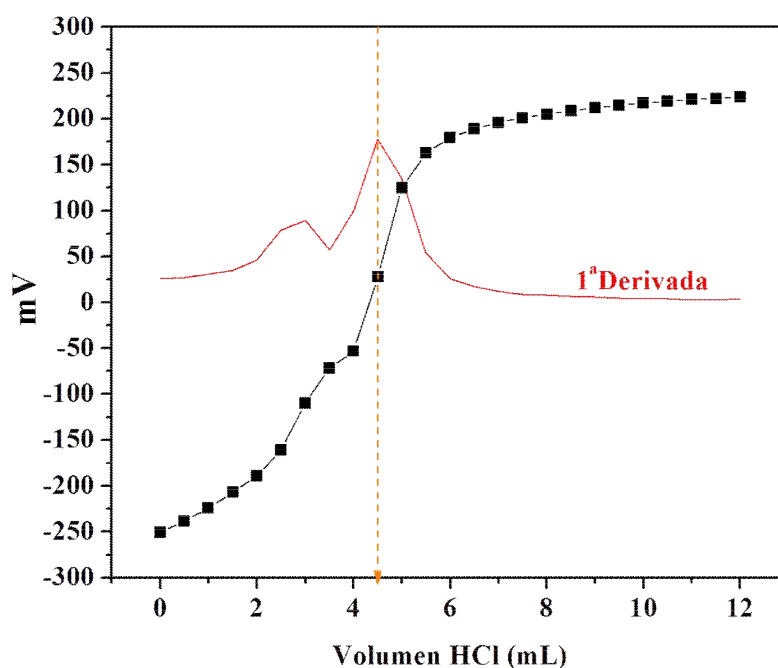


Figura IV- 20. Determinación de acidez de HMCM-22 en medio acuoso.

En la **figura IV-21**, se resumen los resultados obtenidos al valorar la acidez superficial en fase acuosa y se compararan con los resultados obtenidos por caracterizaciones en fase gas. Los resultados muestran que el contenido ácido valorado por titulación es mayor que el valorado por vía gaseosa, a excepción de la resina catiónica fuertemente ácida (Amberlyst-36) y en menor medida la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cabe aclarar que a la resina Amberlyst no se le determinó la densidad de sitios ácidos por TPD-NH₃

sino que se usó el dato reportado por el fabricante y ese valor fue el usado para comparar la determinación de acidez realizada en medio acuosa.

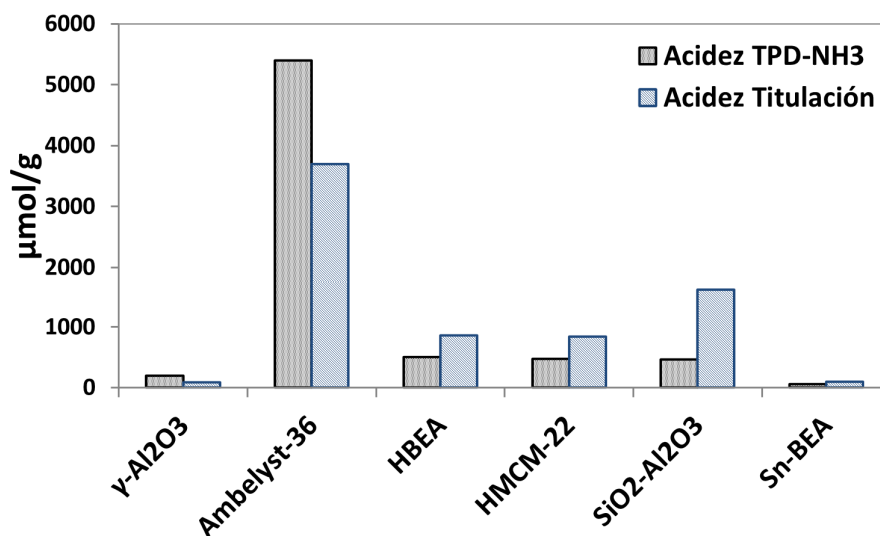


Figura IV- 21. Resultados de caracterización de acidez por fase gas (TDP-NH₃) y por fase acuosa (titulación) de los catalizadores empleados en reacción.

Estos resultados concuerdan con lo informado en la literatura, por Weingarten et al. [35], quienes encontraron que los sitios ácidos calculados por el método de titulación fueron diferentes debido a que los iones hidroxilos de la base se pueden adsorber sobre sitios sobre los sitios no ácidos además de los ácidos, es decir no es selectiva la adsorción de los grupos hidroxilos [19], con ello habrá una mayor adsorción de la base sobre la superficie del catalizador. Argumentan también que la concentración de sitios ácidos medidos por valoración en fase acuosa aumenta con la relación Brønsted-Lewis determinada por IR-Piridina en fase gas.

En si los resultados no son comparables entre sí, pero varios estudios han reportado que las valoraciones en fase acuosa cuantifican únicamente sitios ácidos de Brønsted [36]. Weingarten et al. [29], para validar estas afirmaciones llevaron a cabo una serie de experimentos de titulación adicional con sólidos con sitios ácidos de

naturaleza Brønsted constantes (determinados por TPD-NH₃). También se realizaron titulaciones mientras se mantiene el número total de sitios ácidos constantes (Brønsted y Lewis, determinados por IR-piridina y TPD-NH₃). Los resultados fueron inconsistentes en ambos intentos, ya que no mostraron ninguna tendencia respecto al contenido de sitios ácidos según la naturaleza Brønsted o Lewis, lo cual plantea dudas sobre si esta técnica de titulación en medio acuoso discrimina solo sitios de naturaleza Brønsted como erróneamente argumentan.

IV-2.4. Adsorción de Reactivo y Producto Sobre la Superficie del Catalizador.

Como se explicó en detalle en el capítulo anterior, se estudió la adsorción de reactivo y producto sobre la superficie del catalizador. Para este estudio los catalizadores que se seleccionaron son Amberlyst-36 (acidez Brønsted), HBEA (acidez Brønsted-Lewis en relación aproximadamente de uno), SiO₂-Al₂O₃ (acidez Brønsted-Lewis en relación aproximadamente de 0,5) y γ -Al₂O₃ (acidez netamente Lewis).

IV-2.4.1. Adsorción de D-Xilosa.

Se observó que en todos los casos la adsorción de D-xilosa sobre la superficie del catalizador fue menor que con furfural, **figura IV-22**. No se logran apreciar tendencias con relación a la adsorción de D-xilosa con la densidad de sitios ácidos presentes en estos catalizadores. La cantidad de D-xilosa que se adsorbe sobre la superficie del catalizador y que puede generar problemas de bloqueo de los sitios ácidos es de solo un 37-52% según la masa inicial de D-xilosa alimentada en este ensayo (2% en peso).

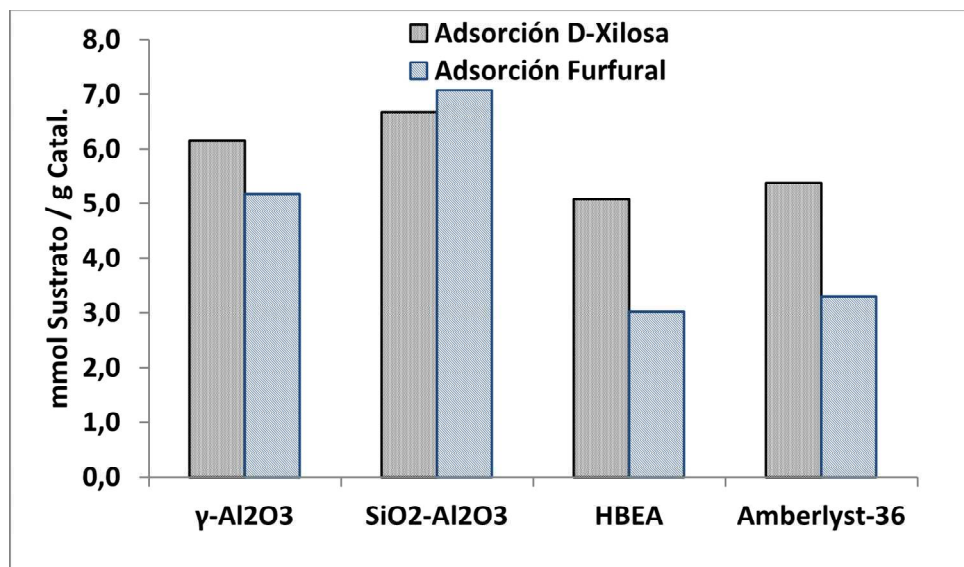


Figura IV- 22. Adsorción de D-xilosa y furfural sobre los catalizadores.

IV-2.4.2. Adsorción de Furfural.

En el caso de la adsorción de furfural si se ve una diferencia importante cuando el sitio ácido es de naturaleza Brønsted y el sólido posee una alta densidad de sitios, como es el caso de la Amberlyst-36 donde la adsorción alcanza un valor de 74%, con HBEA llega a adsorber furfural hasta un 44%, un 57% con γ -Al₂O₃ y hasta un 60% con SiO₂-Al₂O₃, **figura IV-22**. Estos altos valores de furfural sobre la superficie del catalizador pueden resultar en grandes problemas de desactivación por bloqueo de los sitios activos, más en el caso de la resina Amberlyst-36.

En la **figura IV-23** podemos observar las posibles interacciones entre D-xilosa y furfural con cada uno de los sitios ácidos de los catalizadores ensayados. En la parte (a) vemos la posible interacción entre ambos, reactivo y producto sobre la superficie de la γ -Al₂O₃, donde la posiblemente interacción del grupo hidroxilo con el sitio ácido de Lewis se da por el grupo hidroxilo en posición axial en el anillo del azúcar, pero es posible también que ocurran interacciones con los otros grupos hidroxilos en posición

ecuatorial, para poder dilucidar esto se necesitaría una serie de estudios más completos. En el caso del furfural posiblemente se debe dar la interacción por el oxígeno del grupo carbonilo, el cual está en el mismo plano del anillo aromático, ya si la interacción se da de forma paralela o perpendicular a la superficie del catalizador es algo que requerirá evidencias experimentales.

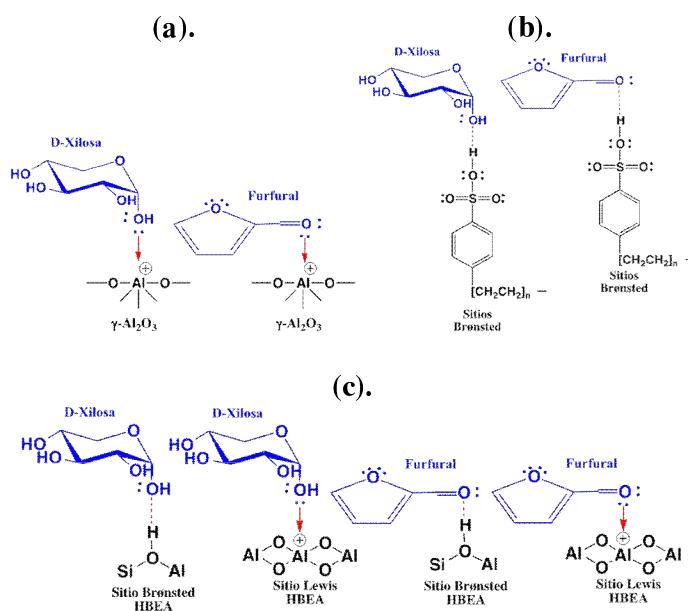


Figura IV- 23. Posible interacción de D-xilosa y furfural con los sitios ácidos (a) Lewis, (b) Brønsted y (c) Brønsted-Lewis.

En la parte (b) vemos la interacción con sitios ácidos de naturaleza Brønsted de la Amberlyst-36 (posible estructura), en la cual se darían la formación de puentes de hidrogeno entre los oxígenos de los grupos hidroxilos en el azúcar y el oxígeno del grupo carbonilo en el furfural. En el caso del azúcar, al igual que antes mostramos la posible interacción del sitio acido con el grupo hidroxilo en posición ecuatorial, pero puede darse también en los que están en la posición ecuatorial. Por último, en la parte

(c) se ve la interacción de entre ambas moléculas con sitios ácidos de naturaleza Brønsted-Lewis presentes en la zeolita HBEA.

IV-3. Resumen.

Los difractogramas de rayos-X obtenidos para las zeolitas HMCM-22 y Sn-BEA sintetizadas en laboratorio fueron coincidentes con los informados en literatura, indicando la síntesis exitosa de estos materiales.

Las propiedades físicas de todos los catalizadores se determinaron realizando isotermas de adsorción-desorción de N₂. Específicamente, por el método de BET se calculó el área superficial y mediante el método *t*-plot y de Dubinin- Radushkevich, se determinó el volumen de microporos y el área superficial correspondiente a dichos microporos.

La densidad, fuerza y naturaleza de los sitios ácidos superficiales de las muestras se determinaron por desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃) y por espectroscopia IR empleando piridina como molécula sonda. La mayor densidad de sitios ácidos se determinó en la zeolita HBEA seguida por HMCM-22, SiO₂-Al₂O₃, γ -Al₂O₃ y en última instancia Sn-BEA. Las muestras Sn-BEA y γ -Al₂O₃ exhibieron esencialmente acidez Lewis (L) mientras que la Amberlyst-36 sólo posee sitios Brønsted (B). La relación B/L fue 2,8 en HMCM-22, 1,2 en HBEA, y 0,5 en SiO₂-Al₂O₃.

Los valores de acidez determinados para todos los catalizadores por titulación con NaOH en medio acuoso fueron mayores que los obtenidos en fase gaseosa por TPD de NH₃, a excepción de la Amberlyst-36. En este último catalizador, es probable que el valor determinado en medio acuoso dependa de la forma de este catalizador. Por ende esta técnica no sería una herramienta que ayudara a entender más el comportamiento de

estos catalizadores en el medio de reacción.

Los ensayos de adsorción de reactivo o producto sobre la superficie de los catalizadores ensayados demostró que la D-xilosa se adsorbe sobre su superficie en el siguiente orden porcentual: SiO₂-Al₂O₃ (52%), γ-Al₂O₃ (45%), Amberlyst-36 (39%) y HBEA (37%). Sin embargo, dependerá de la fortaleza de esta interacción si se presentan bloqueos o envenenamiento de los sitios activos. La adsorción de furfural sobre estos catalizadores mostró el siguiente orden: Amberlyst-36 (74%), SiO₂-Al₂O₃ (60%), γ-Al₂O₃ (57%) y HBEA (44%). De igual forma dependerá de la fortaleza de esta interacción ya que sería preocupante que el producto se perdiera del medio por adsorción en la superficie de catalizador y genere envenenamiento en este. Sin embargo el catalizador más inerte respecto a adsorción de sustrato-reactivo fue la zeolita HBEA.

IV-4. Referencias Bibliográficas.

1. G. Busca, *Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry*. Chemical Reviews, 2007. **107**: p. 5366-5410.
2. M. Leonowicz, J.L., S. Lawton, M. Rubin, *MCM-22: A Molecular Sieve with Two Independent Multidimensional Channel Systems*. Science, 1994. **264**(5167): p. 1910-1913.
3. G. Kennedy, S.L., M. Rubin, *²⁹Si MAS NMR Studies of a High Silica Form of the Novel Molecular Sieve: MCM-22*. Journal American Chemical Society, 1994. **116**(24): p. 11000-11003.
4. E. Barea, *Ácidos Silícicos como Catalizadores y Fuente de Silicio/Metal para Zeolitas.*, in *Departamento de Química* 2005, Universidad Politécnica de Valencia: Valencia. p. 232.

5. S. Lawton, M.L., R. Partridge, P. Chu, M. Rubin, *Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998. **23**(1-2): p. 109-117.
6. A. Santos, J.F., H. Pastore, *Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999. **32**(1-2): p. 131-145.
7. M. Sad, C.P., C. Apesteguía, *Selective synthesis of p-cresol by methylation of phenol*. *Applied Catalysis A: General*, 2008. **342**(1-2): p. 40-48.
8. P. Chu, M.R., *Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, its Synthesis and Use*, M.O. Corp., Editor 1990: United States.
9. A. Corma, J.M.n.-T., *The Use of MCM-22 as a Cracking Zeolitic Additive for FCC*. *Journal of Catalysis*, 1997. **165**(1): p. 102-120.
10. S. Shetty, B.K., D. Kanhere, A. Goursot, S. Pal, *A Comparative Study of Structural, Acidic and Hydrophilic Properties of Sn-BEA with Ti-BEA Using Periodic Density Functional Theory*. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008. **112**: p. 2573-2579.
11. G. Yang, E.P., E. Hensen, *Structure, Stability, and Lewis Acidity of Mono and Double Ti, Zr, and Sn Framework Substitutions in BEA Zeolites: A Periodic Density Functional Theory Study*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013. **117**: p. 3976-3986.
12. C. Lew, N.R., M. Tsapatsis, *Tin-Containing Zeolite for the Isomerization of Cellulosic Sugars*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012. **153**: p. 55-58.
13. S. Shetty, S.P., D. Kanhere, A. Goursot, *Structural, Electronic, and Bonding Properties of Zeolite Sn-Beta: A Periodic Density Functional Theory Study*. *Chemistry A European Journal*, 2006. **12**: p. 518-523.

14. S. Bare, T.R., *Characterization of Catalysts in Reactive Atmospheres by X-ray Absorption Spectroscopy*, in *Advances in Catalysis* 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 339–465.
15. J. Higgins, R.L., J. Schlenker, A. Rohrman, J. Wood, G. Kerr, W. Rohrbaugh, *The framework topology of zeolite beta*. *Zeolites*, 1988. **8**(6): p. 446-452.
16. X. Zaike, C.Q., C. Bo, Z. Chengfang, *Influence of alkalinity on particle size distribution and crystalline structure in synthesis of zeolite beta*. *Crystal Engineering*, 2001. **4**(4): p. 359-372.
17. R. Wadlinger, G.K., E. Rosinski, *Catalytic composition of a crystalline zeolite*, M.O. Corp, Editor 1994: USA. p. 5.
18. B. Kasprzyk-Hordern, *Chemistry of Alumina, Reactions in Aqueous Solution and its Application in Water Treatment*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004. **110**(1-2): p. 19-48.
19. T. Glazneva, N.K., E. Paukshtis, *Surface Acidity and Basicity of Oxides Catalysts: From Aqueous Suspensions to In Situ Measurements*. *Kinetics and Catalysis*, 2008. **49**: p. 859-867.
20. K. Boodhoo, A.H., *Process Intensification For Green Chemistry*, ed. 32013: John Wiley & Sons. Ltda. 2282.
21. A. Corma, C.C., J. Pérez-Pariente, *Synthesis and Characterization of the MCM-22 Zeolite*. *Zeolites*, 1995. **15**: p. 2-8.
22. A. Corma, U.D., V. Fornés, J. Guil, J. Martínez-Triguero, E. Creighton, *Characterization and Catalytic Activity of MCM-22 and MCM-56 Compared with ITQ-2*. *Journal of Catalysis*, 2000. **191**: p. 218-224.

23. M. Brotas de Carvalho, A.C., *Dealumination of Zeolites: Part V. Influence of the Hydrothermal Treatment of Offretite on its Pore Structure and Acid Properties*. Zeolites, 1994. **14**(3): p. 217-224.
24. D. Meloni, S.L., D. Martin, M. Guisnet, E. Rombi, V. Solinas, *Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites: I. Characterization of the acidity by pyridine adsorption*. Applied Catalysis A, 2001. **215**(1-2): p. 55-66.
25. J. Rigoreau, S.L., N. Gnep, M. Guisnet, *Alkylation of toluene with propene over H-MCM-22 zeolite. Location of the main and secondary reactions*. Journal of Catalysis, 2005. **236**(1): p. 45-54.
26. S. Pergher, A.C., V. Fornés, *Preparation and characterization of MCM-22 zeolite and its layered precursor*. Química Nova, 2003. **26**(6): p. 795-802.
27. G. Juttu, R.L., *Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites*. Microporous and Mesoporous Materials, 2000. **40**(1-3): p. 9-23.
28. M. Rubin, P.C., *Composition of synthetic porous crystalline material, its synthesis and use*, 1990: USA.
29. M. Dubinin, L.V.R., *Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal*. Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sect. USSR, 1947. **55**: p. 331-333.
30. Y. Agámez, L.O., U. Navarro, M. Centeno, J. Odriozola, *Análisis de la Microporosidad de Catalizadores de FCC*. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 2006. **115**(30): p. 271-278.
31. A. Vimont, F.T.-S., J. Lavalley, *Infrared Spectroscopic Study of the Acidobasic Properties of Beta Zeolite*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**: p. 286-291.

32. M. Zaki, M.H., F. Al-Sagheer, L. Pasupulety, *In Situ FTIR Spectra of Pyridine Adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: General Considerations for the Identification of Acid Sites on Surfaces of Finely Divided Metal Oxides*. *Colloids and Surfaces A*, 2001. **190**(3): p. 261-274.
33. J. Lif, I.O., M. Skoglundh, *Sintering of Alumina-Supported Nickel Particles Under Amination Conditions: Support Effects*. *Applied Catalysis A: General*, 2007. **317**(1): p. 62-69.
34. E. Parry, *An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity*. *Journal of Catalysis*, 1963. **2**(5): p. 371-379.
35. R. Weingarten, G.T., W. Conner Jr., G. Huber, *Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Brønsted acid sites*. *Journal of Catalysis*, 2011. **279**: p. 174-182.
36. A. Onda, T.O., K. Yanagisawa, *Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts*. *Green Chemistry*, 2008. **10**: p. 1033-1037.

Capítulo V: Puesta en Marcha de la Reacción.

V-1. Esquema General de la Reacción.

V-2. Descripción del Equipo y Procedimiento Experimental.

V-3. Análisis y Cuantificación de Reactivos y Productos.

V-3.1. Análisis de la Fase Acuosa.

V-3.1.1. Cuantificación de D-Xilosa.

V-3.1.1.1. Análisis de Carbohidratos por Derivatización por Cromatografía Gaseosa.

V-3.1.1.2. Análisis de Carbohidratos por Derivatización por HPLC (Detección por UV-VIS).

✓ *Tipo de Derivatización.*

✓ *Agentes Derivatizantes pre-Columna.*

✓ *Agentes Derivatizantes post-Columna.*

✓ *Selección del método de análisis: Derivatización Elegida para el Análisis de D-Xilosa.*

✓ *Metodología de Derivatización.*

✓ *Optimización de la Derivatización.*

✓ *Determinación del Factor de Respuesta de D-Xilosa Derivatizada.*

V-3.1.1.3. Análisis de Carbohidratos por Detección con Índice de Refracción.

✓ *Identificación de la Señal Correspondiente a la D-Xilosa.*

✓ *Determinación del factor de respuesta de D-Xilosa.*

✓ *Identificación de las Señales Correspondientes a la Xilulosa y Lixosa (Isómeros de la D-Xilosa).*

V-3.1.1.4. Comparación entre los Sistemas Usados en la Detección y Cuantificación de D-Xilosa.

V-3.1.2. Cuantificación de Furfural.

V-3.1.2.1. Análisis por HPLC.

V-3.2. Análisis de la Fase Orgánica.

V-3.2.1. Cuantificación de Furfural.

✓ *Muestra de Cálculos en un Experimento de Reacción de Deshidratación Catalítica de D-Xilosa.*

V-4. Referencias Bibliográficas.

V-1. Esquema General de Reacción.

Como se indicó en el capítulo I, a partir de información bibliográfica se puede plantear un esquema de reacción, **figura V-1**, que resume el proceso global.

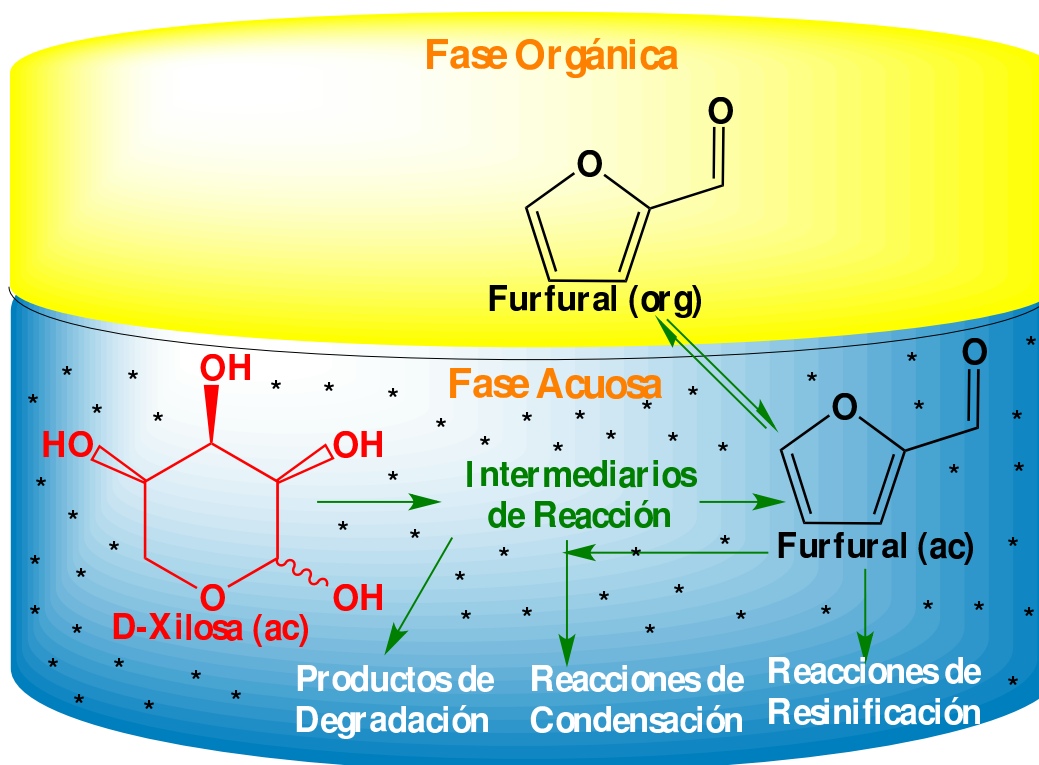


Figura V- 1. Esquema general de reacción de deshidratación de D-xilosa a furfural. en un sistema bifásico.

La D-xilosa (disuelta en agua), pasando por algunos intermediarios de reacción, sufre una triple deshidratación para producir furfural, el cual es extraído con un solvente orgánico. El objetivo del empleo de sistemas bifásicos (Agua:Solvente Orgánico), es disminuir la pérdida de furfural en el medio reaccionante por reacciones paralelas de resinificación o condensación.

V-2. Descripción del Equipo y Procedimiento Experimental.

El equipo usado para la reacción de deshidratación catalítica de D-Xilosa, con sólidos ácidos, se ilustra en el esquema de la **figuras V-2, V-3 y V-4**.

Equipo de Deshidratación de Xilosa.

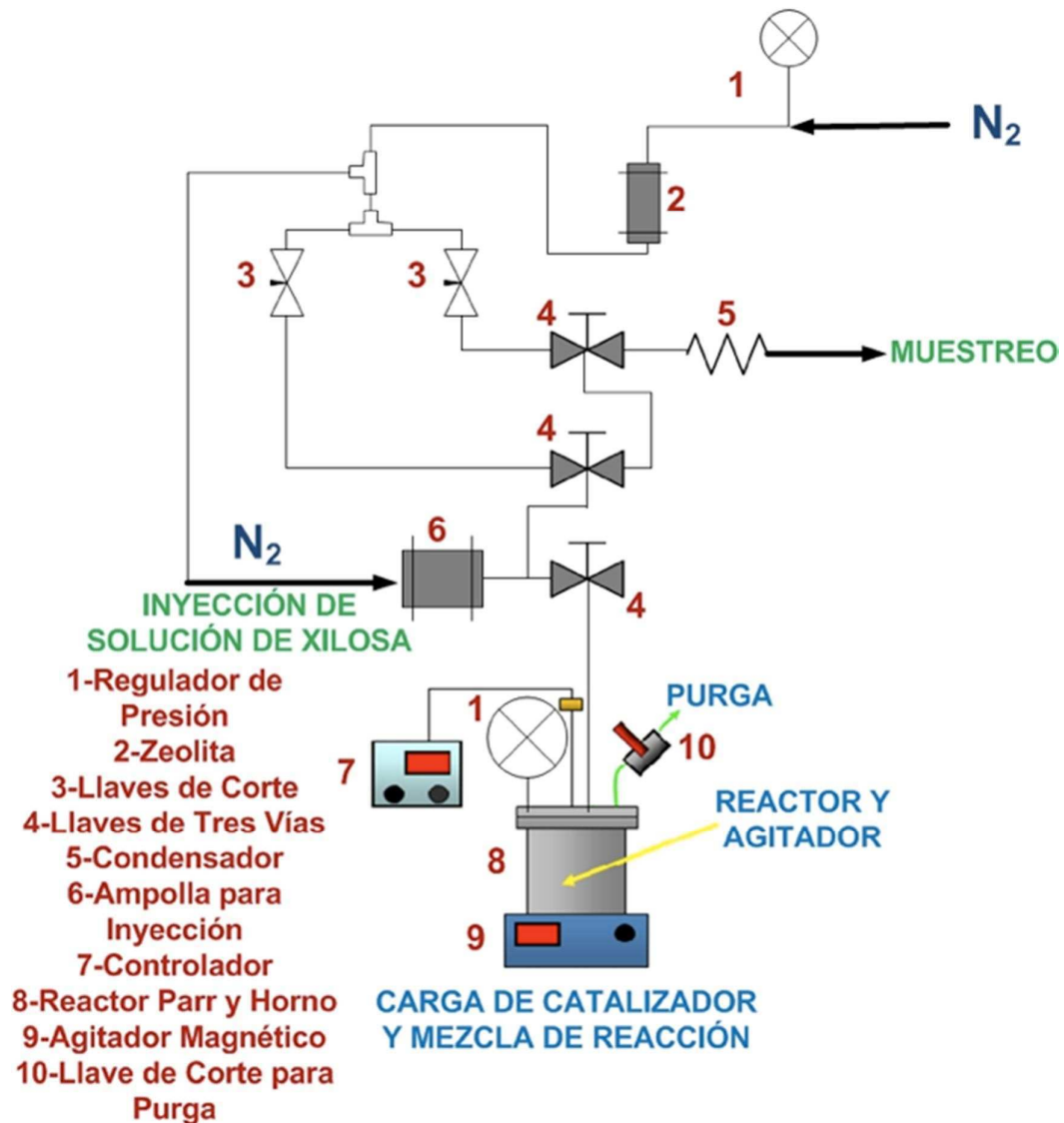


Figura V- 2. Diagrama general del equipo de reacción.

El sistema está compuesto de un reactor de acero inoxidable para trabajar a alta presión (tipo Parr), revestido en teflón, de 77,6 mL de volumen y agitado mediante un agitador magnético (9). El reactor cuenta con un manómetro, una llave de purga (10),

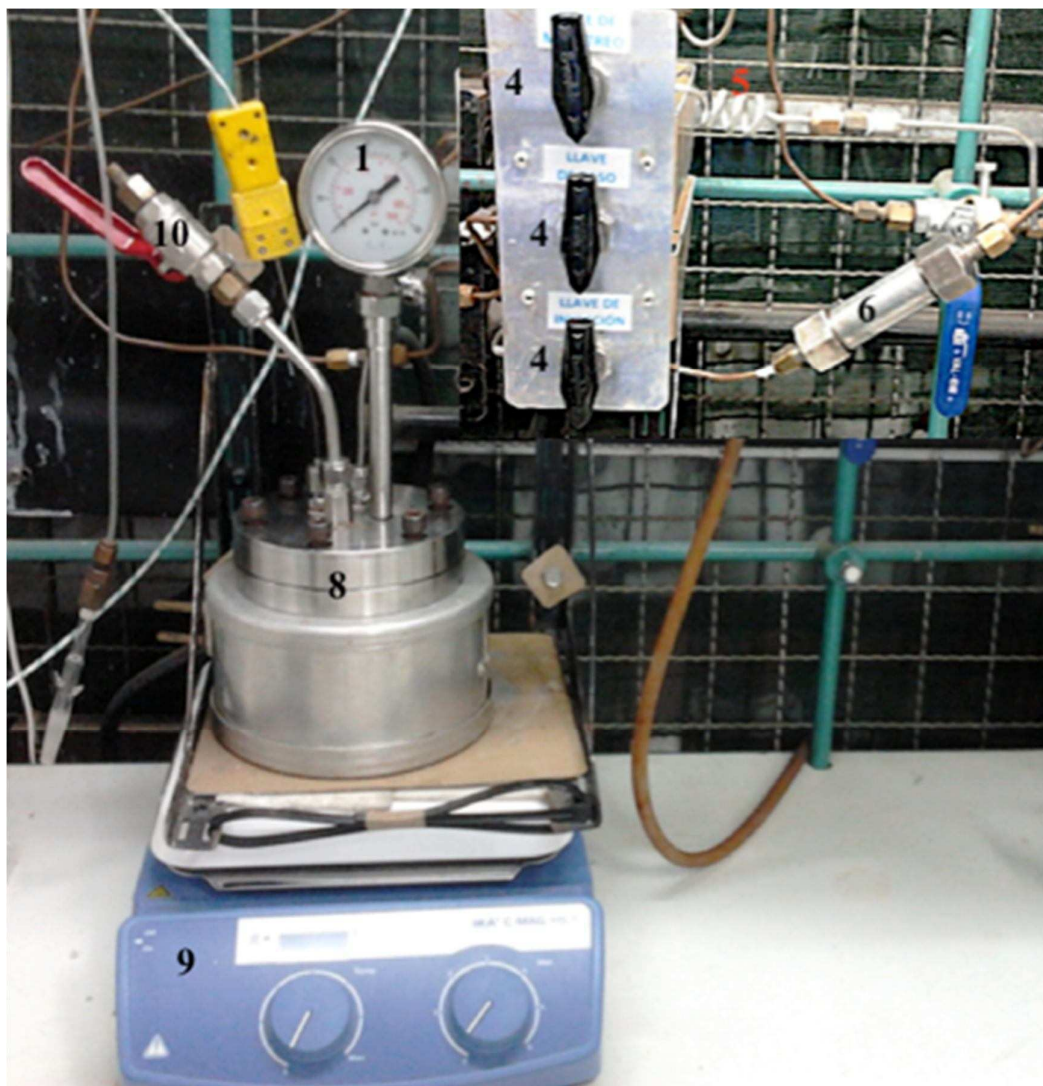


Figura V- 3. Equipo de ensayo de actividad catalítica de la reacción de estudio

una conexión con la llave de tres vías (4) que permite tanto la toma de muestra, como la inyección de líquidos y/o gases al sistema. La calefacción se realiza mediante un horno (8) y es controlada utilizando un controlador Novus utilizando una termocupla tipo K.



Figura V- 4. Llaves de tres vías para inyección, de paso y de muestreo (Izq.), vaso de teflón en el interior del reactor tipo parr (Der.).

En un experimento típico, se coloca dentro del vaso de teflón 1g de catalizador pretratado, junto con 25 mL de tolueno (Sigma-Aldrich, 99,8%) y 15 mL de agua destilada. Se cierra el reactor y se purga con N_2 para sacar el aire que pudo quedar en el interior del sistema dando una presión positiva de N_2 y abriendo la llave de purga (10); luego se cierra esta llave y se repite la operación. Finalmente el reactor se deja con 2 bar de presión de N_2 . El reactor es calentado con agitación constante (500 rpm). Cuando el sistema alcanza la temperatura de reacción, se carga la ampolla (6) con una solución de 1,5 g de D-xilosa (Merck, para fines bioquímicos $\geq 99\%$) en 5 mL de agua destilada y se inyecta al reactor a través de la llave (5) utilizando una sobrepresión en la línea; luego se inyectan otros 5 mL de agua destilada para lavar la línea de inyección, así el sistema de solventes constará de 25 mL de tolueno y 25 mL de agua destilada. El momento en el que se inyecta la solución de D-xilosa y el agua destilada se considera el tiempo cero. Las toma de muestras de cada fase (0,5 mL de fase acuosa y 0,5 mL de fase orgánica) se realizan a los 30, 60, 120, 180, 240 y 300 minutos y en algunos casos más tiempo de reacción.

Al extraer las muestras del reactor se obtiene una emulsión formada por las fases acuosa y orgánica, que deben separarse con el uso de una centrifuga para tubos eppendorf. El excedente de los 0,5 mL de fase acuosa y 0,5 mL de fase orgánica, se reinyecta al sistema por medio de la ampolla de acero inoxidable en la valvula de inyección.

V-3. Análisis y Cuantificación de Reactivos y Productos.

V-3.1. Análisis de la Fase Acuosa.

Las muestras de la solución acuosa extraídas del reactor contienen xilosa sin reaccionar, furfural y otros productos de reacción que deben ser identificados y cuantificados. Se estudiaron diferentes metodologías posibles para el análisis de los mismos que se detallan en los siguientes ítems.

V-3.1.1. Cuantificación de D-Xilosa.

V-3.1.1.1. Derivatización de Carbohidratos y Análisis por Cromatografía Gaseosa.

Antes de abordar las metodologías existentes para el análisis de carbohidratos por cromatografía líquida. veremos que por cromatografía gaseosa también es posible su análisis, aunque éste requiere un proceso de derivatización con reactivos específicos y consideraciones teóricas importantes. En sí, lo que se busca al derivatizar es incrementar la volatilidad del carbohidrato de interés y que el derivado obtenido sea estable. Hay dos especies de carbohidratos derivados para ser analizados por cromatografía de gases. Una de estas especies son los derivados de trimetilsilil éter, los cuáles son formados por

carbohidratos con hexametildisilano (HMDS), trimetilclorosilano (TMCS), trimetilsilil (TMS), entre otros, que no son preparados en medio acuoso sino en solventes orgánicos como piridina o dimetilsulfóxido. La otra especie de azúcares derivados son los derivados de acetatos, que incluyen derivados de acetato de aldonitrilo, acetato de o-metiloxima, los cuales son formados en piridina [1, 2]. Los derivados de acetatos de alditol son extremadamente estables y los cromatogramas observados en su análisis son simples. En la reacción de formación, se reduce con borohidruro o borodeuterio de sodio, eliminando así el centro anomérico de la aldosa o cetosa convirtiéndolos en alditoles. La eliminación del centro anomérico clarifica enormemente el cromatograma del alditol, ya que solo se observa un pico. La reducción con borodeuterio de sodio es frecuentemente empleada ya que la asimetría de la molécula es retenida por la marca con deuterio [3, 4].

En el procedimiento de obtención de los derivados acetatos de o-metiloxima, el centro anomérico es destruido por la reacción con o-metilhidroxilamina seguida por la reacción de acetilación. Desafortunadamente en la reacción del aldehído con la o-metiloxima se genera un nuevo centro isomérico, el cual produce dos compuestos por azúcar (el *sin* y el *anti*-isómero), complicando los cromatogramas resultantes de su análisis [5].

Con referencia al procedimiento de derivatización con formación de acetatos de aldonitrilos, las aldosas reaccionan con hidroxilamina generando una oxima la cual es convertida por deshidratación, en un nitrilo. Aunque el centro anomérico es eliminado, un grupo funcional es generado durante la derivatización (el grupo nitrilo), el cual puede adsorberse sobre las columnas cromatográficas y producir picos contaminantes [6-8].

Por otro lado, los derivados de trifluoroacetil y trimetilsilil son usualmente preparados sin la destrucción del centro anomérico; sin embargo se aprecian múltiples picos cromatográficos que se mencionará más adelante. Ambos derivados son inestables en presencia de humedad, así que se descomponen en el almacenamiento [6, 9, 10].

Sin embargo, cabe mencionar que los carbohidratos con grupos aldehídos o cetonas existen en solución acuosa en un equilibrio entre la forma de anillo o cadena. Cuando está en forma de cadena, el grupo aldehído o cetona es accesible, mientras que en la forma de anillo, este grupo hace parte de un anillo de hemiacetal (forma de piranosa (de cinco átomos) o furanosa (de seis átomos)). Se pueden formar dos anómeros (α o β) en la ciclación, **figura V-5** [11], en el cual el nuevo grupo hidroxilo está por encima o por debajo del plano del anillo. Si el centro anomérico (carbono carbonílico que se transforma en un centro quiral tras la ciclación (color azul)) no es destruido, entonces la acilación de la aldosa cíclica fijará la estructura en la forma α , β anomérica produciendo múltiples picos en el análisis por CG; incluso pueden formarse ciertos azúcares que existen en ambas formas (la piranosa y la furanosa), lo cual genera 4 picos cromatográficos adicionales (2 anómeros para la piranosa y otros 2 para el anómero furanosa) en la reacción de acilación. Estos anómeros son resueltos por columnas capilares y resultan cromatogramas complejos con presencia de múltiples picos, lo cual genera confusiones en análisis cuali y cuantitativos [2].

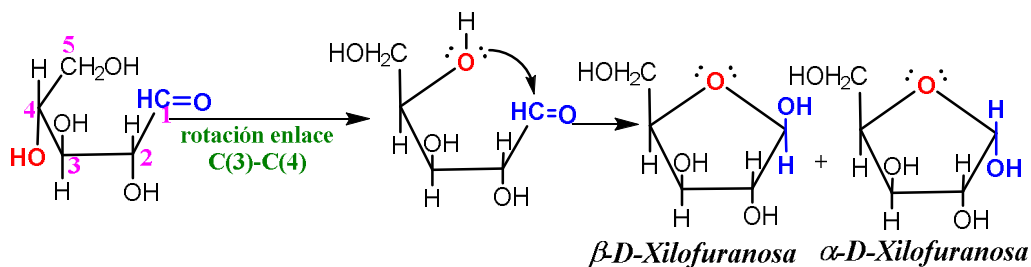


Figura V- 5. Forma cíclica α y β de la D-xilosa en solución.

V-3.1.1.2. Derivatización de Carbohidratos y Análisis por HPLC (Detección por UV-VIS).

El análisis directo de carbohidratos por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y su detección por espectroscopía UV-VIS puede hacerse a bajas longitudes de onda. No obstante, el método resulta poco sensible ya que los carbohidratos tienen baja absorptividad molar (ϵ), que es una medida cuantitativa de la cantidad de luz UV-VIS adsorbida por la muestra [12]; por ejemplo la xilosa a 195 nm tiene un ϵ de 2 [13]. Además los detectores tradicionales de UV-VIS acoplados a los equipos de HPLC trabajan en un rango de 190-700 nm, lo cual ocasiona muchos inconvenientes para analizar directamente los carbohidratos. Esto determina que los carbohidratos deban analizarse indirectamente, con la ayuda de sustancias que actúan como cromóforos o fluoróforos. Los cromóforos son compuestos orgánicos que contienen heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, azufre o halógenos, los cuales poseen electrones no compartidos que se excitan con su exposición a una radiación (por ejemplo a UV-VIS). Los fluoróforos son sustancias que generan fenómenos de fluorescencia; es decir, los átomos y las moléculas del fluoróforo se excitan con la absorción de radiación electromagnética y seguidamente esta especie excitada se relaja hasta el estado fundamental emitiendo su exceso de energía en forma de fotones [13]. Por ende, es posible observar dicha absorción de energía por técnicas espectrofotométricas y así detectar los carbohidratos.

✓ *Tipos de Derivatización.*

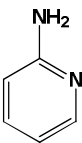
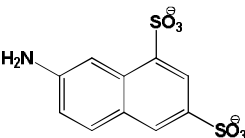
La derivatización de carbohidratos con moléculas de compuestos cromóforos se puede realizar por varios métodos, aprovechando la gama de reacciones a las que pueden ser sometidos los carbohidratos. Se pueden utilizar, por ejemplo, las **derivatizaciones pre- ó post-columna**. Las derivatizaciones pre-columna son factibles

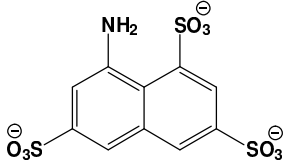
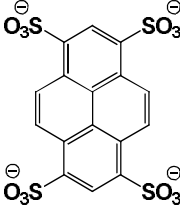
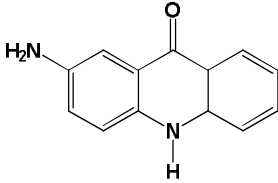
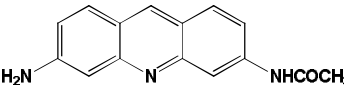
de llevar a cabo por reacciones de aminación reductiva, por reacciones en el grupo carbonilo o por derivatizaciones en el grupo hidroxilo [14]. Las derivatizaciones post-columna requieren que la reacción de derivatización se realice después de la separación, es decir antes de la detección. Esto implica adicionar un reactor que permita que dicha reacción de derivatización ocurra a las condiciones necesarias (temperatura, pH, tiempo de reacción, etc), antes de que el efluente de la columna cromatográfica pase al detector, lo que generaría además una posterior separación o purificación de los carbohidratos derivatizados antes de ser analizados [15, 16].

✓ *Agentes Derivatizantes pre-Columna.*

Algunos de los agentes empleados en la derivatización pre-columna se pueden ver en las **tablas V-1** y **V-2**.

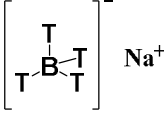
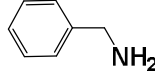
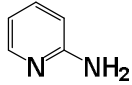
Tabla V- 1. Derivatización pre-columna de carbohidratos. Características de algunos de los agentes derivatizante más ampliamente usados en aminación reductiva, (λ_{exc} : longitud de onda de máxima excitación, λ_{me} : longitud de onda de máxima emisión).

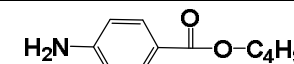
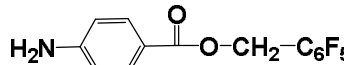
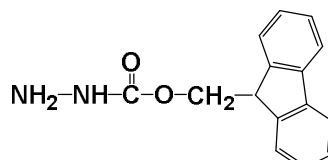
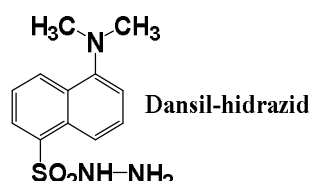
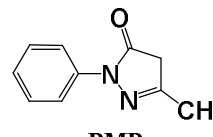
<i>Agente Derivatizante</i>	<i>Estructura Agente Derivatizante</i>	<i>Detección Fotométrica y Fluorométrica.</i>
2-Aminopiridina		UV: 240nm λ_{me} : 375nm
Acido 7-aminonaftaleno-1,3-disulfónico		UV: 247nm λ_{exc} : 315nm, λ_{me} : 375nm

Acido 8-aminonaftaleno-1,3,6-trisulfonico		UV: 220, 370 y 360nm λ_{exc} : 360nm, λ_{me} : 515nm
1-aminopireno-3,6,8-trisulfonato		λ_{exc} : 455nm, λ_{me} : 512nm
2-aminoacridona		UV: 250, 276 y 421nm λ_{exc} : 428nm, λ_{me} : 525nm
3-acetamido-6-aminoacridina		UV: 272, 377 y 432nm λ_{exc} : 382 o 445nm, λ_{me} : 520nm

Algunos de los agentes derivatizantes empleados para derivatización pre-columna del **grupo carbonilo** se muestran a continuación:

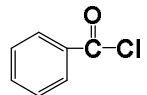
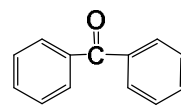
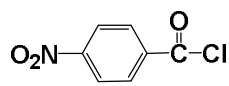
Tabla V- 2. Derivatización pre-columna de carbohidratos. Características de algunos de los agentes usados en derivatización del grupo carbonilo

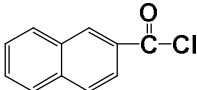
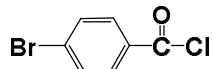
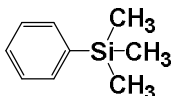
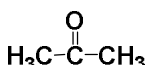
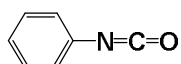
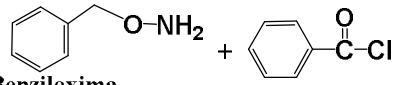
<i>Agente derivatizante</i>	<i>Estructura de Agente derivatizante</i>	<i>Referencia</i>
NaBT₄ Reducción con marcación isotópica		[17]
R-NH₂ Aminación	 Benzilamina	[18, 19]
	 2-aminopiridina	[20]

		[21]
	4-aminobenzoato de Butilo	
		[22]
	2-bencil-4-(difluoroamino)-3,5,6-trifluorobenzoato	
	(1) NH ₂ -OH, (2) Ac ₂ O	
	Hidroxilamina y Anhídrido acético	[23]
		[24]
	9-Fluorenilmetoxicarbonil hidrazina	
R-NH-NH₂		[25, 26]
Formación de Hidrazonas	Dansil-hidrazida	
1-Fenil-3-metil-2-pirazol-5-ona (PMP)		[27, 28]
Formación de pirazolona derivados	PMP	

Agentes derivatizantes empleados en derivatización pre-columna de los **grupos hidroxilo** presentes en los carbohidratos.

Tabla V- 3. Derivatización por pre-columna de carbohidratos. Características de algunos de los agentes usados en derivatización del grupo hidroxilo para

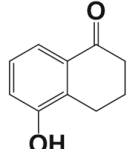
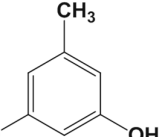
<i>Agente derivatizante</i>	<i>Estructura de Agente derivatizante</i>	<i>Referencia</i>
		[29-31]
	Cloruro de Benziloilo	
Por reacciones de acilación		[32]
	Anhídrido Benzoico	
		[33]
	Cloruro de 4-nitrobenzoilo	

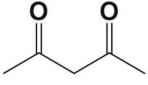
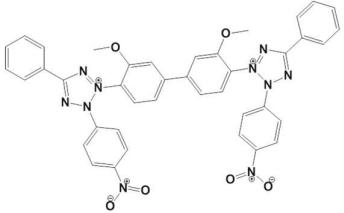
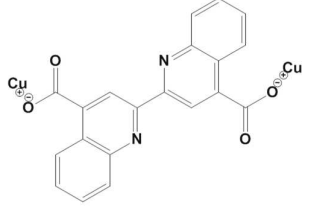
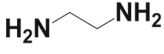
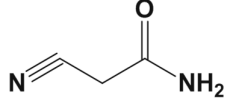
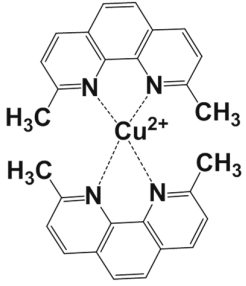
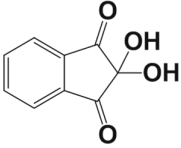
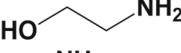
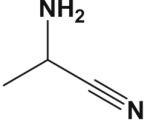
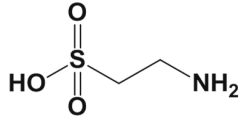
		[34, 35]
	Cloruro de 2-Naftoilo	
		[34]
	p-Bromobenzoilo	
		[36]
	Cloruro de fenildimetilsilano	
Por modificación del grupo hidroxilo		[37]
	Anhidrido Acético	
		[38]
	Fenil isocianato	
		[39, 40]
	Benziloxima + Cloruro de Benzoilo	

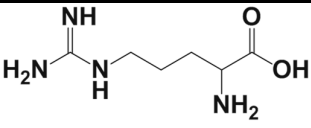
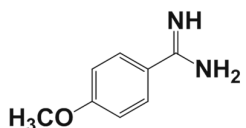
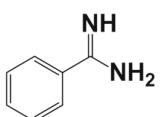
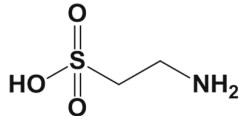
✓ *Agentes Derivatizantes post-Columna.*

Por último, en la derivatización post-columna, la siguiente tabla muestra algunos de los tipos de agentes derivatizantes, los tipos de analitos que son posibles analizar y las condiciones de detección.

Tabla V- 4. Agentes derivatizantes más usados en derivatización post-columna. **Neu** (carbohidrato neutro), **NRed** (carbohidratos no reductores), **Red** (carbohidratos reductores), **HexN** (hexosamina), **HexNAc** (N-acetilhexosamina), **HexNol** (hexosaminitol), **FL** (Fluorescencia (longitud de onda de excitación/longitud de onda de emisión)).

Agente Derivatizante	Estructura Agente Derivatizante	Tipo de carbohidrato	Detección
5-hidroxi-1-tetralona/H₂SO₄		Neu	Fluorescencia
Corrosivo			
Orcinol/H₂SO₄		Neu	420nm

	$\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$	-	Todos los carbohidrato	525nm
	pentano-2,4-diona/ $\text{HIO}_4\text{-NH}_3$		NRed	FL (420nm/480nm)
	Azul de tetrazolio		Neu	520 o 560nm
	2,2'-bicinconinato de Cu (II)		Red	560nm
	Etilenediamina		Neu	FL (320nm/460nm)
	Sal de Cerio (IV)	-	Red	FL (260nm/350nm)
No corrosivos	2-cianoacetamida		Red	FL (331nm/383nm)
	Neocuproina de Cu (II)		Red	460nm
	Ninhidrina		HexN, hexNol	570nm
	Etanolamina/ H_3BO_3		Neu	FL (357nm/436nm)
	2-aminopropionitrilo/ H_3BO_3		Neu, HexN, HexNAc	FL (335nm/428nm)
	Taurina/ H_3BO_3		Neu, HexN, HexNAc	FL (368nm/446nm)

Arginina		Neu, HexN	FL (320nm/430nm)
4-metoxibenzamidina		Red	FL (310nm/470nm)
Benzamidina		Red	FL (365nm/470nm)
Taurina/HIO ₄		NRed	FL (340nm/434nm)

✓ *Selección del Método de Análisis: Derivatización elegida para el Análisis de D-Xilosa.*

La cuantificación de D-xilosa se realizó por medio de una derivatización pre-columna, con el empleo de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona (PMP) como agente derivatizante. Se eligió este agente derivatizante teniendo en cuenta que es selectivo para el análisis de todos los carbohidratos reductores, como es el caso de la D-xilosa. Sin embargo, las cetosas (como la xilulosa, un isómero de la xilosa, el cual es generado por ácidos de naturaleza Lewis en la deshidratación de xilosa), son menos reactivas al PMP dando como resultado derivatizaciones incompletas [41]. La reacción de la D-xilosa con el PMP produce un complejo xilosa-(PMP)₂ (2 moles de PMP por una de xilosa), que absorbe fuertemente a una longitud de onda analítica de 245 nm [27, 28]. Este método se basa en una reacción de aminación reductiva y la formación de una hidrazona, como se muestra a continuación [14, 41]:

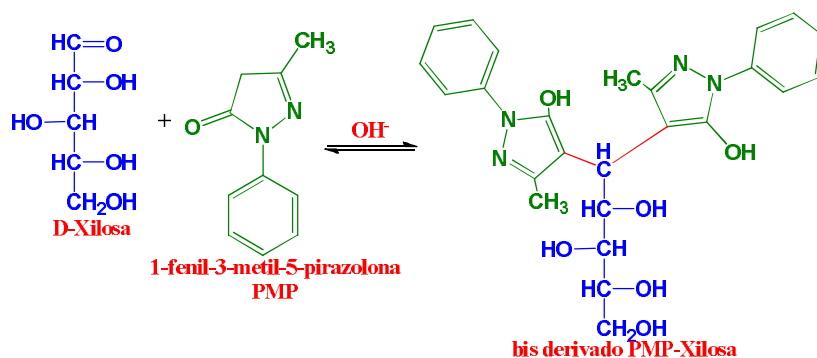


Figura V- 6. Reacción de derivatización de D-xilosa con PMP.

Si la cantidad de agente derivatizante es insuficiente, la reacción de la **figura V-6** forma el mono-derivado xilosa(PMP), el cual con una cantidad adicional de PMP produce el bi-derivado xilosa-(PMP)₂, donde las dos moléculas de PMP se hallan unidas químicamente a la xilosa por el carbono carbonílico [41]. Cabe mencionar que en la práctica normalmente no se forma el mono-derivado debido a que se trabaja con cantidades en exceso del agente derivatizante. En nuestro caso, esto fue corroborado experimentalmente, ya que en los cromatogramas no se apreció una señal adicional a la del PMP presente en exceso y a la del bi-derivado, **figura V-8**.

✓ *Metodología de Derivatización.*

Para cuantificar por derivatización la D-xilosa presente en la fase acuosa, una muestra de esta solución se diluye con un factor de 1 en 50 con agua destilada y se filtra utilizando una membrana de 0.20 μm de tamaño de poro. Una alícuota de 1mL se coloca en un tubo de ensayo con tapa rosca con 1mL de una solución de PMP (Sigma-Aldrich, 99%) de 0,5M en metanol (Sigma-Aldrich, 99,8%), 360 μL de una solución de NaOH (Carlo Erba, 99%) de una concentración de 0,833M. La mezcla es agitada y mantenida a 70 °C en un baño termostático, **figura V-7**, por 2 h, con agitación manual cada 15 minutos. Luego de las dos horas de incubación se enfría a temperatura ambiente y el exceso de agente derivatizante es extraído con dibutil éter (Sigma-Aldrich, 99,3%).

La solución resultante se filtra a través de una membrana de 0,20 μm y se inyecta en el HPLC para su análisis [42].



Figura V- 7. Baño termostatzado donde se lleva a cabo el proceso de derivatización de D-xilosa con PMP.

El análisis de las muestras de reacción derivatizadas se realizó con un equipo UFLC Shimadzu (Ultra Fast Liquid Chromatograph) Prominence UFLC/UFLCXR, equipado con un sistema de detección UV-VIS. Para la separación y cuantificación de bis-derivados de la xilosa se empleó una columna C-18 VP-ODS 150 x 4,6 mm, 4,6 μm de tamaño de partícula y 12 nm de tamaño de poro; la fase móvil fue Buffer:Acetonitrilo (ACN) (80:20) (buffer de K_2HPO_4 0,1M ajustando el pH a 7 con H_3PO_4 al 85%) y se trabajó en modo isocrático. El flujo fue de 1,0 mL/min, la temperatura de la columna fue la ambiental, la detección se realizó a $\lambda_{\text{analítica}}$ de 245 nm, el volumen de inyección de 20 μL y el tiempo de análisis de 50 min.

Para la identificación de las señales obtenidas en los cromatogramas, se analizaron dos muestras: un blanco de derivatización (muestra derivatizada sin carbohidrato presente) y una solución de D-xilosa 0,02 M. Luego de derivatizar ambas muestras, se obtuvieron los cromatogramas que se reúnen en la **figura V-8**).

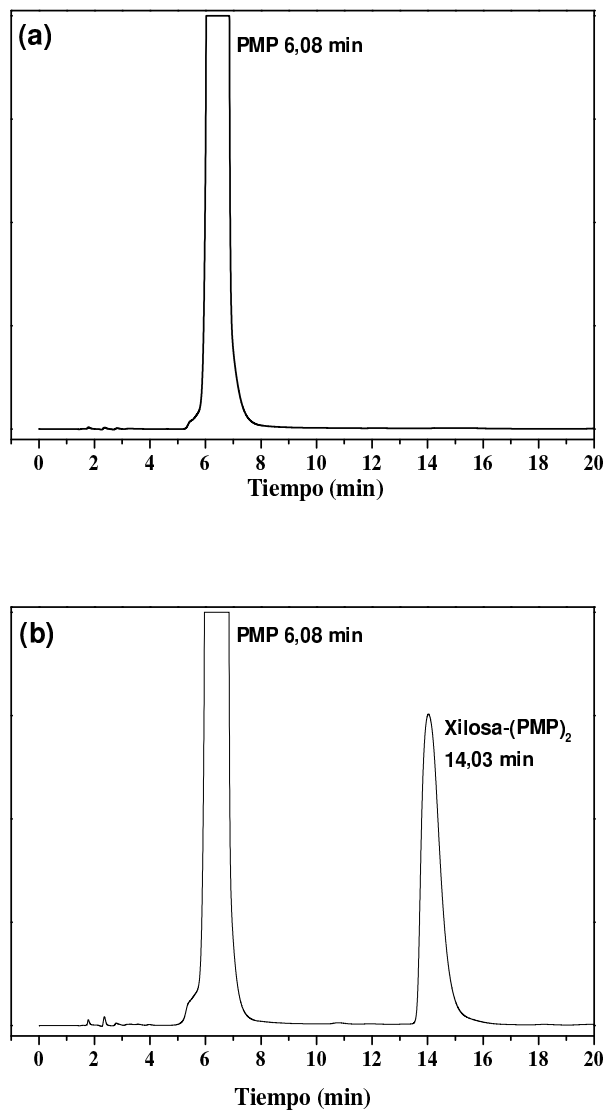


Figura V- 8. (a) Cromatograma de análisis por HPLC del blanco, (b) solución de D-xilosa 0,02M; derivatización con PMP, detección por UV-VIS a 245 nm.

En la **figura V-8 (a)** se aprecia una amplia señal a 7 minutos, la cual corresponde al agente derivatizante libre presente en las mezclas (ya que el derivatizante se adiciona en exceso es natural que aparezca su señal correspondiente en el cromatograma aún después de su extracción con dibutil éter); esta señal resulta similar a la reportada en la literatura cuando se emplea PMP para el análisis de monosacáridos [41, 42]. En el cromatograma de la solución de xilosa derivatizada, **figura V-8 (b)**, se aprecia una señal bien definida a 14 minutos de tiempo de retención, correspondiente a la xilosa derivatizada xilosa-(PMP)₂.

✓ *Optimización de la Derivatización.*

El proceso de derivatización fue optimizado para encontrar las condiciones idóneas en las cuales se logra producir y cuantificar la mayor cantidad del bi-derivado xilosa-(PMP)₂. Para tal fin se modificaron distintas variables del proceso, tales como la relación agente derivatizante-carbohidrato, base (catalizador de la reacción)-carbohidrato, temperatura de derivatización y el tiempo de incubación. Las muestras fueron analizadas por cromatografía líquida y detección por UV-VIS como se menciona anteriormente. Los resultados se muestran en la **figura V-9** como el área del complejo de xilosa-(PMP)₂ detectado en función de las variables optimizadas: temperatura de reacción, relación agente derivatizante/xilosa, NaOH/xilosa y tiempo de reacción.

Las condiciones seleccionadas para la derivatización obtenidas después del proceso de optimización fueron: relación PMP/Xilosa de 100, NaOH/Xilosa de 60, temperatura de 70°C y tiempo de incubación de 2 horas, condiciones que producen la mayor área del complejo de xilosa derivatizada como se logra ver en la **figura V-9**.

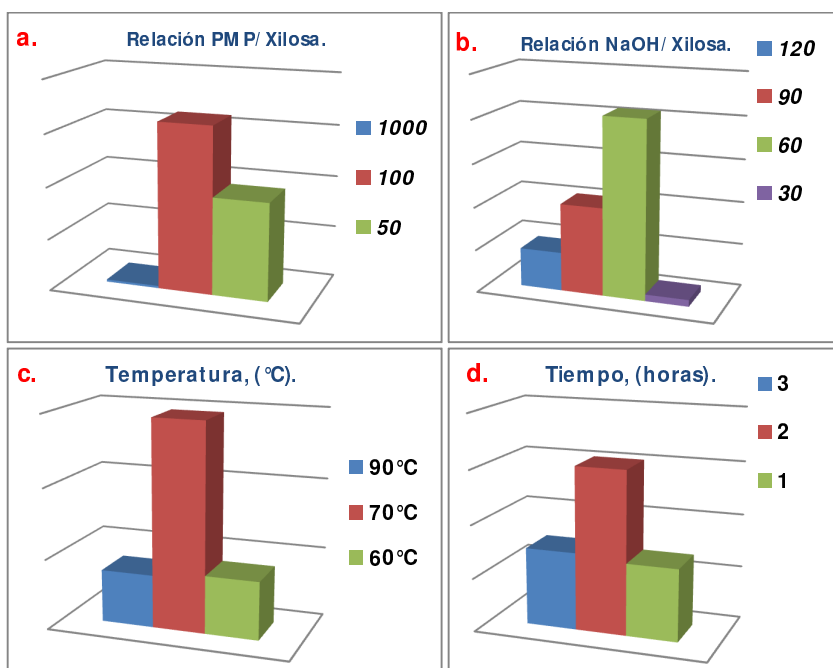


Figura V- 9. Relación de áreas (señal a 14 min) en función de: **(a)** variación en relación PMP/Xilosa, **(b)** relación NaOH/Xilosa, **(c)** Temperatura de incubación, **(d)** Tiempo de incubación.

✓ *Determinación del Factor de Respuesta de D-Xilosa Derivatizada.*

Se determinó el intervalo de concentraciones en el cual existe una respuesta lineal entre área y concentración de xilosa-(PMP)₂. Se utilizó la derivatización en las condiciones seleccionadas en el punto anterior de las soluciones de xilosa de concentración conocida (5 niveles de concentraciones) y posterior análisis por HPLC-UV-VIS (columna C-18 VP-ODS, fase móvil Buffer:Acetonitrilo (80:20) (buffer de K₂HPO₄ 0,1M ajustando el pH a 7 con H₃PO₄ al 85%), flujo de 1,0mL/min, temperatura de columna ambiente, detección a $\lambda_{analítica}$ de 245nm, volumen de inyección de 20 μ L).

En la **Figura V-10** se grafica la curva de calibración obtenida. A partir de estos datos se determinaron los límites de detección y cuantificación de la xilosa derivatizada mediante el método de mínimos cuadrados (**Limite de Detección:** 7,41mM y **Limite de Cuantificación:** 24,7mM). El límite de detección indica la concentración mínima en la

cual el analito es detectado y el límite de cuantificación es la mínima concentración cuantificable del analito, según el método analítico establecido.

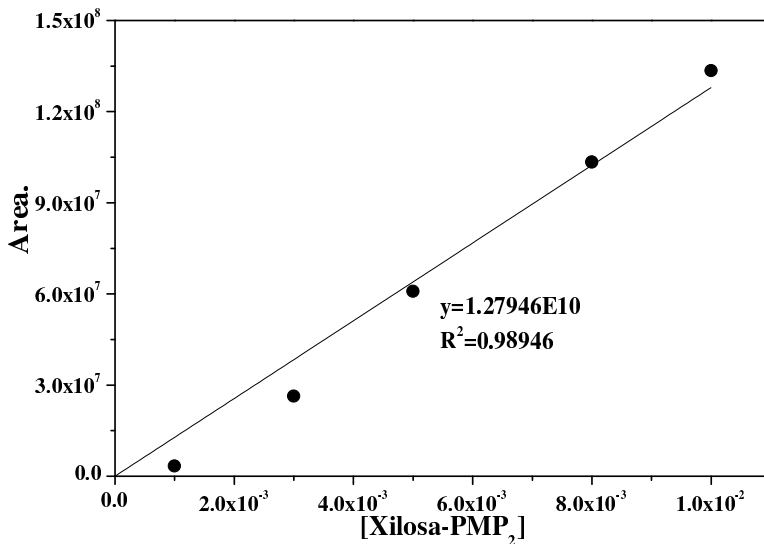


Figura V- 10. Curva de calibración de Xilosa-(PMP)₂.

V-3.1.1.3. Análisis de Carbohidratos por Detección con Índice de Refracción.

El fundamento de este sistema de detección se basa en el fenómeno por el cual la trayectoria de la luz es desviada al pasar de un medio a otro y la magnitud de esta desviación depende de los índices de refracción según la ley de Snell:

$$n_1 \text{sen} \theta_1 = n_2 \text{sen} \theta_2$$

donde n_1 y n_2 son los índices de refracción de cada medio y θ_1 y θ_2 son los ángulos del haz incidente y del haz refractado respectivamente, **figura V-11.**

El índice de refracción de un compuesto es función de su densidad molecular. Es decir, una variación en la densidad se traduce en un cambio en el índice de

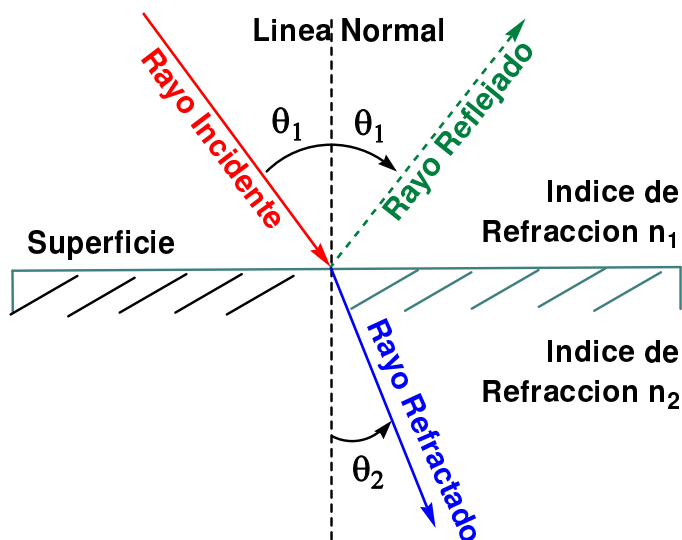


Figura V- 11. Refracción de la luz, ley de Snell.

refracción, por lo que un refractómetro es sensible a los cambios de concentración de la muestra o del eluyente.

La detección y cuantificación de carbohidratos con un sistema de índice de refracción se hace directamente sin necesidad de procedimientos adicionales, es decir, no es necesaria una derivatización. Este sistema de detección presenta algunas desventajas frente a la detección por UV-VIS: **a)** problemas de detección cuando se trata de mezclas complejas que no difieran en gran medida en su índice de refracción, **b)** necesidad de trabajar con fases móviles definidas (modo isocrático), que es un método que tiene menor resolución cromatográfica comparado con el que emplea gradientes de fase móvil, **c)** el detector debe ser reequilibrado cada vez que hay un pequeño cambio en el sistema para estabilizar la línea base.

Sin embargo, a pesar de estos aspectos negativos, es posible en nuestro caso utilizar este sistema de detección para analizar reactivos y productos fácilmente, dado que nuestro sistema reaccionante no es tan complejo.

✓ *Identificación de la Señal Correspondiente a D-Xilosa.*

El equipo empleado y las condiciones cromatográficas usadas fueron: UFLC Shimadzu (Ultra Fast Liquid Chromatograph) Prominence UFLC/UFLCXR, equipado con un sistema de detección UV-VIS e Índice de Refracción. Para el análisis se empleó una columna de intercambio catiónico Aminex® Biorad HPX-87H de 300 x 7,8mm, la fase móvil de H₂SO₄ 0,01M y se trabajó a modo isocrático, el flujo fue de 0,6mL/min, la temperatura de la columna de 65°C, el volumen de inyección de 20µL y el tiempo de análisis fue de 55min.

Al analizar los cromatogramas que surgen al inyectar la fase móvil (blanco) y una solución de un patrón de D-xilosa, **figura V-12**, no se aprecia ninguna señal en la inyección del blanco, como es de esperarse, y una señal bien definida a 9,3 minutos de elución que corresponde a la xilosa.

✓ *Determinación del Factor de Respuesta de D-Xilosa.*

Para determinar el factor de respuesta de la xilosa, se analizaron soluciones de distinta concentración y se construyó la curva de calibración de soluciones de D-xilosa con detección por índice de refracción, **figura V-13**. Esta curva de calibración muestra una gran linealidad en el intervalo de concentraciones de trabajo, mayor que con el método de derivatización. Adicionalmente se determinaron los límites de detección y cuantificación, esto con el uso del método de mínimos cuadrados (Limite de Detección: 25,8mM y Límite de Cuantificación: 85,9mM).

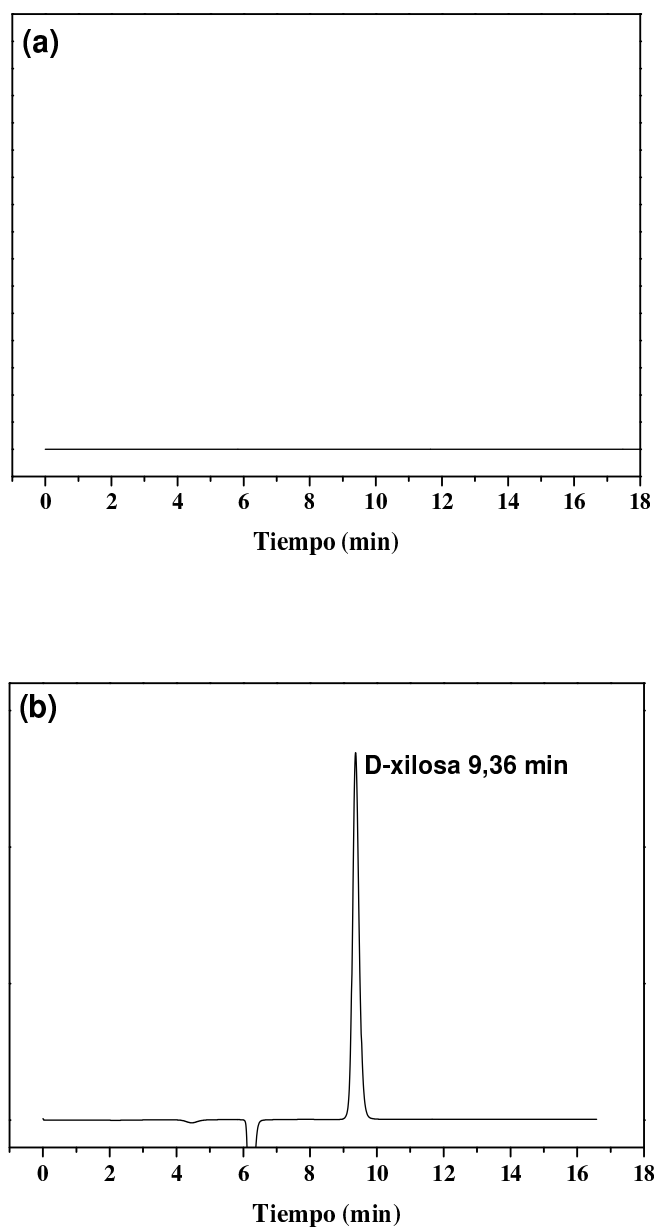


Figura V- 12. Cromatograma de análisis por HPLC con detección por índice de refracción del (a) Blanco (sin D-xilosa), (b) solución de Xilosa al 0,04 M.

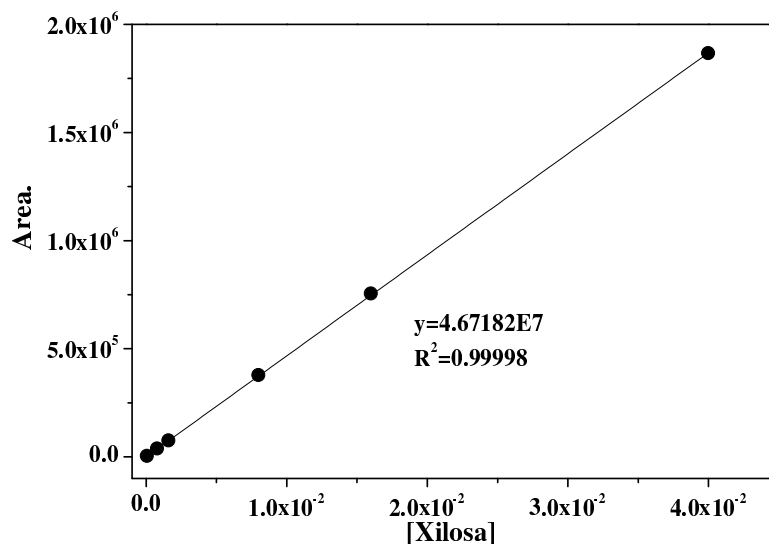


Figura V- 13. Curva de calibración para la cuantificación de D-xilosa con detección por índice de refracción.

✓ *Identificación de las señales correspondientes a la Xilulosa y Lixosa (Isómeros de la D-Xilosa).*

El cromatograma de una muestra obtenida durante la reacción de deshidratación de D-xilosa con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 140°C en un sistema de solventes de tolueno-agua (50:50), mostró la aparición de dos señales contiguas a la señal correspondiente a la xilosa. De acuerdo con la literatura [43], estas señales corresponden a xilulosa y lixosa, las cuales son isómeros de la xilosa. La reacción de isomerización es eficientemente catalizada por sólidos que contienen sitios ácidos de Lewis, tales como la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [44-46].

Debido a la imposibilidad de conseguir un patrón de lixosa y al elevado costo del patrón de xilulosa, para cuantificar estos isómeros se optó por emplear la curva de calibración construida para la xilosa. En el cromatograma de la **figura V-14**, se ven tres señales a 9,3, 9,8 y 10,3 minutos, que como se mencionó antes corresponden a xilosa, xilulosa y lixosa respectivamente.

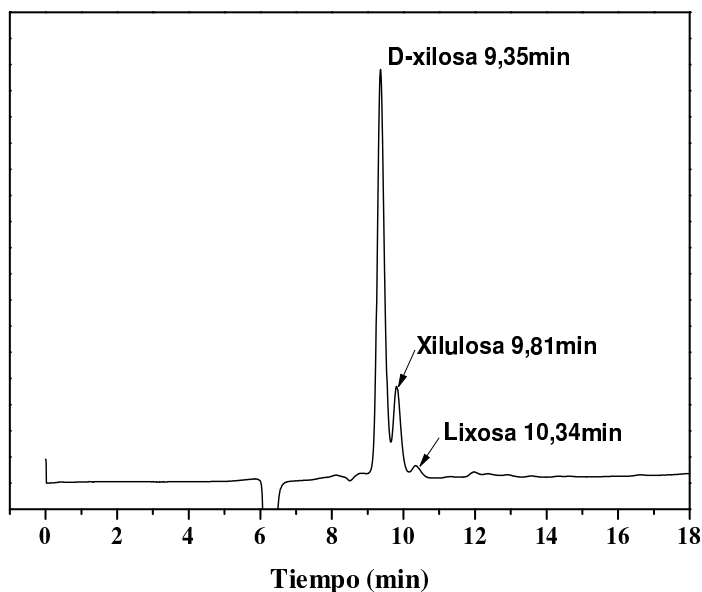


Figura V- 14. Cromatograma de una muestra obtenida en la reacción de deshidratación de xilosa sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a T: 140°C y (50:50) tolueno-agua, a 60 min de reacción, detectada por índice de refracción.

V-3.1.1.4. Comparación entre los Sistemas Usados en la Detección y Cuantificación de D-Xilosa.

Para comparar los métodos empleados para cuantificar D-xilosa, se llevó a cabo una reacción de deshidratación de D-xilosa a 140°C , empleando como catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y un sistema bifásico de solventes tolueno-agua (50:50). La conversión de xilosa se calculó como:

$$\% X_{Xilosa} = \frac{n_{Xilosa}^0 - n_{Xilosa}}{n_{Xilosa}^0} * 100\%,$$

donde n_{Xilosa}^0 son los moles iniciales de xilosa y n_{Xilosa} los moles de xilosa a tiempo t . El cálculo de la concentración de D-xilosa se hace por interpolación de las curvas de calibración como resultado del análisis por HPLC (con derivatización y por detección directa con DIR), **figuras V-10 y 14** respectivamente.

Las curvas de X_{xilosa} vs t obtenidas utilizando los dos métodos de cuantificación de xilosa (con derivatización y sin derivatización) se muestran en la **figura V-15**. Se observa que la diferencia en la cuantificación del carbohidrato por uno u otro método es muy leve.

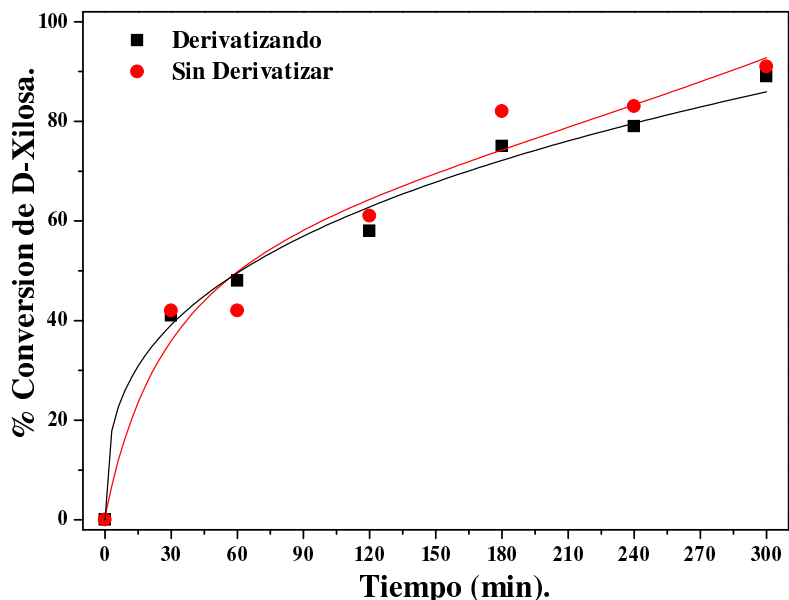


Figura V- 15. Comparación de ambos métodos de detección y cuantificación de D-Xilosa en una muestra de reacción de deshidratación catalizada con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a T: 140°C y (50:50) tolueno-agua.

Las principales diferencias entre ambas metodologías son: **a)** con el uso del detector de índice de refracción es posible identificar y cuantificar los productos de la isomerización que sufre la D-xilosa mientras que utilizando el método de derivatización con PMP y detector UV no se detectan otros productos aparte de xilosa-(PMP)₂. Esto último puede deberse a que los isómeros no reaccionen completamente con el PMP, como se reporta para el caso de las cetosas (xilulosa), o bien que los productos de la derivatización eluyan al mismo tiempo de retención que la xilosa derivatizada, **b)** el método de derivatización tiene como desventaja (además del tiempo que insume la

reacción y purificación) que las muestras deben ser analizadas al momento de ser preparadas porque el derivado xilosa-(PMP)₂ se degrada en función del tiempo y la temperatura de almacenamiento [41].

Cabe aclarar en este punto, que al comienzo de la tesis se empleó para cuantificar la xilosa el método de derivatización con PMP, ya que no se contaba con un detector de índice de refracción. Como se ve en la **figura V-15**, los resultados son totalmente comparables con el empleo de ambas metodologías; por ende los resultados obtenidos con el empleo de la derivatización son completamente válidos y comparables con los obtenidos al emplear la detección con índice de refracción.

V-3.1.2. Cuantificación de Furfural.

V-3.1.2.1. Análisis por HPLC.

La cuantificación de furfural, producto de la triple deshidratación de la D-xilosa, se realizó utilizando detección por UV-VIS a una $\lambda_{\text{analítica}}$ de 280 nm. A pesar de que con el uso de un sistema de detección por índice de refracción es posible analizar el furfural, se optó por su cuantificación por detección por UV-VIS siguiendo las metodologías reportadas en literatura.

El cromatograma del furfural obtenido con el detector UV-VIS exhibe un pico muy simétrico a 46 minutos de elución, **figura V-16**.

Como se mencionó antes, el hecho que con una única inyección de muestra se pueda analizar tanto la D-xilosa (con detección por DIR) y el furfural (con detección por UV-VIS a 280nm) al acoplar ambos detectores en el equipo de HPLC, permite un ahorro en la toma de muestras de reacción, ya que con una alícuota de 0,5 mL de fase

acuosa se pueden analizar reactivos (D-xilosa) y productos (furfural, xilulosa y lixosa); además, permite un ahorro significativo de tiempo de análisis y de uso del cromatógrafo. En resumen, lo que se obtiene en cada inyección de fase acuosa son dos cromatogramas adquiridos en tiempo real; uno de ellos corresponde al análisis de D-xilosa y sus isómeros y el otro al análisis de furfural.

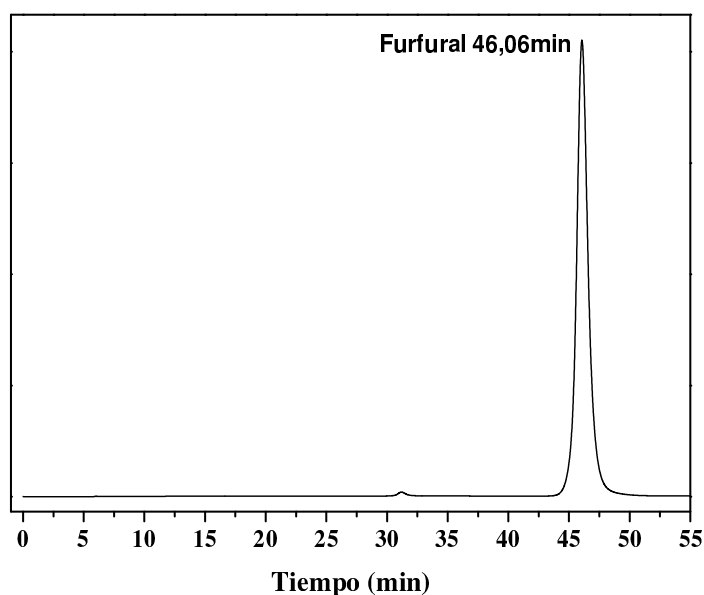


Figura V- 16. Cromatograma de patrón de furfural de concentración 0,166g/L, detección por UV-VIS 280nm.

Para la determinación del factor de respuesta del furfural, se analizaron soluciones de distintas concentraciones y se construyó la curva de calibración, **figura V-17**; se observa una buena linealidad en el rango de concentraciones de trabajo. Los límites de detección y cuantificación fueron determinados con el uso del método de mínimos cuadrados (**Limite de Detección:** 4.75mM y **Limite de Cuantificación:** 15.8mM).

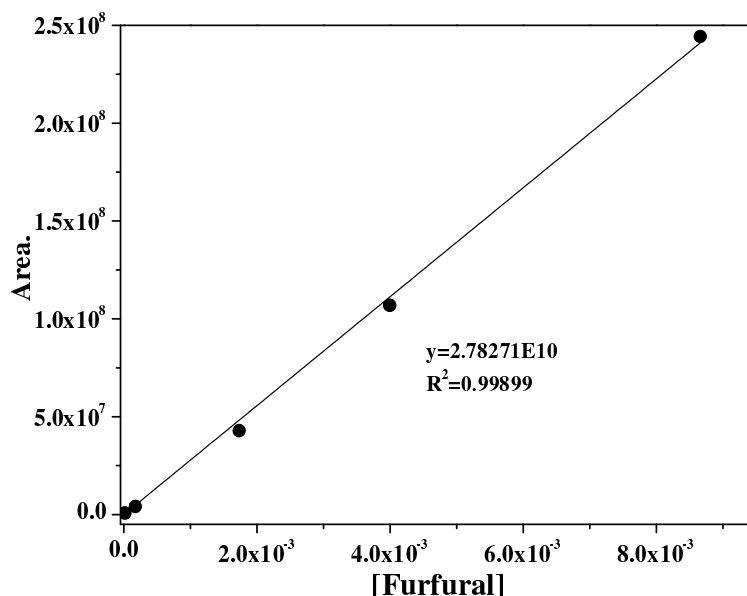


Figura V- 17. Curva de calibración para la cuantificación de furfural en fase acuosa con detección por UV-VIS a 280nm.

V-3.2. Análisis de la Fase Orgánica.

V-3.2.1. Cuantificación de Furfural.

La cuantificación de furfural en la fase orgánica se realizó por medio de cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (FID) aprovechando la baja presión de vapor de este compuesto (del orden de 144 Pa o 1,08 mmHg) lo que posibilita su análisis por esta técnica

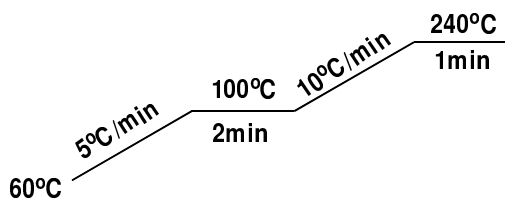
El procedimiento seguido para la cuantificación fue el siguiente: se separaron por centrifugación 0,5 mL de la fase orgánica de las mezclas reaccionantes y se le agregó 10 μ L de nitrobenceno (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) como estándar externo. La solución resultante se inyectó en un cromatógrafo gaseoso Agilent 6850, provisto de un detector FID, con una columna Innowax de 30 m de longitud, grosor de película de 0,25 μ m de

polietilenglicol, diámetro de 250 μm . El método cromatográfico usado fue el siguiente:

T_{inyector} : 250°C, modo Split con relación 50:1, flujo Split: 125,0 mL/min, programa de temperatura del horno:

flujo de gas de arrastre (N_2): 2,5 mL/min,

en el detector FID T_{FID} : 300°C, flujo (H_2):



4 0mL/min, flujo (aire): 450 mL/min, Flujo (N_2): 30 mL/min.

Las señales que se observan en un cromatograma típico en el análisis de patrones de furfural, con nitrobenzeno como estándar externo y tolueno como solvente, son señales bien definidas como se ve en la **figura V-18**. La señal a 1,7 minutos corresponde al tolueno, la de 6,7 minutos al furfural y la última a 12,4 minutos al nitrobenzeno.

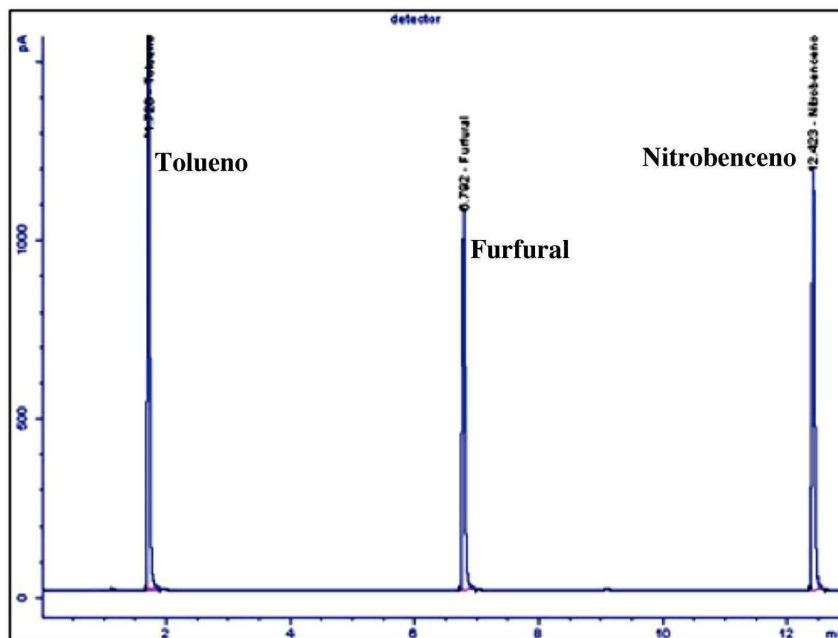


Figura V- 18. Cromatograma de la mezcla de 200 μL de tolueno, 50 μL de furfural y 50 μL de nitrobenzeno

La determinación del factor de respuesta del furfural relativo al nitrobenzeno se realizó analizando soluciones de distinta relación furfural/nitrobenzeno **figura V-19**.

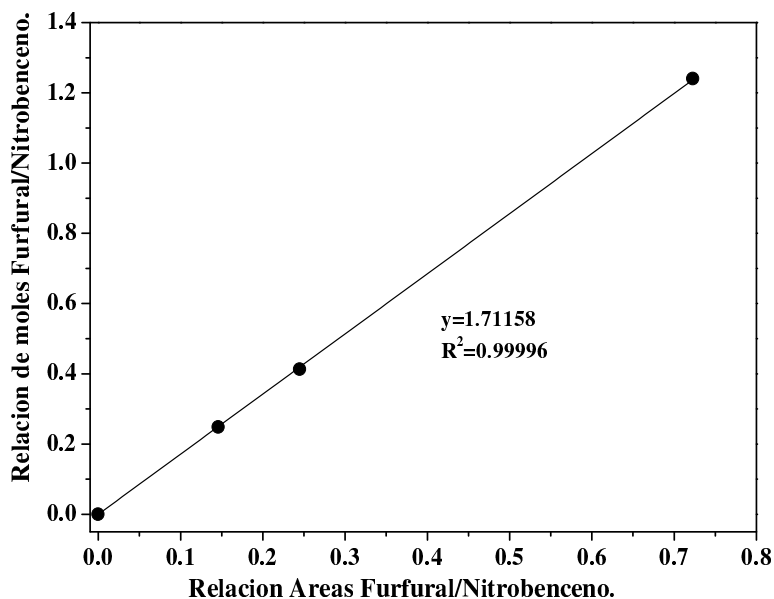


Figura V- 19. Determinación del factor de respuesta de furfural

La cuantificación de furfural en fase orgánica se hace por medio de una relación de áreas entre el furfural y el estándar externo (nitrobenzeno), como se muestra a continuación:

$$\frac{\text{moles furfural}}{\text{moles Nitrobenzeno}} = \frac{\text{Area Nitrobenzeno}}{\text{Area Furfural}} * 1,712 = \frac{1086,10}{46,99} * 1,712 = 39,57$$

$$39,57 \frac{\text{moles furfural}}{\text{moles Nitrobenzeno}} * \frac{d_{\text{Nitrobenzeno}} * V_{\text{Nitrobenzeno}}}{PM_{\text{Nitrobenzeno}}}$$

$$= 39,57 \frac{\text{moles furfural}}{\text{moles Nitrobenzeno}} * \frac{1,198^g/ml * 0,010mL}{123,11^g/mol} = 3,85 \times 10^{-3} \text{ moles furfural}$$

$$\text{moles furfural en Fase Org.} = 3,85 \times 10^{-3} \text{ moles furfural} * \frac{V_{\text{fase org.}}}{V_{\text{alicuota}}} = \frac{25mL}{0,51mL}$$

$$= 3,85 \times 10^{-3} \text{ moles furfural} * \frac{25mL}{0,51mL} = 1,89 \times 10^{-1} \text{ moles furfural}$$

✓ *Muestra de Cálculos en un Experimento de Reacción de Deshidratación Catalítica de D-Xilosa.*

A modo de ejemplo, se presentan los cálculos realizados para cuantificar la actividad catalítica de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 60 minutos de reacción, en las condiciones mencionadas anteriormente, donde X_{Xilosa} : Conversión de xilosa, $\eta_{Furfural}$: Rendimiento a furfural, $S_{Furfural}$: Selectividad a furfural, $n_{Furfural}(FA)$: moles de furfural en la fase acuosa, $n_{Furfural}(FO)$: moles de furfural en la fase orgánica y a su vez $n_{Furfural}(FA) + n_{Furfural}(FO)$: moles Totales de furfural formado.

$$\begin{aligned} \% X_{Xilosa} (60min) &= \frac{n_{Xilosa}^o - n_{Xilosa}}{n_{Xilosa}^o} * 100\% \\ &= \frac{1,00 \times 10^{-2} - 5,84 \times 10^{-3}}{1,00 \times 10^{-2}} * 100\% = 41,60\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \eta_{Furfural} (60min) &= \frac{n_{furfural}(FA) + n_{furfural}(FO)}{n_{Xilosa}^o} * 100\% \\ &= \frac{4,00 \times 10^{-4} - 3,70 \times 10^{-4}}{1,00 \times 10^{-2}} * 100\% = 7,71\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% S_{Furfural} (60min) &= \frac{n_{furfural}(FA) + n_{furfural}(FO)}{n_{Xilosa}^o - n_{Xilosa}} * 100\% \\ &= \frac{4,00 \times 10^{-4} - 3,70 \times 10^{-4}}{1,00 \times 10^{-2} - 5,84 \times 10^{-3}} * 100\% = 18,56\% \end{aligned}$$

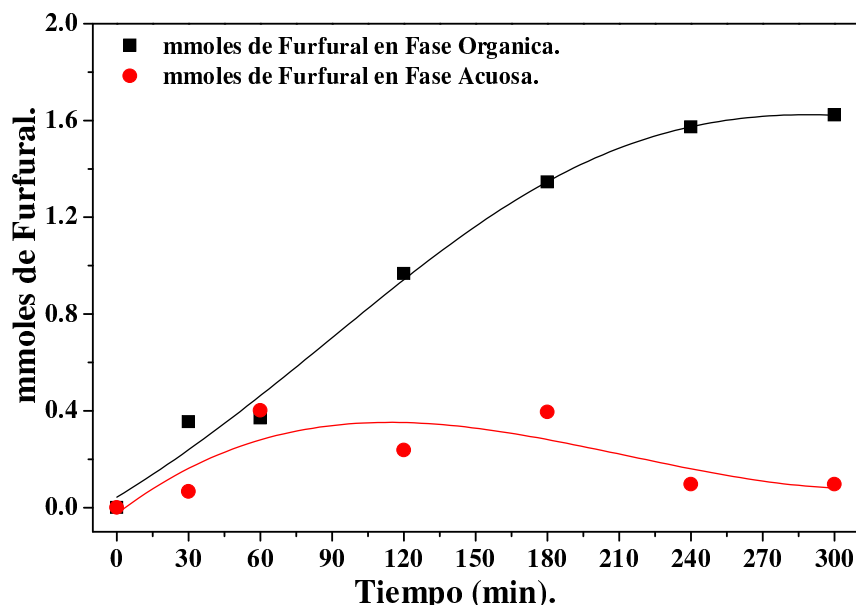


Figura V- 20. Cuantificación de furfural en las fases acuosa y orgánica. Deshidratación catalítica de D-xilosa sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a T: 140°C y (50:50) tolueno-agua.

La evolución de las moles de furfural en ambas fases (orgánica y acuosa), durante una reacción de deshidratación catalítica de D-xilosa sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a una temperatura de 140°C y un sistema de solventes bifásico (50:50)% tolueno-agua se muestra en la **figura V-20**.

Adicionalmente, empleando la curva de calibración determinada para la cuantificación de la D-xilosa, **figura V-14**, podríamos cuantificar los isómeros de la xilosa (xilulosa y lixosa). Cabe aclarar que se usa la misma curva de calibración de la xilosa debido al alto costo de los patrones de estos isómeros. La muestra de cálculo a continuación ilustra los detalles de la cuantificación en mayor detalle, empleando la misma nomenclatura que se usó para el caso del furfural:

$$\% \eta_{Xilulosa} (60min) = \frac{n_{Xilulosa}}{n_{xilosa}^o} * 100\%$$

$$= \frac{1,39 \times 10^{-3}}{1,00 \times 10^{-2}} * 100\% = 13,93\%$$

$$\% S_{Xilulosa} (60min) = \frac{n_{Xilulosa}}{n_{Xilosa}^o - n_{Xilosa}} * 100\%$$

$$= \frac{1,39 \times 10^{-3}}{1,00 \times 10^{-2} - 5,84 \times 10^{-3}} * 100\% = 33,53\%$$

$$\% \eta_{Lixosa} (60min) = \frac{n_{Lixosa}}{n_{xilosa}^o} * 100\%$$

$$= \frac{2,34 \times 10^{-4}}{1,00 \times 10^{-2}} * 100\% = 2,34\%$$

$$\% S_{Lixosa} (60min) = \frac{n_{Lixosa}}{n_{Xilosa}^o - n_{Xilosa}} * 100\%$$

$$= \frac{2,34 \times 10^{-4}}{1,00 \times 10^{-2} - 5,84 \times 10^{-3}} * 100\% = 5,63\%$$

De forma más resumida, los resultados generales se muestran en la **tabla V-5**, y en la **figura V-21**. Se presentan estos resultados a modo introductorio, los cuales serán ampliados en el **capítulo VI**.

Tabla V- 5. Resumen de resultados para la reacción de deshidratación catalítica de D-xilosa con γ -Al₂O₃ a T: 140°C y tolueno-agua (50:50)

<i>Tiempo (min)</i>	<i>Xilosa</i>		<i>Xilulosa</i>		<i>Lixosa</i>		<i>Furfural</i>	
	<i>% X</i>	<i>% η</i>	<i>% S</i>	<i>% η</i>	<i>% S</i>	<i>% η</i>	<i>% S</i>	
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
30	42,00	11,13	26,50	1,78	4,23	4,21	4,28	
60	41,55	13,93	33,53	2,34	5,63	7,71	7,90	
120	61,07	11,63	19,05	1,79	2,93	12,04	12,26	
180	82,15	6,73	8,20	1,05	1,28	17,41	17,60	
240	83,17	7,28	8,76	1,15	1,38	16,69	16,88	
300	91,05	4,45	4,89	0,81	0,88	17,20	17,34	

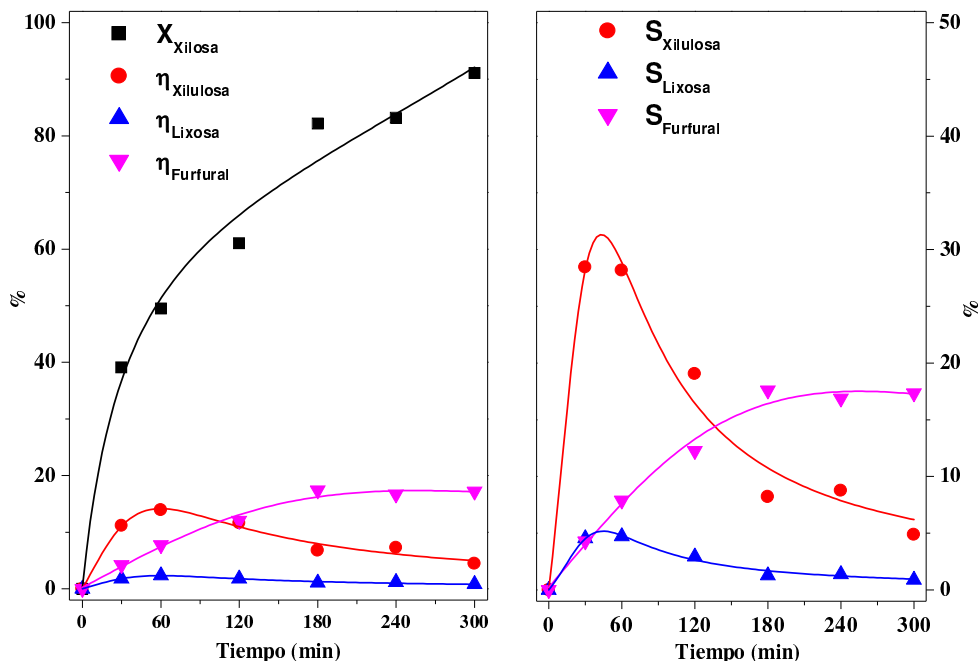


Figura V- 21. Actividad catalítica de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{catal.}}$: 1 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g T: 140°C; P: 5-10 bar; agitación: >500rpm; solventes: (50-50)% tolueno-agua.

V-4 Referencias Bibliográficas.

1. W. Qingjiang, F.Y., *Analysis of Sugars in Traditional Chinese Drugs*. Journal of Chromatography B, 2004. **812**: p. 309-324.
2. G. Black, A.F., *Recent progress in the analysis of sugar monomers from complex matrices using chromatography in conjunction with mass spectrometry or stand-alone tandem mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 1996. **720**: p. 51-60.
3. A. Fox, S.M., J. Gilbert, *Analysis of Carbohydrates by GLC and MS*. CRC Press, ed. C.B.a.G.M. (Editors)1989, Boca Raton, FL.
4. A. Fox, G.B., *Mass Spectrometry for the Characterization of Microorganisms*. American Chemical Society, ed. C.F. (Editor)1994, Washington, DC.

5. J. Neeser, T.S., *Analysis of Carbohydrates by GLC and MS*. CRC Press, ed. C.B.a.G.M. (Editors)1989, Boca Raton, FL.
6. G. McGinnis, C.B., *Analysis of Carbohydrates by GLC and MS*. CRC Press, ed. B.a.G.M. (Editors)1989, Boca Raton, FL.
7. C. Chen, G.M., *The use of 1-methylimidazole as a solvent and catalyst for the preparation of aldonitrile acetates of aldoses*. Carbohydrate Research, 1981. **90**: p. 127-130.
8. L. Eudy, M.W., S. Morgan, A. Fox, *Gas chromatographic-mass spectrometric determination of muramic acid content and pyrolysis profiles for a group of gram-positive and gram-negative bacteria*. Analyst, 1985. **110**: p. 381-385.
9. K. Kakehi, S.H., *Analysis of Carbohydrates by GLC and MS*. CRC Press, ed. B.a.M. (Editors)1989, Boca Raton, FL.
10. Englmaier, P., *Analysis of Carbohydrates by GLC and MS*. CRC Press, ed. B.a.G.M. (Editors)1989, Boca Raton, FL.
11. Carey, F.A., *Organic Chemistry*, 2001, McGraw Hill.
12. McMurry, J., *Organic Chemistry*, 2008, Thomsom.
13. Z. Rassi, J.S., *Other Direct and Indirect Detection Methods of Carbohydrates in HPLC and HPCE*, in *Carbohydrate Analysis*, Z.E. Rassi, Editor 1995, Elsevier: Amsterdam-Lausanne-NewYork-Oxford-Shannon -Tokyo. p. 607-640.
14. F. Lamari, R.K., N. Karamanos, *Derivatization of Carbohydrates for Chromatographic, Electrophoretic and Mass Spectrometric Structure Analysis*. Journal of Chromatography B, 2003. **793**: p. 15-36.
15. Hase, S., *Pre- and Post- Column Detection-Oriented Derivatization Techniques in HPLC of Carbohydrates*, in *Carbohydrate Analysis*, Z.E. Rassi, Editor 1995, Elsevier: Amsterdan-Lausanne-New York-Oxford-Shannon-Tokyo. p. 3-668.

16. Honda, S., *Postcolumn derivatization for chromatographic analysis of carbohydrates*. Journal of Chromatography A, 1996. **720**(1-2): p. 193-199.
17. H. Conrad, J.B., J. Epley, T. Kindt, *The Structure of the Aerobacter Aerogenes A3(S1) Polysaccharide. II. Sequence Analysis and Hydrolysis Studies*. Biochemistry, 1966. **5**(9): p. 2808–2817.
18. Pigman, W., *Nitrogenous Derivatives: Glycosylamines, Nucleic Acids and Hydrolysis Products, Hydrazones, Osazones, Oximes, Amino Sugars, Etc.*, in *The Carbohydrates. Chemistry and Biochemistry Physiology*, W. Pigman, Editor 1957, Elsevier. p. 406–477.
19. Gottschalk, A., *Glycoproteins: Their Composition, Structure and Function*. 2 ed1972: Elsevier Science Ltd. 1415.
20. G. Her, S.S., V. Reinhold, J. Williams, *Simplified Approach to HPLC Precolumn Fluorescent Labeling of Carbohydrates: N-(2-Pyridinyl)-Glycosylamines*. Journal of Carbohydrate Chemistry, 1987. **6**(1): p. 129-139.
21. D. Li, G.H., *Linkage Analysis of Chromophore-Labeled Disaccharides and Linear Oligosaccharides by Negative Ion Fast Atom Bombardment Ionization and Collisional-Induced Dissociation with B/E Scanning*. Analytical Biochemistry, 1993. **211**(2): p. 250-257.
22. P. Caesar Jr., D.S., V. Reinhold, *Femtomole Oligosaccharide Detection Using a Reducing-end Derivative and Chemical Ionization Mass Spectrometry*. Analytical Biochemistry, 1990. **191**(2): p. 247-252.
23. D. Velasco, J.C., F. Lopez-Calahorra, *High-Performance Liquid Chromatographic Separation of Monosaccharides as their Peracetylated Ketoximes and Aldonitriles*. Journal of Chromatography A, 1990. **519**(1): p. 228-236.

24. R. Zhang, Y.C., M. Hearn, *Synthesis and Application of Fmoc-hydrazine for the Quantitative Determination of Saccharides by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography in the Low and Subpicomole Range*. Analytical Biochemistry, 1991. **195**(1): p. 160-167.
25. Avigad, G., *Dansyl Hydrazine as a Fluorimetric Reagent for Thin-Layer Chromatographic Analysis of Reducing Sugars*. Journal of Chromatography A, 1977. **139**(2): p. 343-347.
26. Alpenfels, W., *A Rapid and Sensitive Method for the Determination of Monosaccharides as their Dansyl Hydrazones by High-Performance Liquid Chromatography*. Analytical Biochemistry, 1981. **114**(1): p. 153-157.
27. S. Honda, E.A., S. Suzuki, M. Okuda, K. Kakehi, J. Nakamura, *High-Performance Liquid Chromatography of Reducing Carbohydrates as Strongly Ultraviolet-Absorbing and Electrochemically Sensitive 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone Derivatives*. Analytical Biochemistry, 1989. **180**(2): p. 351-357.
28. K. Kakehi, S.S., S. Honda, Y. C. Lee, *Precolumn labeling of reducing carbohydrates with 1-(p-methoxy)phenyl-3-methyl-5-pyrazolone: Analysis of neutral and sialic acid-containing oligosaccharides found in glycoproteins*. Analytical Biochemistry, 1991. **199**(2): p. 256-268.
29. R. Ward, A.P., *The Analysis of Mixtures of Closely Related Naturally-occurring Organic Compounds Using High Performance Liquid Chromatography*. Journal of Chromatographic Science, 1974. **12**(10): p. 570-574.
30. Lehrfeld, J., *Separation of some Perbenzoylated Carbohydrates by High-Performance Liquid Chromatography* Journal of Chromatography A, 1976. **120**(1): p. 141-147.

31. C. White, F.K., *Analysis of Derivatives of Carbohydrates by High-Pressure Liquid Chromatography*. Carbohydrate Research, 1979. **76**(1): p. 1-10.
32. P. Daniel, D.D.F., L. Lott, R. McCluer, *Quantitative Microanalysis of Oligosaccharides by High-Performance Liquid Chromatography*. Carbohydrate Research, 1981. **97**(2): p. 161-180.
33. F. Nachtmann, K.B., *Sensitive Determination of Derivatized Carbohydrates by High-Performance Liquid Chromatography*. Journal of Chromatography A, 1977. **136**(2): p. 279-287.
34. J. Golik, H.L., M. Dinovi, J. Furukawa, K. Nakanishi, *Characterization of Methyl Glycosides at the Pico- to Nano-Gram Level*. Carbohydrate Research, 1983. **118**(16): p. 135-146.
35. V. Reinhold, E.C., S. Carr, *New Techniques for Oligosaccharide Sequencing*. Journal of Carbohydrate Chemistry, 1983. **2**(1): p. 1-18.
36. C. White, S.V., J. Kennedy, D. Large, *Analysis of phenyldimethylsilyl Derivatives of Monosaccharides and their Role in High-Performance Liquid Chromatography of Carbohydrates*. Journal of Chromatography A, 1983. **264**: p. 99-109.
37. G. Wells, R.L., *Rapid Separation of Acetylated Oligosaccharides by Reverse-Phase High-Pressure Liquid Chromatography*. Analytical Biochemistry, 1979. **97**(1): p. 184-190.
38. Björkqvist, B., *Separation and Determination of Phenyl Isocyanate-Derivatized Carbohydrates and Sugar Alcohols by High-Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection*. Journal of Chromatography A, 1981. **218**(20): p. 65-71.

39. Thompson, R., *Analysis of Mono- and Disaccharides by High-Performance Liquid Chromatography of the benzyloxime-perbenzoyl Derivatives*. Journal of Chromatography A, 1978. **166**(1): p. 201-212.
40. Kloareg, B., *Séparation et Dosage du L-fucose et du D-xylose par Chromatographie Liquide à Haute Pression : Application à L'analyse des Polysaccharides Sulfurylés des Algues Brunes*. Journal of Chromatography A, 1982. **236**(1): p. 217-223.
41. S. Honda, S.S., A. Taga, *Analysis of carbohydrates as 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone derivatives by capillary/microchip electrophoresis and capillary electrochromatography*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2003. **30**: p. 1689–1714.
42. D. Fu, R.O.N., *Monosaccharide Composition Analysis of Oligosaccharides and Glycoproteins by High-Performance Liquid Chromatography*. Analytical Biochemistry, 1995. **227**: p. 377-384.
43. V. Choudhary, S.S., D. Vlachos, *Conversion of Xylose to Furfural Using Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Aqueous Media*. ACS Catalysis, 2012. **2**: p. 2022-2028.
44. V. Choudhary, A.B.P., S. I. Sandler, D. G. Vlachos, R. F. Lobo, *Xylose Isomerization to Xylulose and its Dehydration to Furfural in Aqueous Media*. ACS Catalysis, 2011. **1**: p. 1724-1728.
45. V. Choudhary, S.I.S., D. G. Vlachos, *Conversion of Xylose to Furfural Using Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Aqueous Media*. ACS Catalysis, 2012. **2**: p. 2022-2028.

46. V. Choudhary, S.C., D. G. Vlachos, *Insights into the isomerization of xylose to xylulose and lyxose by a Lewis acid catalyst*. Carbohydrate Research, 2013. **368**: p. 89-95.

Capítulo VI: Conversión de D-Xilosa a Furfural: Selección de solventes y Catalizadores.

VI-1. Blanco de la Reacción de Conversión de D-Xilosa.

VI-2. Conversión Catalítica de D-Xilosa a Furfural.

VI-2.1. Estudio de la Reacción en Medio Acuoso.

VI-2.2. Evaluación de la Pérdida de Furfural por Reacciones Indeseables.

VI-2.2.1. Reacciones de Furfural sin Presencia de Catalizador.

VI-2.2.1.1. Sistema de Solvente (100)% Agua.

VI-2.2.1.2. Sistema de Solventes (50-50)% Tolueno-Agua.

VI-2.2.1.3. Sistema de Solvente (100)% Tolueno.

VI-2.2.2. Reacciones de Furfural con Presencia de Catalizador (γ -Al₂O₃).

VI-2.2.2.1. Sistema de Solvente (100)% Agua.

VI-2.2.2.2. Sistema de Solventes (50-50)% Tolueno-Agua.

VI-2.2.2.3. Sistema de Solvente (100)% Tolueno.

VI-2.3. Efecto del Sistema de Solventes.

VI-2.3.1. Determinación de la Constante de Reparto en Sistemas Bifásicos de Solventes.

VI-2.3.2. Influencia del Sistema de Solvente en la Conversión de D-Xilosa, Producción de Furfural y Xilulosa.

VI-2.4. Efecto de la Relación de Solventes.

VI-2.4.1. Conversión de D-Xilosa, Producción de Furfural y Xilulosa en Tolueno-Agua:

Efecto de la Concentración Relativa de los Solventes.

VI-2.5. Conversión de D-Xilosa a Furfural Empleando Distintos Catalizadores Ácidos.

VI-2.5.1. Influencia en la Conversión de D-Xilosa, Producción de Furfural y Xilulosa.

VI-2.5.2. Performance Catalítica y Propiedades Ácidas Superficiales.

VI-3. Resumen.

VI-4. Referencias Bibliográficas.

VI-1. Blanco de la reacción de conversión de D-Xilosa.

Dado que las materias primas utilizadas (por ejemplo: residuos agrícolas ricos en xilanos) son procesadas en medio acuoso para la obtención de la xilosa por hidrólisis ácida, se realizó una experiencia de deshidratación catalítica de D-xilosa como molécula modelo utilizando como solvente únicamente agua. Es por ello que inicialmente se estudió la reacción de deshidratación de D-xilosa en ausencia de catalizador, a 140°C y con solvente agua. El análisis y procesamiento de las muestras se realizó como se mencionó en el capítulo V.

En la **figura VI-1**, se ilustra el perfil de conversión de D-xilosa en función del tiempo de reacción. Se observa que la conversión es muy baja, del orden del 22% al cabo de una

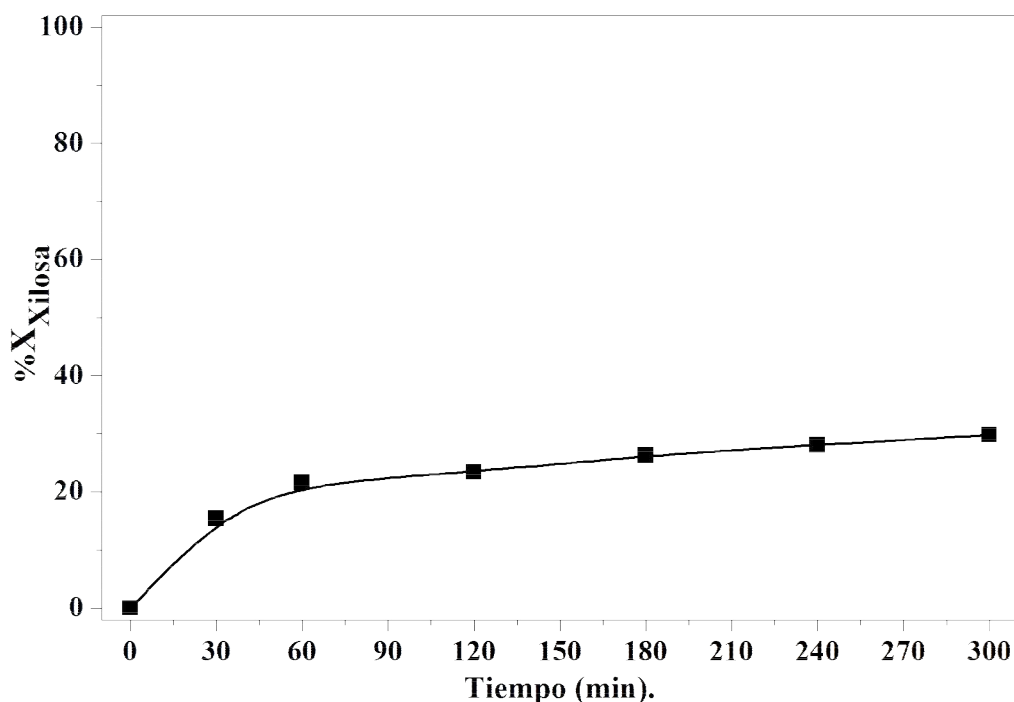


Figura VI- 1. Conversión de D-xilosa con Blanco de reacción (Sin catalizador).
W_{D-xilosa}: 1,5 g a T: 140°C; P: 6 bar; Solvente: agua.

hora y presenta un leve incremento hasta el final de la reacción (5 horas), donde la conversión final de sustrato fue de 30%. Se calculó además la velocidad inicial de conversión del sustrato (a partir de la pendiente al origen de la curva de X_{Xilosa} vs t) obteniéndose un valor bajo: $r_{Xil.}^0$: $66 \mu\text{mol}/\text{min g}$, (tabla VI-1). Los perfiles de rendimiento a productos, figura VI-2 (Izq.), muestran que al cabo de 2 horas de reacción se presenta un máximo en el rendimiento a furfural (producto de deshidratación) el cual fue de sólo $\eta_{Furfural}$: 2% y decayó hasta un valor de $\eta_{Furfural}$: 1% al final de la reacción, mientras que el rendimiento a xilulosa (producto de isomerización) presentó un máximo de $\eta_{Xilulosa}$: 10% al cabo de 2 horas de reacción y disminuyó a $\eta_{Xilulosa}$: 6% al final de la reacción. El rendimiento a lixosa fue muy bajo, del orden de η_{Lixosa} : 1% .

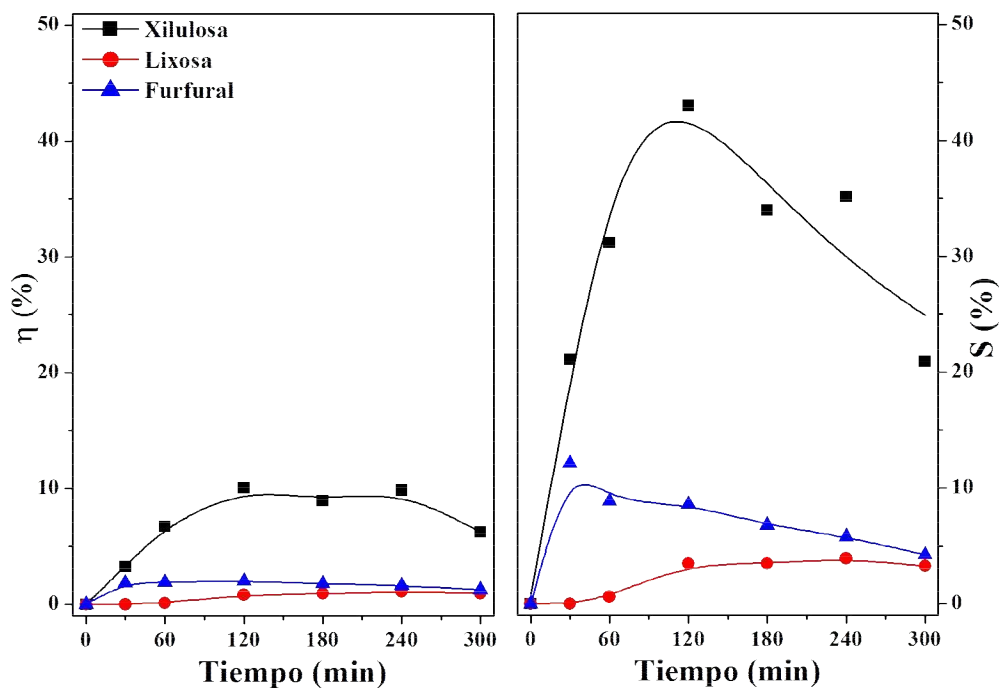


Figura VI- 2. Rendimiento (Izq.), Selectividad (Der.) de productos de reacción con Blanco de reacción (Sin catalizador), $W_{D-xilosa}$: 1,5 g a T: 140°C ; P: 6 bar; Solvente: agua.

Se calcularon las velocidades iniciales formación productos (r_F^0 y $r_{Xilul.}^0$) y son incluidas en la **tabla VI-1**. Se observa que son prácticamente iguales, lo que indica que las reacciones de deshidratación (formación de furfural) e isomerización (formación de xilulosa) a bajos tiempos de reacción se dan en la misma proporción con el tratamiento hidrotérmico (ausencia de catalizador).

Tabla VI- 1. Resultados de actividad catalítica, velocidad inicial de conversión de sustrato y formación de productos, r_i^0 , % X_{Xilosa} , % $\eta_{Furfural}$ máximo de Blanco de reacción (Sin catalizador) y γ -Al₂O₃ a T: 140°C; P: 6 bar; solvente: (100)% Agua.

Condiciones	$r_{Xil.}^0$ $\mu\text{mol}/\text{min g}$	r_F^0 $\mu\text{mol}/\text{min g}$	$r_{Xilul.}^0$ $\mu\text{mol}/\text{min g}$	$\frac{r_F^0}{r_{Xilul.}^0}$	% X_{Xilosa}	% $\eta_{Furfural}$ máximo
Blanco	66	9	10	0,88	15	12 ⁽¹⁾
γ -Al ₂ O ₃	176	19	10	2	51	18 ⁽²⁾

⁽¹⁾ 30 minutos, ⁽²⁾ 60 minutos

Además, en la **figura VI-2 (Der.)** se muestra la selectividad a los productos de deshidratación (furfural) ($S_{Furfural}$) e isomerización (xilulosa y lixosa) ($S_{Furfural}$ y S_{Lixosa}), en donde la selectividad máxima al producto de deshidratación fue de $S_{Furfural}$: **12%** al cabo de 30 minutos de reacción. y al final de esta (5 horas) decae a un valor de $S_{Furfural}$: **4%**. La selectividad máxima a los productos de isomerización (xilulosa y lixosa) fueron muy diferentes ($S_{Xilulosa}$: **43%** y S_{Lixosa} : **4%**). Según estos resultados, en ausencia de catalizador y empleando agua como solvente, la formación del producto de isomerización (xilulosa) es selectiva frente al producto de deshidratación. Sin embargo, es importante mencionar que en las condiciones experimentales en las cuales se desarrolló esta tesis (T: 100-160°C y P: 6-16 bar) no se detectó ni por cromatografía gaseosa en la fase orgánica ni por HPLC en la fase acuosa la formación de otros compuestos que no fueran D-

xilosa, xilulosa, lixosa y furfural, aunque se ha mencionado en el **capítulo II** que por la degradación de la D-xilosa puede formarse: gliceraldehído, piruvaldehído, ácido láctico, glicolaldehído, dihidroxiacetona y formaldehído. No obstante, se observó la formación de un leve precipitado de color negro al final de la reacción, **figura VI-3**, el cual desaparecía cuando se agitaba vigorosamente. Este precipitado no se analizó por separado para determinar otros compuestos que pueden estar presentes.

VI-2. Conversión catalítica de D-xilosa a Furfural.

VI-2.1. Estudio de la reacción en Medio Acuoso.

Para estudiar el efecto catalítico de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en medio acuoso en la producción de furfural, se llevó a cabo la reacción en las siguientes condiciones: $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-xilosa}}$: 1,5 g; T: 140°C; P: 6 bar (autógena); agitación: >500rpm.

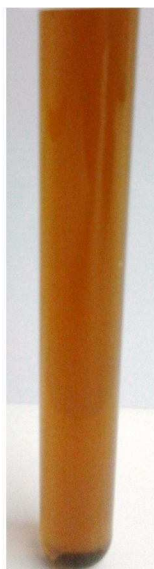


Figura VI- 3. Mezcla final de Blanco de reacción (sin catalizador) $W_{\text{D-xilosa}}$: 1,5 g a T: 140°C; P: 6 bar; Solvente: agua.

En la **figura VI-4** se observa el perfil de conversión de D-xilosa en función del tiempo de reacción. La conversión de D-xilosa alcanzó 91% luego de 5 horas de reacción. En la **figura VI-5**, se aprecia el perfil de rendimiento los productos de reacción de deshidratación (furfural) y de isomerización (xilulosa y lixosa). El rendimiento a furfural alcanzó un valor máximo ($\eta_{Furfural}$: 18%) al cabo de la primera media hora de reacción y luego disminuyó rápidamente con el avance de la reacción. Esta desaparición de furfural del medio reaccionante puede en parte explicarse por su participación en reacciones de condensación y/o resinificación, tal como se indicó en el **capítulo I**. Pero también puede reflejar su adsorción sobre la superficie del catalizador, dado que tal como se determinó experimentalmente y se mostró en el **capítulo IV**, es del orden de 57%, considerablemente alto.

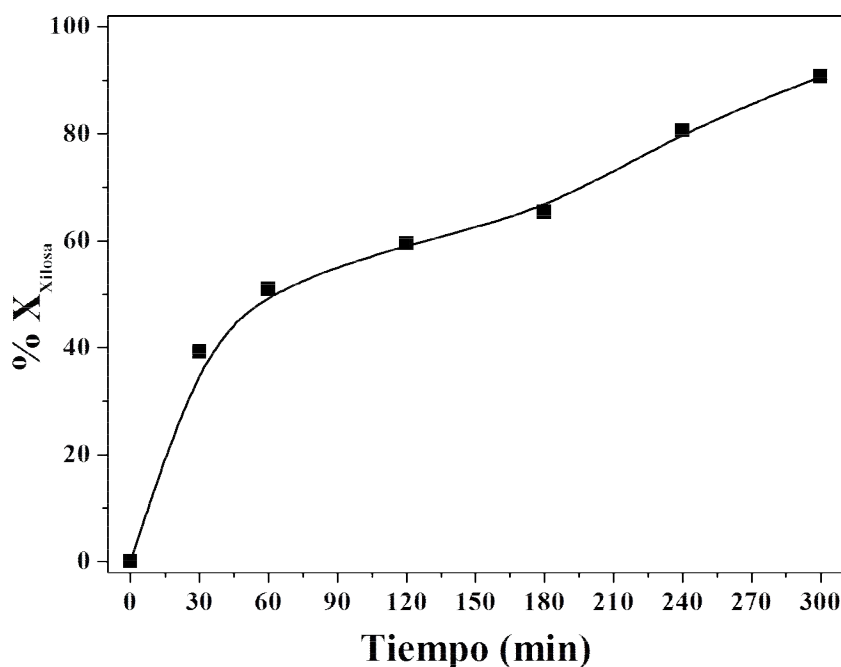


Figura VI- 4. Conversión de D-xilosa en función del tiempo de reacción.
Catalizador: γ -Al₂O₃, W_{Catal.}: 1,0 g, W_{D-Xilosa}: 1,5 g; T: 140°C; P: 7 bar; solvente: agua.

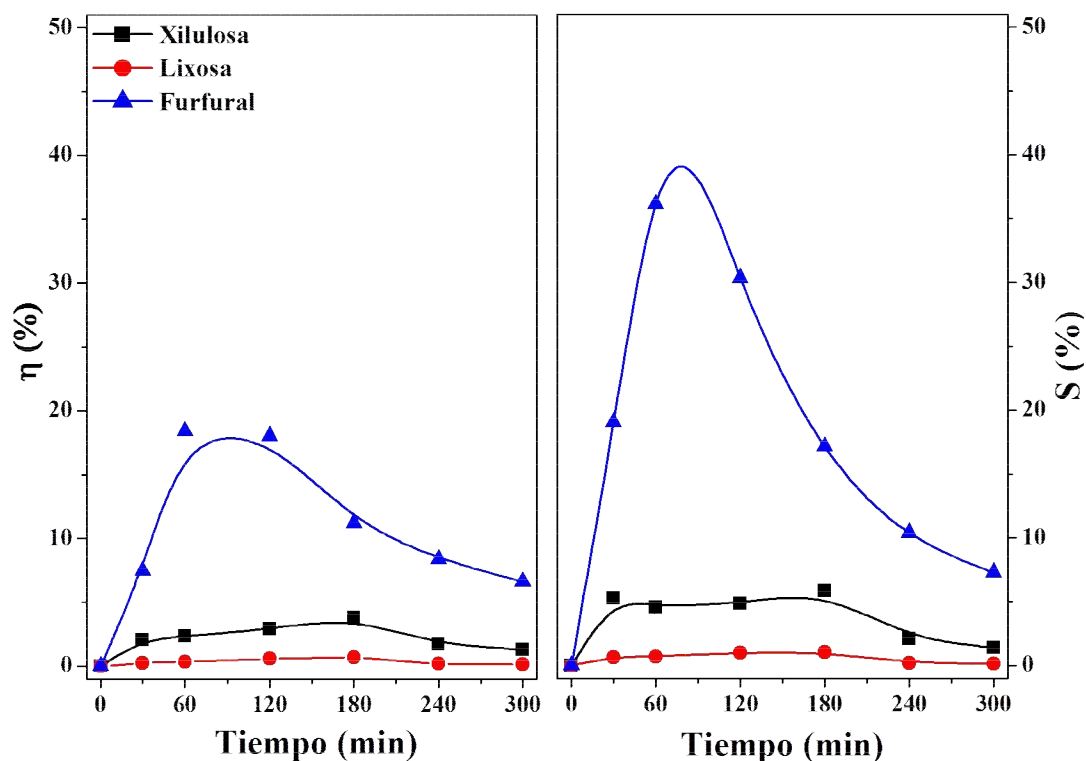


Figura VI- 5. Rendimientos y Selectividades en función del tiempo de reacción. Catalizador: γ - Al_2O_3 $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g, $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g; T: 140°C; P: 7 bar; agitación: >500rpm; solvente: agua.

Es necesario resaltar que no se detectó la presencia de otros compuestos en solución, pero la solución al final de la reacción tenía una coloración marrón, probablemente por la formación de productos de la degradación de la D-xilosa por efecto de la temperatura. Las reacciones de condensación de furfural con intermediarios de deshidratación de D-xilosa podrían ser minimizadas si el furfural apenas se formara fuese extraído de la solución acuosa mediante un solvente orgánico apropiado para tal fin.

Se observa en la **figura VI-5** que el rendimiento y la selectividad hacia furfural (reacción de deshidratación; η_{Furfural} : **18%**, S_{Furfural} : **36%** máximos a 1 hora de reacción) fueron mayores que los de xilulosa y lixosa (reacción de isomerización;

$\eta_{Xilulosa}$: 4%, $\eta_{Xilulosa}$: 4% máximos a 3 hora de reacción) que fue la reacción principal observada en ausencia de catalizador. El catalizador empleado ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) posee solamente sitios ácidos de naturaleza Lewis, los cuales según la literatura catalizan eficientemente las isomerizaciones de hexosas o pentosas y en particular la D-Xilosa [1-3]. El mayor rendimiento hacia el producto de deshidratación (furfural) observado en la en la **figura VI-5** indica que el furfural se forma directamente por deshidratación de D-xilosa, sin pasar por xilulosa. En efecto, la relación de velocidades iniciales de formación de furfural y xilulosa ($r_F^0/r_{Xilul.}^0$), **tabla VII-1**, indica que a bajos tiempos la reacción de deshidratación es mayoritariamente promovida sobre la reacción de isomerización en presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 140°C y como solvente agua.

Cabe remarcar el bajo rendimiento obtenido a furfural al final de la reacción, probablemente debido a que el mismo se degrada en el medio reaccionante. Por otro lado,



Figura VI- 6. Mezcla final de reacción de deshidratación de D-xilosa; Catalizador: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g; T: 140°C ; P: 6 bar; agitación: $>500\text{rpm}$; solvente: agua.

la mezcla final de reacción, muestra una coloración marrón de la solución y en el fondo se aprecia el catalizador el cual adquirió una coloración oscura, **figura VI-6**. Esto indica la posible adsorción sobre el catalizador de compuestos carbonosos provenientes probablemente de reacciones de degradación de furfural o de la misma descomposición del carbohidrato.

VI-2.2. Evaluación de la Pérdida de Furfural por Reacciones Indeseables.

El furfural, según lo informado en literatura, **capítulo I**, puede sufrir reacciones de resinificación (reacción de furfural con otras moléculas de furfural), de condensación (reacción de furfural con intermediarios de reacción en la deshidratación de D-xilosa a furfural) o degradación por ruptura o descomposición [4]. Para evaluar la magnitud de estas reacciones en las que interviene el furfural se realizaron experimentos intentando simular las condiciones de reacción a 140°C con y sin catalizador presente en el medio, empleando como solventes agua, tolueno y en un sistema bifásico de solventes tolueno-agua (50-50)%, aunque siempre en ausencia de D-xilosa.

VI-2.2.1. Reacciones de Furfural sin Presencia de Catalizador.

Se realizaron tres experiencias a una temperatura de 140°C y sistemas de solventes: (100)% agua, (50:50)% tolueno-agua y (100)% tolueno. El volumen total utilizado fue de 50mL. El procedimiento de estas experiencias se detalla a continuación: 0,9 g de furfural (Sigma Aldrich, 99%) fue disuelto en 5mL de tolueno (para sistemas de (100)% tolueno y (50:50)% tolueno-agua) y en 5mL de agua (para el sistema (100)% agua). Los solventes fueron cargados en el reactor, calentados a temperatura de reacción y luego la solución de furfural fue incorporada al medio reaccionante utilizando la ampolla de inyección (**sección**

V-2, capítulo V). Durante 120min se tomaron muestras que fueron analizadas según las metodologías analíticas mencionados anteriormente.

VI-2.2.1.1. Sistema de Solvente (100)% Agua.

Consistente con lo informado precedentemente, al utilizar agua como solvente, se observó una gran pérdida de furfural antes de la primera media hora. A las dos horas la cantidad de furfural reaccionado alcanza el 80%, como se indica en la **tabla VI-2**.

Como ya se ha mencionado, **capítulo I**, el furfural es muy sensible a sufrir, por ejemplo, reacciones de resinificación que pueden producirse aún en ausencia de catalizador y pueden incluso formar un sólido de color negro, según se reporta en literatura [5]. En nuestro caso, la **figura VI-7** muestra que la mezcla reaccionante adquirió al final de la experiencia en agua una tonalidad marrón.

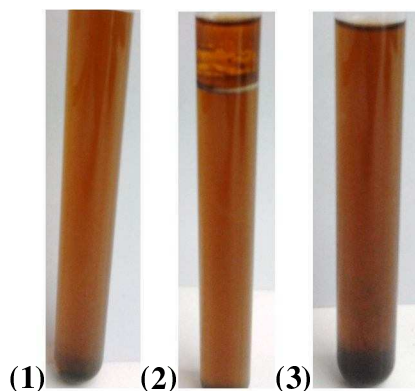


Figura VI- 7. Mezclas finales de ensayos de degradación de furfural, sin catalizador; W_{Furfural} : 0,9 g; T: 140°C; P: 5-8 bar; agitación: >500rpm; solvente: **(1)** (100)% agua, **(2)** (50-50)% tolueno-agua, **(3)** 100% tolueno.

VI-2.2.1.2. Sistema de Solventes (50-50)% Tolueno-Agua.

En este sistema se observó una menor desaparición de furfural comparado cuando se empleó (100)% agua, **figura VI-8**. El consumo de furfural alcanzó un 19 % en los primeros 15 minutos alcanzando un 24% a las 2 horas de experiencia, **tabla VI-2**. Sin embargo, tampoco se observó la formación de productos detectables por cromatografía líquida (HPLC con detección UV-VIS é Índice de Refracción) en la fase acuosa, ni por cromatografía gaseosa (GC-FID) en la fase orgánica ni productos sólidos.

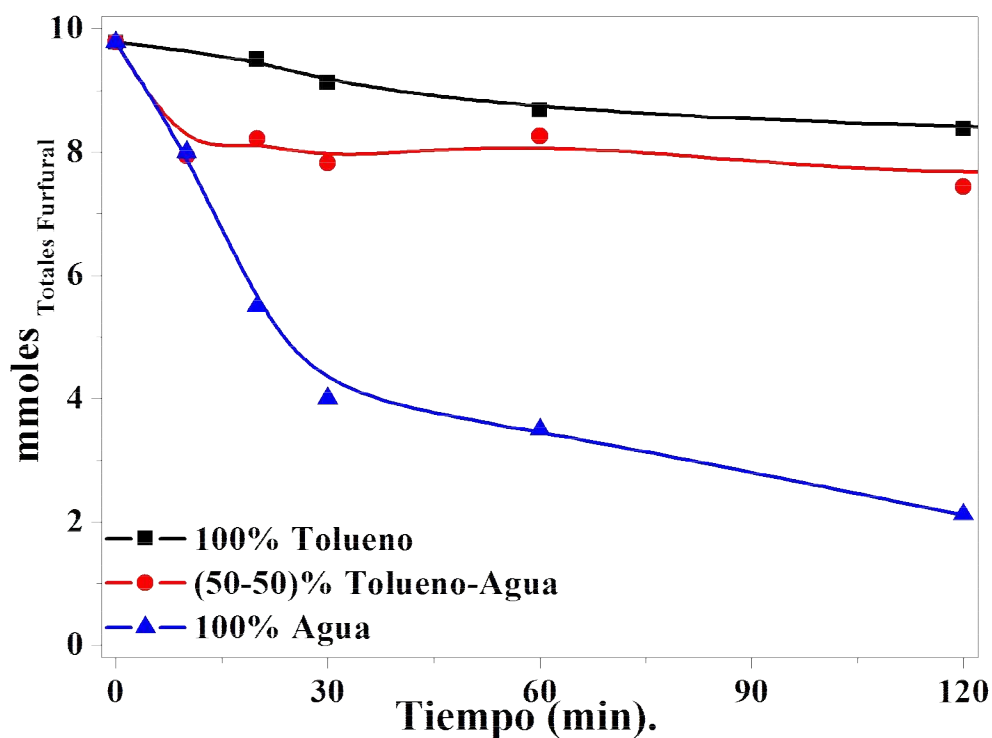


Figura VI- 8. Evolución de los moles de furfural, sin catalizador; W_{Furfural} : 0,9 g; T: 140°C; P: 5-8 bar; agitación: >500rpm; solvente: (100)% agua, (50-50)% tolueno-agua y (100)% tolueno.

En la **figura VI-9**, se esquematiza el equilibrio que se establece entre la fase orgánica y la fase acuosa, en donde el furfural presente en el medio se transfiere de una fase a la otra hasta llegar a un estado de equilibrio.

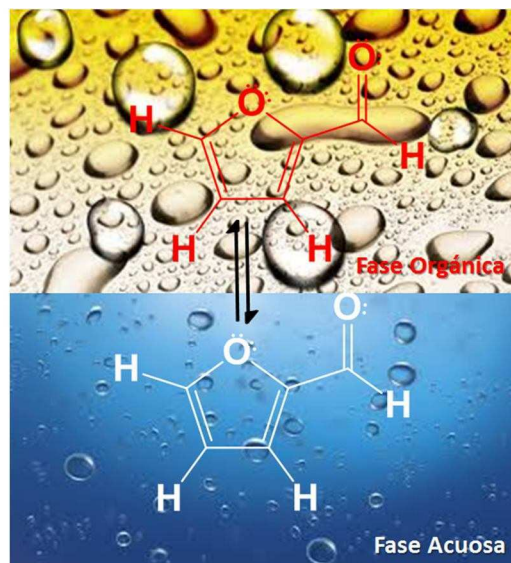


Figura VI- 9. Esquema del equilibrio entre tolueno-agua y la transferencia de masa del furfural de una fase a otra.

En la **figura VI-10** se grafica la evolución de los moles de furfural en cada fase, en donde se aprecia que casi un 40% del furfural adicionado inicialmente desaparece desde la fase orgánica al inicio de la experiencia y pasados sólo 10 minutos de experiencia. En la fase acuosa se observa un aumento de casi un 20% del contenido de furfural en el mismo periodo de tiempo. Es decir, parte del furfural disuelto en fase orgánica se transfiere a la fase acuosa estableciendo un equilibrio de manera que la relación de las concentraciones de furfural en ambas fases permanece constante hasta el final de la experiencia. Sin embargo, hay una fracción del furfural adicionado que se pierde (cerca de un 20%), probablemente por degradarse o formar otros compuestos que no pudieron detectarse en las condiciones de

trabajo.

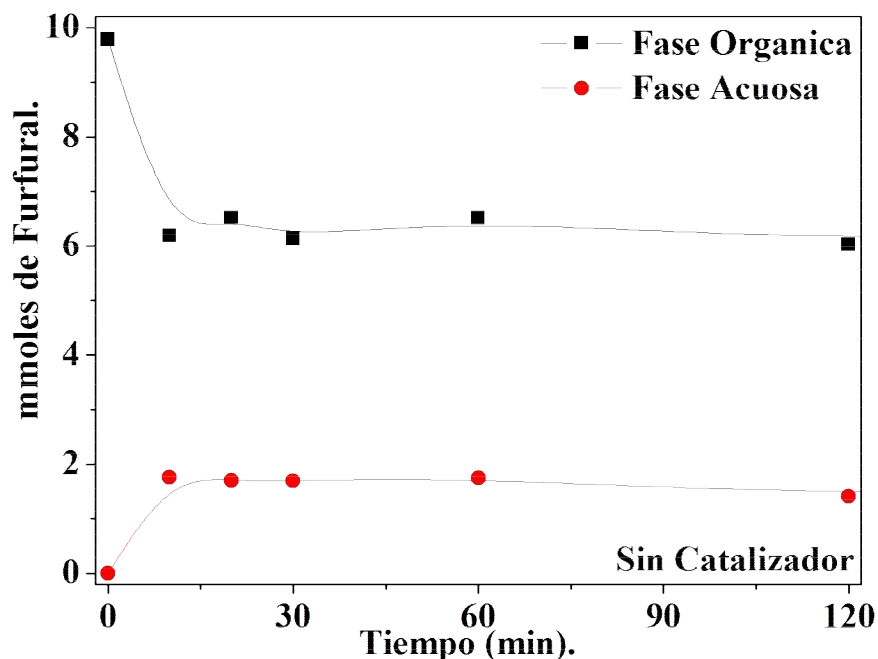


Figura VI- 10. Evolución de los mmoles de furfural, sin catalizador; W_{Furfural} : 0,9 g; T: 140°C; P: 8 bar; agitación: >500rpm; solvente: (50-50)% tolueno-agua.

Finalmente, la **figura VI-7 (2)**, muestra que al final de la experiencia en la mezcla bifásica tolueno-agua, agua se formó en la interfase un sólido de apariencia esponjosa que es atribuible a reacciones de resinificación.

VI-2.2.1.3. Sistema de Solvente (100)% Tolueno.

En la **figura VI-8** se observa la evolución de los moles de furfural en tolueno a 140°C en función del tiempo. Se observa una leve disminución de la cantidad inicial de furfural a los 120 minutos; sin embargo, no se detectó la presencia de otros compuestos en la fase orgánica que pudieran haberse formado a partir del mismo, ni físicamente (formación de

sólidos) o analíticamente (cromatogramas). Es importante remarcar que al emplear tolueno como solvente, la disminución de furfural fue notablemente menor que en el agua. Este hecho puede deberse a que el furfural posee dobles enlaces conjugados y por ende cumple con la regla de Hückel por ser un compuesto aromático; es decir, puede formar con el tolueno un sistema de dobles enlaces conjugados extendidos, fenómeno conocido como conjugación intramolecular. Cuando se forma este sistema de dobles enlaces conjugados ampliados, esta ampliación libera la energía análoga a la formación de un enlace intramolecular [4], lo cual explicaría el efecto estabilizante que ofrece el tolueno. Como se ve en la **tabla VI-2**, en ausencia de catalizador la pérdida de furfural en tolueno fue de 14%, mientras que en agua fue de 78%.

Tabla VI- 2. Pérdida de furfural del medio reaccionante en ausencia y presencia de catalizador (γ -Al₂O₃). W_{Catal.}: 1,0 g; W_{Furfural}: 0,9 g; T: 140°C; P: 5-8 bar; solvente: (100)% tolueno, (50-50)% tolueno-agua y (100)% agua.

Tiempo	⁽¹⁾ % Furfural perdido-Sin Catalizador			⁽¹⁾ % Furfural perdido-Con Catalizador ⁽²⁾		
	Tolueno	(50:50)% Tolueno-Agua	Agua	Tolueno	(50:50)% Tolueno-Agua	Agua
0	0	0	0	0	0	0
10	3	19	55	16	19	29
20	7	16	63	19	23	60
60	11	16	59	15	31	85
120	14	24	78	18	36	91

⁽¹⁾% Pérdida de Furfural: $((n^0_{\text{Furfural}} - n_{\text{Furfural}}) / n^0_{\text{Furfural}}) * 100\%$, ⁽²⁾ γ -Al₂O₃

VI-2.2.2. Reacciones de Furfural con Presencia de Catalizador (γ -Al₂O₃).

Se realizaron tres experiencias a una temperatura de 140°C y sistemas de solventes: (100)% agua, (50-50)% tolueno-agua y agua (100)% tolueno, con una presión autogenerada. El volumen total utilizado fue de 50ml. El procedimiento de estas experiencias se detalla a continuación: 0,9 g de furfural (Sigma Aldrich, 99%) fue disuelto

en 5mL de tolueno (en sistemas de (100)% tolueno y (50-50)% tolueno-agua) y en 5mL de agua (en sistema (100)% agua). Los solventes fueron cargados en el reactor junto con el catalizador previamente tratado en flujo de aire a 450°C. La mezcla fue calentada a temperatura de reacción y luego la solución de furfural fue incorporada al medio reaccionante utilizando la ampolla de inyección. Durante 120 min se tomaron muestras que fueron analizadas según las analíticas mencionados.

VI-2.2.2.1. Sistema de Solvente (100)% Agua.

Al utilizar (100)% agua como solvente, la **figura VI-11** muestra que se produce una mayor pérdida de furfural en presencia de catalizador que la observada en el mismo sistema de solvente pero sin catalizador presente, **figura VI-8**. Es evidente que el catalizador tiene

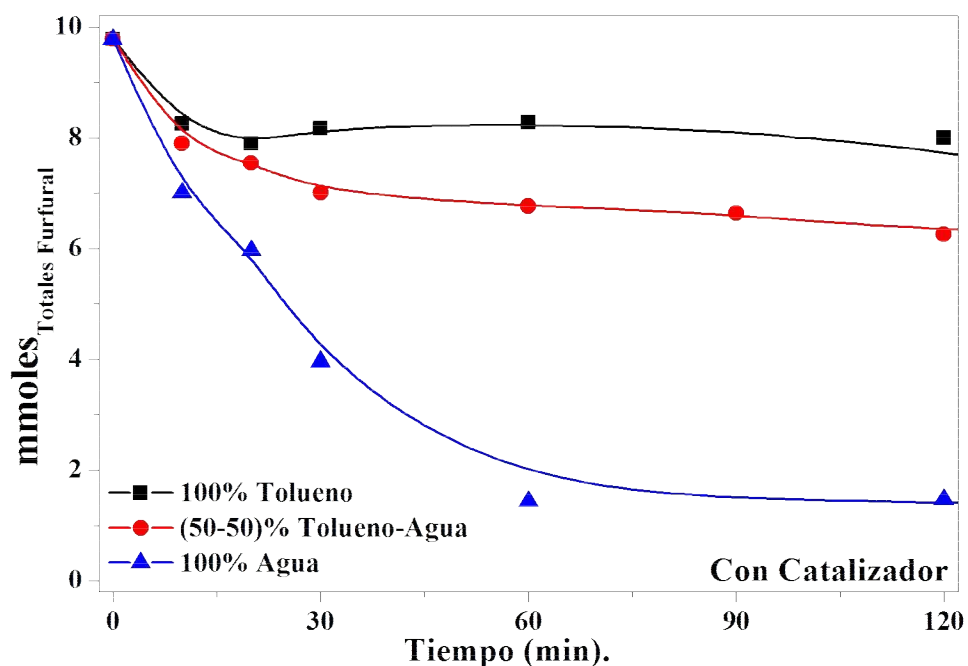


Figura VI- 11. Evolución de los moles de furfural; Catalizador: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; W_{Furfural} : 0,9 g; T: 140°C; P: 9 bar; agitación: >500rpm; solvente: (100)% tolueno, (50-50)% tolueno-agua y (100)% agua.

un efecto importante en la magnitud de la pérdida de furfural, ya que en la primera hora se ha perdido un 85% del furfural adicionado inicialmente, mientras que en el sistema con agua y sin catalizador la pérdida fue de 59%, como se ve en la **tabla VI-2**. También hay que considerar la adsorción del furfural sobre la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como fuente de disminución de furfural y que llega a ser del orden de 0,11 g de furfural/g catalizador en agua como solvente, como se estableció en los estudios de adsorción del furfural, **capítulo IV**.

Adicionalmente, en la **figura VI-12**, se observan las mezclas al final de las experiencias de degradación en presencia de catalizador, en donde se ve que las soluciones poseen una coloración amarillenta, y el catalizador adquirió una coloración oscura que puede deberse a la formación de compuestos carbonosos adsorbidos sobre la superficie de este.

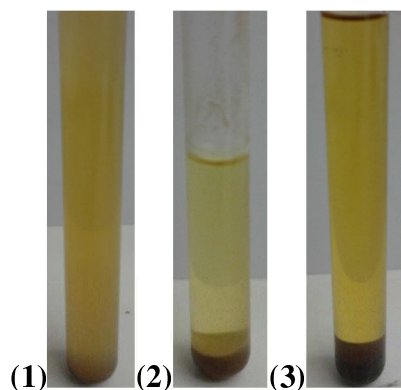


Figura VI- 12. Mezclas finales de ensayos de degradación de furfural; Catalizador: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; W_{Furfural} : 0,9 g; T: 140°C; P: 9 bar; agitación: >500rpm; solvente: (1) 100% agua, (2) (50:50)% tolueno-agua, (3) 100% tolueno.

VI-2.2.2.2. Sistema de Solventes (50-50)% Tolueno-Agua.

Según la **figura VI-11** y la **tabla VI-2**, en presencia de catalizador se verifica en la mezcla (50-50)% tolueno-agua una menor pérdida de furfural comparado con el sistema en el que se emplea agua como solvente. Este resultado muestra claramente que es imperativo contar con un solvente extractivo idóneo, que en este caso es el tolueno, que aisle el furfural y evite su degradación. Este efecto estabilizante se aprecia más resumido, en la **tabla VI-2**, en donde se ve, comparando el sistema de (100)% agua con el bifásico, una diferencia de más de un 50% en pérdida de furfural., indicando el alto grado de pérdida de furfural en medio acuoso.

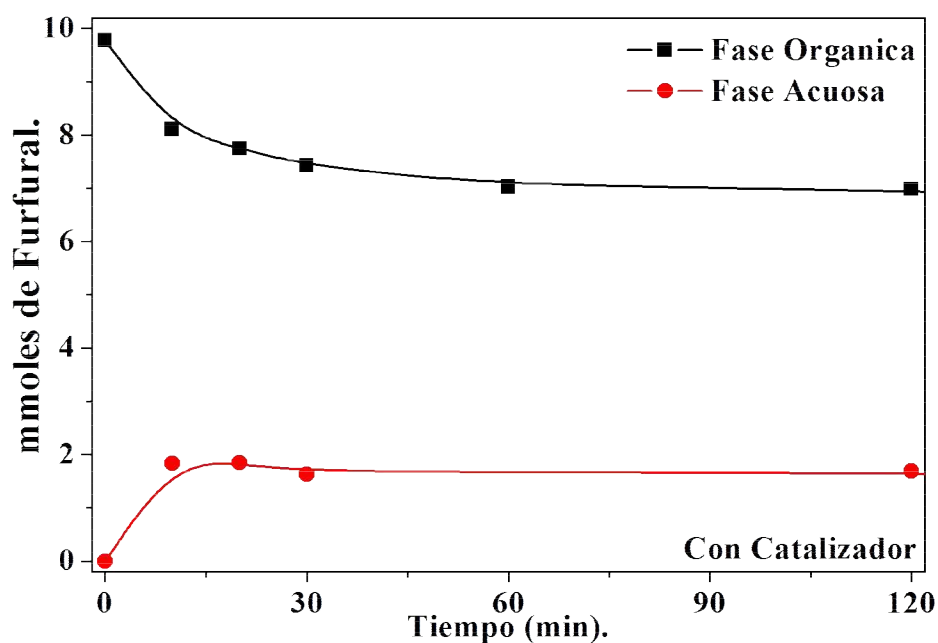


Figura VI- 13. Evolución de los moles de furfural presente en cada fase;
Catalizador: γ - Al_2O_3 ; $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; W_{Furfural} : 0,9 g; T: 140°C; P: 9 bar; agitación:
>500rpm; solvente: (50:50)% tolueno-agua.

En la **figura VI-13**, se grafica la evolución de los moles de furfural en cada fase en función del tiempo. Al igual que en el experimento en ausencia de catalizador, **figura VI-**

8, se aprecia que se alcanza un equilibrio entre las dos fases casi inmediato, ya que después de los 10 primeros minutos de experiencia la relación de las concentraciones en fase orgánica y fase acuosa permanece prácticamente constante.

VI-2.2.2.3. Sistema de Solvente (100)% Tolueno.

La **figura VI-11**, muestra que en presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la pérdida de furfural en tolueno fue menor que en agua o en la mezcla agua-tolueno. Cuantitativamente, la pérdida de furfural en tolueno a los 120 minutos fue de 18%, significativamente menor que en la mezcla tolueno-agua (36%) o en agua (91%), según los valores reunidos en **tabla IV-2**. En esta tabla también se muestra que la pérdida de furfural fue siempre menor, en el mismo solvente, en ausencia de catalizador que en su presencia. Esto indica que el catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ promueve reacciones de degradación del furfural, sin considerar la posible adsorción sobre la superficie del catalizador, aún en presencia de tolueno puro, lo cual es perjudicial para la reacción en estudio.

VI-2.3. Efecto del Sistema de Solventes.

Hemos comprobado que el furfural se pierde del medio de reacción por reacciones de degradación o resinificación y también adsorción sobre la superficie del catalizador. Las reacciones de degradación de furfural son mucho más importantes en medio acuoso (el furfural perdido en agua asciende a 78% en ausencia de catalizador y 91% en presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) que en tolueno (la pérdida de furfural en tolueno es menor al 20%, con o sin presencia de catalizador). Por esta razón se propone utilizar un solvente que extraiga el furfural formado de la solución acuosa evitando la degradación del mismo. El paso

siguiente es la selección de un solvente que permita cumplir esta función para poder obtener un elevado rendimiento a furfural.

Para seleccionar un solvente adecuado para la extracción de furfural, en primera instancia se determinaron las constantes de reparto de los sistemas bifásicos agua/solvente propuestos. Luego, la reacción de deshidratación de D-xilosa se llevó a cabo utilizando estos sistemas bifásicos de solventes para constatar si mejoran o no el rendimiento a furfural por efecto de estabilización y extracción del furfural formado en el medio acuoso.

Para ello se determinaron las concentraciones de furfural en ambas fases (fase acuosa y fase orgánica), en función del tiempo, por las metodologías analíticas establecidas anteriormente, **capítulo V**, y se calculó la constante de reparto como sigue:

$$K = \frac{[Furfural]_{fase\ orgánica}}{[Furfural]_{fase\ acuosa}},$$

El valor de K dará información referente a qué solvente orgánico es más afín como medio extractivo para el furfural formado en fase acuosa. Además, al seguir el valor de K en función del tiempo se obtendrá información valiosa referente al equilibrio líquido-líquido que se está generando entre el solvente acuoso, el furfural y el solvente orgánico.

VI-2.3.1. Determinación de la Constante de Reparto en Sistemas Bifásicos de Solventes.

Los solventes seleccionados para los ensayos fueron: tolueno, MIBK (metil isobutilcetona) y 2-butanol. El procedimiento seguido para la determinación de las constantes de reparto fue el siguiente; 2,13 g de furfural se disolvieron en 30 mL de agua, se agitó muy bien esta solución y se dividió en tres soluciones de 10 mL cada una, a las cuales se les adicionó 10 mL del solvente orgánico a estudiar; finalmente se agitó por 4 h a

temperatura ambiente y presión atmosférica, se tomó alícuotas de 0,5 mL de cada fase en cada hora de experiencia. Se analizaron las muestras como se ha indicado anteriormente y se determinaron las concentraciones de furfural en ambas fases.

La **tabla VI-3** muestra los valores de la constante de reparto K obtenidos en los sistemas bifásicos estudiados. Se observa que el valor de K siguió el siguiente orden: MIBK-agua > tolueno-agua > 2-butanol-agua. Estos resultados sugieren que el MIBK y el tolueno funcionarían adecuadamente como solventes extractores ya que presentan altos valores de la constante de reparto.

Tabla VI- 3. Determinación de la constante de reparto (K , promedio) para sistemas bifásicos solvente orgánico-agua; W_{Furfural} : 2,13 g; T: ambiente, P: 1 atm; Solvente: (50-50)% solvente orgánico-agua.

<i>Tolueno-Agua</i>	<i>MIBK-Agua</i>	<i>2-Butanol-Agua</i>
<i>K reparto</i>	<i>K reparto</i>	<i>K reparto</i>
4	9	3

VI-2.3.2. Influencia del Sistema de Solventes en la Conversión de D-Xilosa, Producción de Furfural y Xilulosa.

Para estudiar el efecto que tiene el tipo de sistema de solvente en la reacción de deshidratación de D-xilosa, se realizaron una serie de experiencias empleando como catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se utilizaron los solventes orgánicos seleccionados anteriormente y se compararon con sistemas monofásicos polares próticos y apróticos (agua o DMSO).

Los resultados obtenidos se presentan en las **figuras VI-14 y 15**, donde se muestran los perfiles de conversión de D-xilosa y de rendimiento a furfural, respectivamente. Se aprecia que con un solvente polar aprótico (DMSO) se obtienen conversiones de D-xilosa casi un 15% mayor que con los otros sistemas de solventes a 30 minutos de reacción. Al

final de la reacción (5 horas) la conversión de D-xilosa fue prácticamente total en este solvente (>90%). De acuerdo con los datos de la **figura VI-14** y **tabla VI-4**, la velocidad inicial de conversión de D-xilosa (r_{xil}^0), calculada a partir de la pendiente al origen, muestra el siguiente orden según el sistema de solvente usado en presencia de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: DMSO > 2-butanol-agua > MIBK-agua > Tolueno-agua > Agua. Además se puede establecer que en mezclas bifásicas cuando el solvente orgánico es más polar (mayor constante dieléctrica), la r_{xil}^0 es mayor.

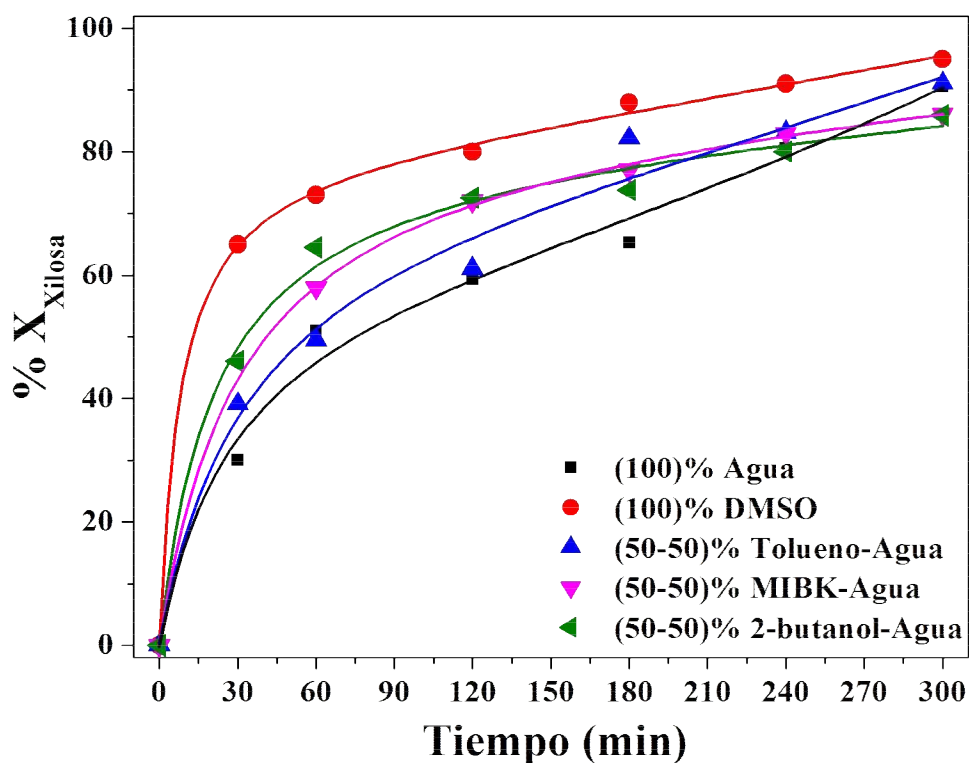


Figura VI- 14. Conversión de D-xilosa, Catalizador: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{catal.}}$: 1 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g T: 140°C; P: 5-10 bar; agitación: >500rpm; solventes: bifásicos (50-50)% tolueno-agua o MIBK-agua o 2-butanol-agua y monofásicos (100)% agua o DMSO.

Con respecto al rendimiento a furfural, **figura VI-15**, se observan en los perfiles que cuando se emplea como solvente agua, se alcanza un máximo (η_{Furfural} : **18%**) a sólo 30

minutos de reacción; a medida que avanza el tiempo de reacción el rendimiento decae a una razón de cambio importante, alcanzando a las 5 horas de reacción un rendimiento a furfural de $\eta_{Furfural}$: 7%. Los máximos rendimientos de furfural alcanzados con los distintos solventes siguió el siguiente orden: agua > tolueno-agua > MIBK-agua > 2-butanol-agua > DMSO; el mismo comportamiento fue reportado en el trabajo de Kim et al. [6]. Como se mencionó anteriormente, el furfural se degradó rápidamente en agua mientras que en los otros solventes no se observó la presencia de un máximo o fue mucho menos marcado. De esta manera, al final de la reacción el más alto rendimiento a furfural se obtuvo en la mezcla tolueno-agua, seguido por el sistema bifásico MIBK-agua.

Adicionalmente se calcularon las velocidades iniciales de conversión de D-Xilosa (r_{Xil}^0 , $\mu\text{mol}/\text{min g}$), de formación de furfural (r_F^0 , $\mu\text{mol}/\text{min g}$) y de formación de xilulosa (r_{Xilul}^0 , $\mu\text{mol}/\text{min g}$) partir de las pendientes a tiempo cero de las curvas de conversión de D-xilosa, **figura VI-14** y de rendimiento de furfural en función del tiempo de reacción **figura VI-15**. Los valores determinados se incluyen en la **tabla VI-4**. El mayor valor de r_F^0 se obtuvo en agua ($19 \mu\text{mol}/\text{min g}$), pero como se señaló anteriormente el furfural se degrada rápidamente en medio acuoso. Luego, los valores más altos de r_F^0 , se obtuvieron en tolueno-agua ($15 \mu\text{mol}/\text{min g}$) y en MIBK-agua ($9 \mu\text{mol}/\text{min g}$), solventes en los cuales no se observó una marcada disminución del furfural formado.

Tabla VI- 4. Influencia del solvente en la actividad y selectividad catalíticas.
Velocidad inicial de conversión de sustrato y formación de productos, r_i^0 , % X_{Xilosa} , % $\eta_{Furfural}$ máximo

Solventes	Constante Dieléctrica (D).	Velocidades Iniciales				Actividad Catalítica		
		$r_{Xil.}^0$ $\mu\text{mol}/\text{min g}$	r_F^0 $\mu\text{mol}/\text{min g}$	$r_{Xilul.}^0$ $\mu\text{mol}/\text{min g}$	$\frac{r_F^0}{r_{Xilul.}^0}$	% X_{Xilosa}	% $\eta_{Furfural}$ máximo	t (min)
Blanco ⁽¹⁾	-	66	0,06	7	0,01	30	4	300
Tolueno-agua	2,4 ⁽²⁾	188	15	51	0,30	91	17	300
2-Butanol-agua	15,8 ⁽²⁾	199	1	-	-	74	6	180
MIBK-agua	13,1 ⁽²⁾	190	9	139	0,06	83	15	240
Agua	82	176	19	10	2	51	18	60
DMSO	47	310	0,47	96	5×10^{-3}	91	2	240

⁽¹⁾ Blanco sin catalizador y (50-50)% tolueno-agua. ⁽²⁾ Constante dieléctrica del solvente orgánico; Catalizador: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; T: 140°C; P: 5-10 bar; $W_{\text{catal.}}$: 1 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g; Solventes: bifásicos (50-50)% tolueno-agua o MIBK-agua o 2-butanol-agua y monofásicos (100)% agua o DMSO.

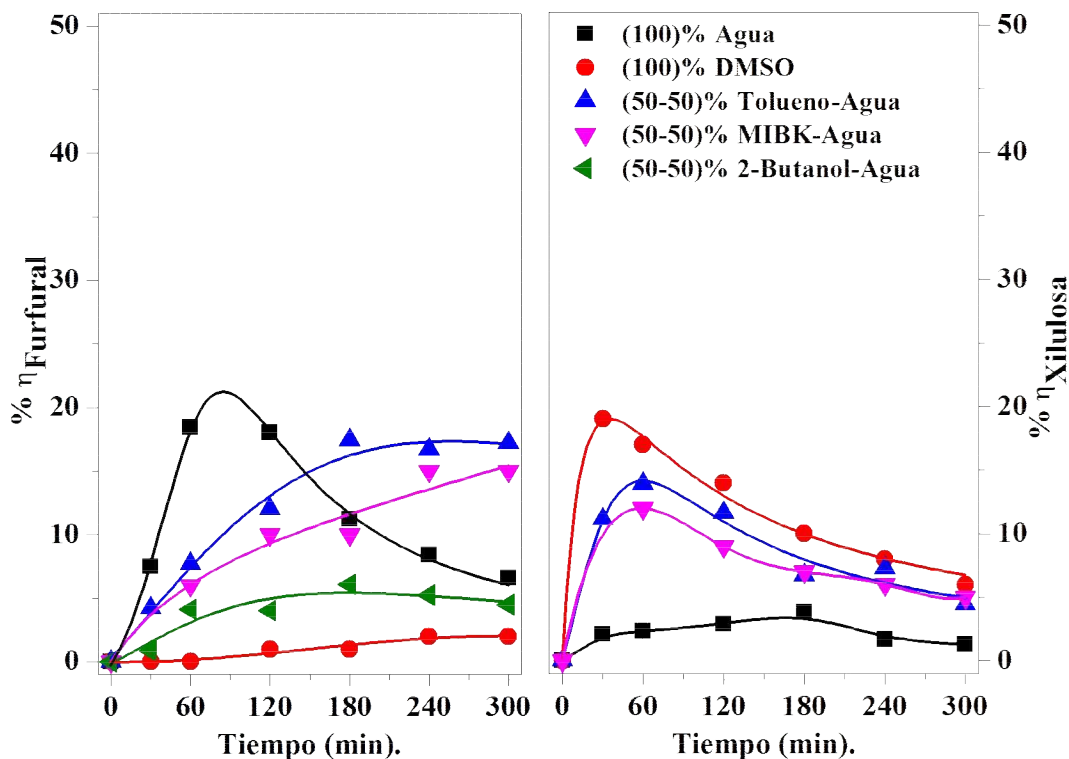


Figura VI- 15. Rendimiento a furfural (Izq.) y xilulosa (Der.), Catalizador: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{catal.}}$: 1 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g T: 140°C ; P: 5-10 bar; agitación: $>500\text{rpm}$; solventes: bifásicos (50-50)% tolueno-agua o MIBK-agua o 2-butanol-agua y monofásicos (100)% agua o DMSO.

El rendimiento a furfural al final de las 5 horas de reacción fue mayor en tolueno-agua ($\eta_{Furfural}$: **17%**) que en MIBK-agua ($\eta_{Furfural}$: **15%**), a pesar que para MIBK la velocidad inicial de conversión de la D-xilosa fue mayor y que se encontró que la constante de reparto del furfural es mayor en el sistema MIBK-agua. Esto se puede deber a que la MIBK es más polar (mayor constante dieléctrica) que el tolueno, **tabla VI-4**; por ende MIBK es más soluble en agua que el tolueno en agua (2 g/mL y 0,47 mg/mL a 20°C respectivamente). Además, a la temperatura de trabajo (140°C) la MIBK aumentará su

miscibilidad en agua, con lo cual la MIBK que está en agua esta interaccionando con el catalizador disperso en la fase acuosa y que en últimas es el que entra en contacto con el sustrato transformándolo. Este fenómeno es más diciente en solventes más polares. Adicionalmente se ha reportado que la MIBK puede interaccionar con los sitios ácidos de naturaleza Lewis presentes en la γ -Al₂O₃ como se muestra en la **figura VI-16**, [7, 8], lo que podría generar un efecto de apantallamiento del sustrato frente al sitio acido, acarreando como consecuencia una disminución en la actividad. Sin embargo no se apreció una disminución de la actividad del catalizador frente a la conversión y rendimiento de D-xilosa y furfural respectivamente.

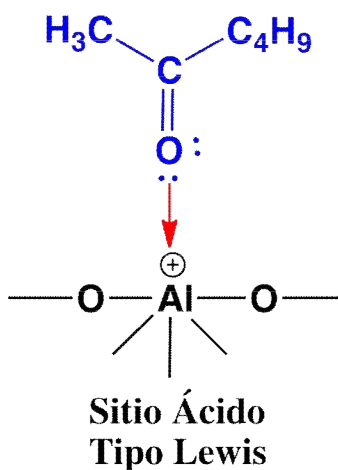


Figura VI- 16. Posible interacción de la MIBK con los sitios ácidos de naturaleza Lewis de γ -Al₂O₃.

Por otro lado, en la **figura VI-17** se muestra el equilibrio líquido-vapor de la mezcla MIBK-agua reportado por Cho et al. [9] con datos experimentales a presión atmosférica. Se aprecia que a una composición de (50-50)% MIBK-agua, al aumentar la temperatura se pasa desde una zona en la cual hay una mezcla de dos líquidos (<87°C) a una región entre

87-96°C en la cual hay una mezcla liquido-vapor de ambos componentes; ya al superar esta temperatura se alcanza una zona en la cual los dos componentes se encuentran en fase de vapor. Además, en la zona en la cual se encuentran los dos componentes en estado líquido (<87°C), se tiene una zona de inmiscibilidad comprendida entre las fracciones molares de 0,2 y 0,8; por fuera de estas fracciones molares se encontrara una solución miscible de ambos componentes.

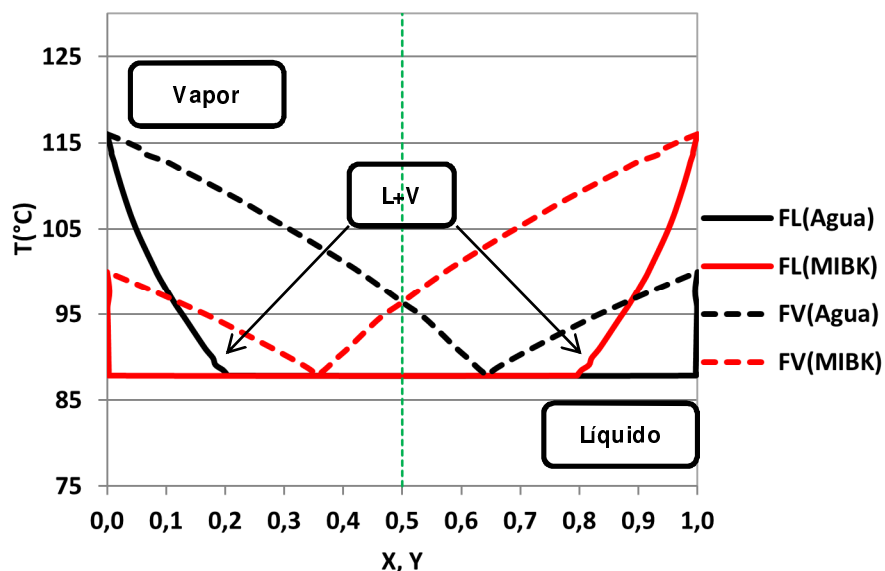


Figura VI- 17. Equilibrios líquido-líquido-vapor de la mezcla MIBK-agua a P: atmosférica, datos experimentales reportados.

Por otro lado, cabe mencionar el bajo rendimiento a furfural alcanzado en la mezcla 2-butanol-agua, **figura VI-15**. El 2-butanol presenta una solubilidad de 0,125 y 0,18 g / mL de agua (a 20 y 30°C). En mezclas con agua presenta la formación de dos azeótropos a una composición de 2-butanol de 73,2 y 68% con puntos de ebullición de 87 y 88,5°C, respectivamente, a presión atmosférica [10]. En nuestro caso la composición de la mezcla

fue de 50% en 2-butanol y la presión autogenerada a 140°C fue de 7 bar; por ende fue necesario el empleo del software Aspen Plus®, de Aspen Technology, Inc., utilizando el modelo de Wilson, y así simular el diagrama de equilibrio líquido-líquido-vapor del sistema 2-butanol-agua a la presión registrada experimentalmente (7 bar) y que se representa en la **figura VI-18**, para entender un poco más el comportamiento de esta mezcla en las condiciones de reacción. Se aprecia que los puntos azeotrópicos se encuentran a una composición de 0,42 y 0,58% de 2-butanol para a una temperatura de 146°C aproximadamente. Además, a una composición de (50-50)% 2-butanol-agua, si se aumentar la temperatura, desde 88°C (a P: atm) a 146°C (a P: 7 bar) se pasa desde una zona en la cual hay una mezcla de dos líquidos atravesando una región de casi 1°C en la cual hay una mezcla líquido-vapor de ambos componentes, ya al superar esta temperatura se alcanzó una zona en la cual los dos componentes se encuentran en fase de vapor.

El anterior diagrama nos ayuda a entender el comportamiento de la mezcla a diferentes composiciones y a la presión de trabajo. Buscando aún más en la literatura, encontramos que Ochi et al. [11], determinaron que en mezclas con agua, su diagrama de equilibrio líquido-líquido presenta una forma de un bucle cerrado, **figura VI-19**, muestra un límite inferior en la curva de solubilidad líquido-líquido, la cual corresponde al punto de congelación (rombos vacíos en la figura) a una temperatura del orden de 270 K. Dentro de la campana se encuentra la mezcla de dos líquidos entre una fracción molar de 2-butanol de 0,08 a 0,35 aproximadamente y después de ella se encuentra una solución homogénea. En las condiciones de trabajo, una mezcla de igual proporciones de ambos líquidos y según este diagrama, será homogénea a la temperatura de trabajo (140°C).

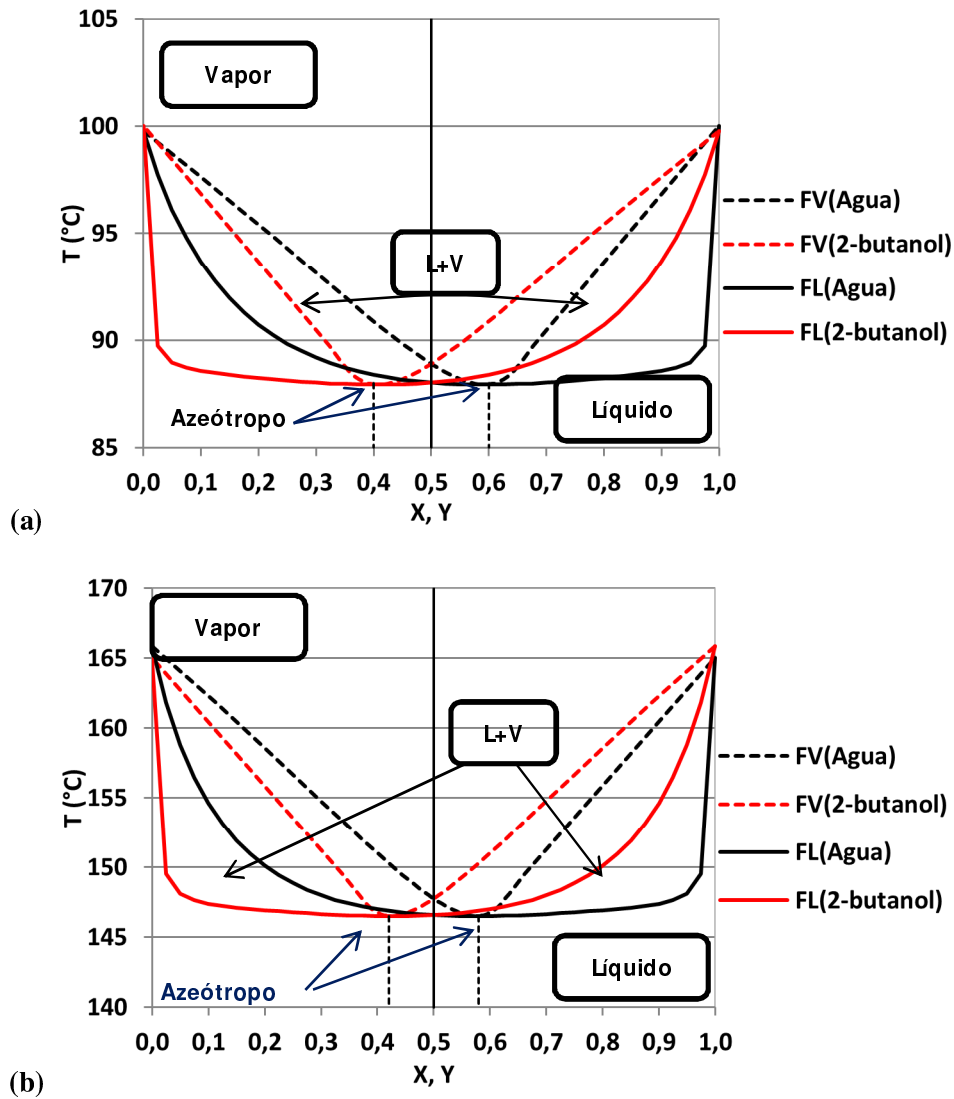


Figura VI- 18. Equilibrios liquido-liquido-vapor de la mezcla 2-butanol-agua (a) P: atmosférica; (b) P: 7 bar.

Según el análisis anterior, no se encontraría problemas de miscibilidad en las condiciones de trabajo. No obstante, el sistema bifásico 2-butanol-agua es menos eficiente para producir furfural cuando se compara con el sistema tolueno-agua. El bajo rendimiento alcanzado con el uso de 2-butanol como solvente extractivo se puede deber a que es más

soluble en agua que los otros dos solventes orgánicos usados en los sistemas bifásicos. Ya que este sistema exhibe el menor valor de la constante de reparto (k), **tabla VI-3**.

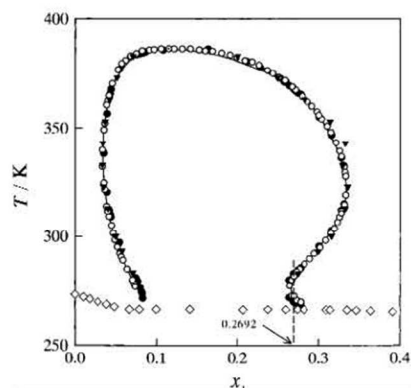


Figura VI- 19. Diagrama de equilibrio liquido-liquido de la mezcla 2-butanol-agua.

De los tres solventes orgánicos ensayados en los sistemas bifásicos de solventes, el rendimiento a furfural se da en el siguiente orden: Tolueno > MIBK > 2-butanol, orden que concuerda con el valor decreciente de las constantes dieléctricas, comparadas con el agua. Lo que indicaría que sigue una tendencia inversa a su polaridad, es decir, un solvente orgánico es más efectivo como solvente extractor en las condiciones de reacción si es menos afín con el agua, con el objetivo de evitar que el furfural pase a este medio y se degrade.

Adicionalmente, de la **figura VI-15 (Izq.)** podemos destacar que el rendimiento a furfural con los sistemas tolueno-agua y MIBK-agua fue mayor que el obtenido en 2-butanol-agua; esta diferencia aumentó al aumentar X_{Xilosa} . En agua, el rendimiento a furfural disminuyó al aumentar X_{Xilosa} , **figura VI-15 (Der.)**, probablemente por reacciones de degradación. Cuando la reacción se llevó a cabo en DMSO, el rendimiento a furfural fue muy bajo. Este resultado no coincide con lo informado por otros autores [12, 13], quienes afirman que cuando se emplea DMSO como solvente aumenta el rendimiento a furfural

porque disminuye la formación de subproductos de la reacción de deshidratación, tales como los obtenidos por reacciones de condensación o resinificación. Además, el DMSO favorecería la forma furanósica (heterociclo de cinco miembros) y así no tendería a degradarse como ocurre cuando se halla disuelto en agua. Los resultados en **figura VI-15** y **tabla VI-4** (obtenidos empleando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 140°C y DMSO (Sigma-Aldrich) como solvente) muestran que tanto la velocidad inicial de conversión de D-xilosa como el valor de X_{Xilosa} a las 5 horas de reacción fueron levemente superiores a los valores obtenidos en los demás sistemas ensayados. Sin embargo, los resultados de **figura VI-15** y **tabla VI-4** muestran que el rendimiento y la velocidad inicial de formación de furfural en DMSO fueron muy bajos comparados con los respectivos valores obtenidos en los otros sistemas de solventes monofásicos y bifásicos.

Al respecto, se señala que al final de la reacción se obtuvo una solución con una tonalidad negra cuando se usó de DMSO como solvente, **figura VI-20**. Según se mencionó en el **capítulo I**, este fenómeno se debería a la formación de un producto insoluble, de color negro, formado a partir de la autocondensación de moléculas de furfural (reacciones de resinificación), promovida por los sitios ácidos del catalizador [5]. Esto indica que cuando se emplea DMSO como único solvente son importantes las reacciones de degradación de furfural generando compuestos voluminosos e insolubles. Además el uso de DMSO como solvente conlleva inconvenientes en la purificación del producto final [14] y su costo duplica el del tolueno (DMSO US 357/L y tolueno US 153/L, fuente Sigma-Aldrich).



Figura VI- 20. Mezcla al final de la reacción; Catalizador: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{catal.}}$: 1,0 g;
 $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g T: 140°C; P: 5 bar; Solvente: DMSO.

En la **figura VI-15 (Der.)** se muestra el rendimiento a xilulosa, producto de la reacción de isomerización de D-xilosa, en función del sistema de solventes usado, empleando como catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 140°C. Podemos apreciar que con el uso de DMSO el rendimiento a la xilulosa es mayor que con los demás sistemas de solventes, alcanzándose un máximo de 19% a los 30 minutos de reacción. Luego del máximo, el rendimiento de xilulosa disminuye debido a su conversión consecutiva a furfural; no obstante, el rendimiento a furfural en DMSO es bajo porque el mismo se degrada rápidamente en este solvente. En general, el orden de rendimiento a xilulosa fue el siguiente, DMSO > Tolueno-Agua > MIBK-Agua > Agua; es decir, siguió un orden inverso al encontrado en la producción de furfural. Lamentablemente no se pudo relacionar la producción de xilulosa con el uso de 2-butanol como solvente orgánico debido a problemas con la columna de intercambio catiónico (Aminex®) con la cual se analizaban y cuantificaban estos compuestos por cromatografía líquida. Los resultados anteriores indican

que en agua la xilulosa formada a partir de la D-xilosa se deshidrataría rápidamente produciendo furfural, mientras que en DMSO esta deshidratación a furfural ocurriría más lentamente, el cual se consume a continuación por reacciones de degradación.

Al comparar los valores del cociente entre las velocidades iniciales de formación de furfural (deshidratación) y de las velocidades iniciales de formación de xilulosa (isomerización), en los diferentes sistemas de solventes se pueden obtener evidencias de cual reacción está más favorecida. En la **tabla VI-4** se reúnen los valores de las relaciones de velocidad inicial de productos (r_F^0 / r_{xilul}^0). El orden de este cociente fue el siguiente: Agua > Tolueno-Agua > MIBK-Agua > DMSO, indicando que en agua la reacción de deshidratación está favorecida a bajos tiempos de reacción respecto de la isomerización, mientras que en DMSO la isomerización prevalece sobre la deshidratación.

Por otro lado, se determinó el porcentaje de solventes orgánicos que se encuentra en fase de vapor y fase líquida. La fracción molar en fase líquida se calculó así:

$X_i = \frac{n_i}{n_{Agua} + n_{Tolueno}}$ (para agua y tolueno). El caso del furfural es diferente ya que este se

encuentra en fase acuosa y en fase orgánica; por ello se considera como dos mezclas líquidas, de manera que el cálculo de las fracciones molares es:

$X_{F(FA)} = \frac{n_{F(FA)}}{n_{F(FA)} + n_{Agua}}$ y $X_{F(FO)} = \frac{n_{F(FO)}}{n_{F(FO)} + n_{Tolueno}}$, donde $X_{F(FA)}$ es la fracción molar de

furfural en fase acuosa, $X_{F(FO)}$ es la fracción molar de furfural en fase orgánica, $n_{F(FA)}$ son los moles de furfural en fase acuosa y $n_{F(FO)}$ los moles de furfural en fase orgánica.

Seguidamente se calculan las presiones parciales de cada componente empleando la relación de Raoult así: $P_i = P_i^0 * X_i$; donde P_i^0 es la presión de vapor del componente puro calculada por la ecuación de Antoine a la temperatura de trabajo y X_i es la fracción molar de cada componente. Ahora ya con la presión parcial de cada componente y

empleando la ecuación de los gases ideales se calcula los moles de cada componente en la fase de vapor así: $n_i = \frac{P_i^0 * V(\text{espacio vacío})}{R * T(k)}$, donde V(espacio vacío) es el espacio vacío que queda en el reactor cuando se hace una experiencia (27,6 mL), R: constante de los gases ideales, T: temperatura absoluta. Los moles de furfural en fase de vapor son la suma de los calculados con cada presión parcial ($P_{F(FA)} = P_F^0 * X_{F(FA)}$ y $P_{F(FO)} = P_F^0 * X_{F(FO)}$). Ahora ya conocemos los moles de cada componente en la fase de vapor y el cálculo de los moles de cada componente en la fase líquida será: $n_i(FL) = n_i^0 - n_i(FV)$; ya conociendo los moles de cada componente en cada fase se puede determinar el porcentaje de cada componente así: $\%FV_i = \frac{n_i(FV)}{n_{total}} * 100\%$ y $\%FL_i = \frac{n_i(FL)}{n_{total}} * 100\%$.

En la **tabla VI-5**, se relaciona la proporción de los solventes orgánicos en la fase de vapor, en donde se encuentra en una proporción casi nula (no mayor al 2%), lo que indica que los solventes orgánicos usados como medio extractivo del furfural formado se encuentran prácticamente en su totalidad en fase líquida. Lo mismo ocurre con el agua cuando está en un sistema bifásico o como único solvente, dado que la cantidad de agua en fase vapor en ambos casos es menor al 1%. El porcentaje del furfural en fase de vapor no supera el 1% en todos los sistemas de solventes usados (bifásicos y monofásicos). Es decir, prácticamente todo el furfural se encuentra en la fase líquida, lo que indica la importancia del sistema bifásico de solvente que actúa como medio extractor y estabilizador del furfural formado evitando así su degradación.

Tabla VI- 5. Relación de solventes en fase de vapor (FV) y en fase líquida (FL)
Catalizador: γ -Al₂O₃; W_{catal.}: 1,0 g; W_{D-Xilosa}: 1,5 g T: 140°C; P: 5-10 bar; agitación:
>500rpm; solventes: bifásicos (50-50)% tolueno-agua o MIBK-agua o 2-butanol-agua y
monofásicos (100)% agua o DMSO.

<i>Solvente</i>	<i>%FV (Furfural)</i>	<i>%FL (Furfural)</i>	<i>%FV (Agua)</i>	<i>%FL (Agua)</i>	<i>%FV (Ste Org.)</i>	<i>%FL (Ste Org.)</i>
Tolueno-Agua	0,16	99,84	0,24	99,76	0,79	99,21
2-Butanol-Agua	0,16	99,84	0,24	99,76	1,36	98,64
MIBK-Agua	0,20	99,80	0,25	99,75	0,70	99,30
DMSO	0,11	99,89	-	-	0,04	99,96
Agua	0,02	99,98	0,11	99,89	-	-

VI-2.4. Efecto de la Relación de Solventes.

Hasta este punto hemos visto que el sistema de solventes que mejor promueve la producción de furfural es la mezcla tolueno-agua, utilizando partes iguales de ambos solventes. De esta manera, se investigó a continuación si variando la proporción relativa de ambos solventes podría mejorarse la producción de furfural. Se realizaron experiencias catalíticas utilizando las mismas condiciones operativas: a T: 140°C, catalizador: γ -Al₂O₃, [D-xilosa]: 0,4M, la relación D-xilosa/catalizador: 1,5. Se utilizaron las siguientes relaciones de fase orgánica (Tolueno)-fase acuosa: (70-30)%, (50-50)% y (30-70)%. Se tomaron muestras de 0,5 mL de cada fase y se analizaron de la misma forma como se ha indicado anteriormente.

VI-2.4.1. Conversión de D-Xilosa, Producción de Furfural y Xilulosa en Tolueno-Agua:

Efecto de la Concentración Relativa de los Solventes.

Los perfiles de conversión de D-xilosa en función del tiempo de reacción, **figura VI-21**, muestran tendencias similares cuando se emplea sistemas bifásicos (70-30)% y (30-70)% tolueno-agua llegando a conversiones de sustrato de 96% al cabo de 5 horas de

reacción. En el sistema tolueno-agua (50-50)% la conversión de Xilosa crece más lentamente, alcanzando 91% de conversión al final de la reacción. Respecto a las velocidades iniciales de conversión de D-xilosa ($r_{Xil.}^0$), **tabla VI-6**, se obtuvo mayores velocidades iniciales con mezclas tolueno-agua de composición (70-30)% ($r_{Xil.}^0$: **221 $\mu\text{mol}/\text{min g}$**) y (30-70)% ($r_{Xil.}^0$: **206 $\mu\text{mol}/\text{min g}$**) que en la mezcla (50-50)% ($r_{Xil.}^0$: **130 $\mu\text{mol}/\text{min g}$**). Cualitativamente, la misma tendencia fue observada para la velocidad inicial de formación de furfural, **figura VI-23** y **tabla VI-6**.

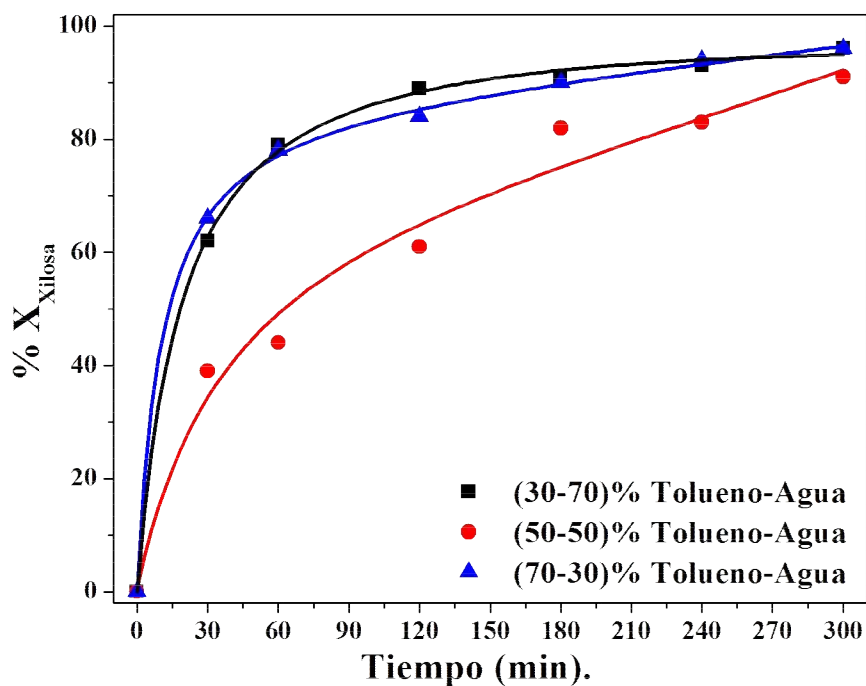


Figura VI- 21. Efecto de la proporción de fase orgánica en la conversión de D-xilosa; Catalizador: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g T: 140°C; P: 8-9 bar; agitación: >500rpm; solventes: (30-70), (50-50), (70-30)% tolueno-agua.

Tabla VI- 6. Deshidratación de D-Xilosa en mezclas tolueno-agua de diferente composición. Velocidad inicial de conversión de sustrato y formación de productos, r_i^0 , % X_{Xilosa} , % $\eta_{Furfural}$ máximo.

<i>Sistema</i>	<i>Velocidad Inicial</i>				<i>Actividad Catalítica t (300min)</i>	
	$r_{Xil.}^0$ $\mu\text{mol}/\text{min g}$	r_F^0 $\mu\text{mol}/\text{min g}$	$r_{Xitul.}^0$ $\mu\text{mol}/\text{min g}$	$\frac{r_F^0}{r_{Xitul.}^0}$	% X_{Xilosa}	% $\eta_{Furfural}$ máximo
Blanco ⁽¹⁾	66	0,06	7	0,01	30	4
(50:50)% Tolueno-Agua	130	14	37	0,38	91	17
(70:30)% Tolueno-Agua	221	43	15	3	96	60
(30:70)% Tolueno-Agua	206	16	40	0,41	96	26

⁽¹⁾ Blanco de reacción a T: 140°C y (50-50)% tolueno-agua. Agitación: >500rpm; catalizador: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; T: 140°C; P: 8-9 bar; $W_{\text{catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g; Solventes: (30-70), (50-50), (70-30)% tolueno-agua, 5 horas de reacción.

El rendimiento a furfural en la mezcla tolueno-agua (70-30)%, se incrementó continuamente con el progreso de la reacción, **figura VI-22 (Izq.)**, con pendiente casi constante, alcanzando un valor de 60% a las 4 h de reacción y sólo parece desacelerar la producción de furfural entre la cuarta y quinta hora de reacción. Este es un resultado experimental importante, dado que en la literatura no se ha informado a 140°C y en presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un sistema de solventes (70-30)% tolueno-agua, rendimientos a furfural a partir de D-Xilosa mayores del 30% [6]; incluso es superior en comparación al uso de heteropoliácidos en catálisis homogénea a 140°C y (70-30)% tolueno-agua ($\eta_{Furfural}$: 54% en 24 horas de reacción) [15], y comparables a los rendimientos alcanzados con catalizadores sólidos funcionalizados (sulfonados) a 140°C y (70-30)% tolueno-agua, como; MCM-41-SO₃H ($\eta_{Furfural}$: 69% en 4 horas de reacción) [12] y SBA-

15-SO₃H ($\eta_{Furfural}$: 63% en 20 horas de reacción) [16], todos en las mismas condiciones de reacción empleadas en esta tesis.

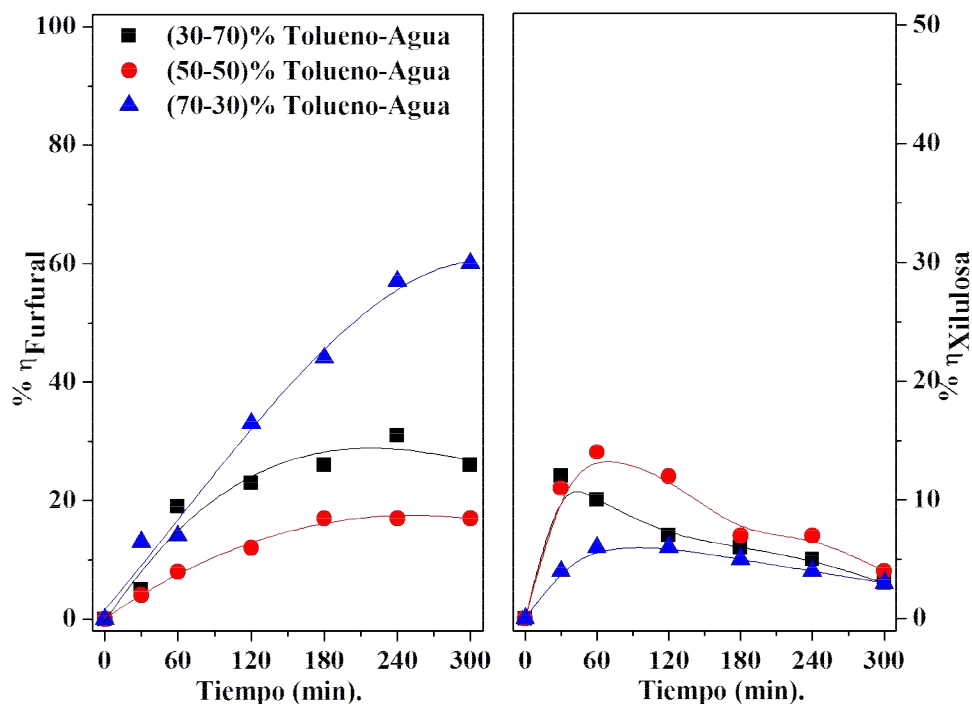


Figura VI- 22. Efecto de la proporción de fase orgánica en el rendimiento a furfural (Izq.) y xilulosa (Der.) Catalizador: γ -Al₂O₃; W_{catal.}: 1,0 g; W_{D-Xilosa}: 1,5 g T: 140°C; P: 8-9 bar; Solventes: (30-70), (50-50), (70-30)% tolueno-agua.

Sin embargo, para la mezcla tolueno-agua (30-70)% se observa una desaceleración en la formación de furfural a partir de 2 horas de reacción, con un máximo de rendimiento ($\eta_{Furfural}$: 32%) a 4 horas de reacción con una leve disminución ($\eta_{Furfural}$: 26%) al final de la reacción. Este comportamiento indica un consumo de furfural por reacciones de degradación, lo cual es comprensible ya que como se determinó anteriormente, en medio acuoso el furfural es inestable y tiende a perderse del medio reaccionante. Esto indicaría que no es conveniente trabajar con mezclas de solventes orgánico-acuoso de alta

proporción de fase acuosa. En definitiva, los resultados en **tabla VI-6** muestran que en los sistemas (70-30)% y (30-70)% tolueno-agua la γ -Al₂O₃ posee una actividad y selectividad hacia furfural mayor que en el sistema tolueno-agua (50-50)%.

Además, en la **figura VI-22 (Der.)**, se aprecia que el rendimiento a xilulosa es mayor en la mezcla tolueno-agua de (50-50)%, con un máximo de 14% a la hora de reacción, decayendo posteriormente con el avance de la reacción debido a su conversión a furfural. Por otro lado, con el uso de mezclas tolueno-agua de (30-70)% $\eta_{Xilulosa}$ alcanza un rendimiento máximo de 12% al cabo de la primera media hora, el cual disminuye luego conforme avanza la reacción. La menor producción de xilulosa se verificó en la mezcla tolueno-agua de (70-30)%, alcanzando un máximo de $\eta_{Xilulosa}$: 6% al cabo de 2 horas de reacción. Las velocidades iniciales de formación de xilulosa, **tabla VI-6**, muestran el siguiente orden; (50-50)% \approx (30-70)% > (70-30)% tolueno-agua. En la misma tabla se dan las relaciones de velocidades iniciales de formación de furfural (deshidratación) y de xilulosa (isomerización) ($r_F^0 / r_{Xilul.}^0$), las cuales muestran que en la mezcla tolueno-agua (70-30)% esta relación es alrededor de 8 y 7 veces mayor que en las mezclas tolueno-agua (50-50)% y (30-70)% respectivamente, lo que indica que en el sistema (70-30)% tolueno-agua está promovida la reacción de deshidratación por encima de la reacción de isomerización a bajos tiempos de reacción.

De igual forma que en el ítem anterior, se realizaron los cálculos de la composición (en fase vapor y fase líquida) de cada componente de la mezcla bifásica tolueno-agua en las diferentes proporciones en las que se trabajó. Los resultados se reúnen en la, **tabla VI-7**. En todos los casos, la composición de tolueno, furfural y agua en la fase líquida fue superior al 98%.

Tabla VI- 7. Relación de solventes en fase de vapor (FV) y en fase líquida (FL)
Catalizador: γ -Al₂O₃; W_{catal.}: 1,0 g; W_{D-Xilosa}: 1,5 g T: 140°C; P: 9 bar; Solventes: bifásicos
(50-50)%, (70-30)% y (30-70)% tolueno-agua.

<i>Solvente</i>	<i>%FV (Furfural)</i>	<i>%FL (Furfural)</i>	<i>%FV (Agua)</i>	<i>%FL (Agua)</i>	<i>%FV (Tolueno)</i>	<i>%FL (Tolueno)</i>
(50-50)%	0,16	99,84	0,24	99,76	0,79	99,21
(70-30)%	0,14	99,86	0,43	99,57	0,57	99,43
(30-70)%	0,27	99,73	0,16	99,84	1,40	98,60

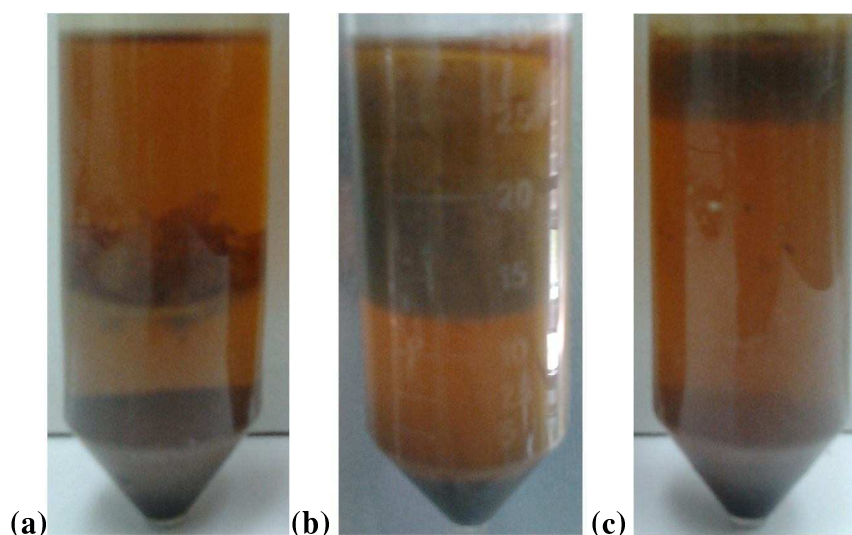


Figura VI- 23. Mezclas finales de reacciones de deshidratación; Catalizador: γ -Al₂O₃; W_{catal.}: 1,0 g; W_{D-Xilosa}: 1,5 g T: 140°C; P: 8-9 bar; agitación: >500rpm; solventes: (a) (70-30), (b) (50-50), (c) (30-70)% tolueno-agua.

En la **figura VI-23** se aprecian fotos obtenidas al final de las experiencias catalíticas realizadas en las mezclas tolueno-agua (70-30)% (a), (50-50)% (b), (30-70)% tolueno-agua (c). En la mezcla (70-30)% se observa claramente la presencia de un sólido de aspecto gelatinoso en la interfase tolueno-agua en los tres sistemas, más voluminosos pero similares al observado en los ensayos de degradación de furfural, **figura VI-7**, y que pueden ser producto de las reacciones de pérdida de furfural por resinificación y/o condensación. En la

mezcla (30-70)% se aprecia en la fase superior (tolueno), la formación de una capa del mismo material de aspecto gelatinoso mucho más abundante, lo que concuerda con la menor producción de furfural, mientras que en la mezcla (50-50)% tolueno-agua el sólido parece estar más disperso y no se aprecia con claridad.

VI-2.5. Conversión de D-Xilosa a Furfural Empleando Distintos Catalizadores Ácidos.

Para estudiar el efecto de la naturaleza y fortaleza ácida de los catalizadores en la reacción estudiada, se realizaron experiencias a una temperatura de 140°C en un sistema de solventes bifásicos (50-50)% tolueno-agua y $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-xilosa}}$: 1,5 g. Se eligieron los siguientes catalizadores para realizar el estudio: zeolíticos (HMCM-22, HBEA y Sn-BEA) y no zeolíticos ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Amberlyst-36). Se compararon las conversiones de D-xilosa, rendimiento a furfural como producto principal y a productos de isomerización (xilulosa y lixosa) para determinar qué tipo de catalizador es más activo en la reacción de deshidratación de D-xilosa. Además estos resultados obtenidos fueron comparados con el blanco de reacción (sin catalizador) en las mismas condiciones experimentales.

VI-2.5.1. Influencia del Catalizador en la Conversión de D-Xilosa, Producción de Furfural y Xilulosa.

Los resultados de actividad catalítica se muestran en las **figuras VI-24** y **VI-25** y en la **tabla VI-8**. En la **figura VI-24** se representó la conversión de D-Xilosa en función del tiempo de reacción obtenida sobre zeolitas y en la **figura VI-25** se graficó $\%X_{\text{Xilulosa}}$ vs t sobre sólidos no zeolíticos. Las velocidades iniciales de conversión de D-xilosa calculadas a partir de estas curvas, se muestran en la **tabla VI-8**.

De los valores de r_{xil}^0 , se infiere el siguiente orden de actividad inicial para las zeolitas: Sn-BEA > HBEA > HMCM-22. Luego de 5 horas de reacción, la conversión de D-xilosa fue casi total sobre las zeolitas Sn-BEA y HBEA (tabla VI-8) pero alcanzó sólo un 54% sobre HMCM-22. Estos resultados probablemente reflejan que la conversión de D-xilosa está limitada por control difusional de transferencia de materia sobre la zeolita HMCM-22. En efecto, esta zeolita posee un sistema de canales en dos dimensiones constituidos por bocas de poro de anillos de 10 miembros de $5,5 \times 4 \text{ \AA}$, las cuales conectan con cavidades delimitadas por anillos de 12 miembros, por lo que la difusión de las moléculas de D-xilosa hacia los sitios ácidos internos es más difícil. Además, la formación de productos voluminosos por reacciones de condensación y/o resinificación podrían

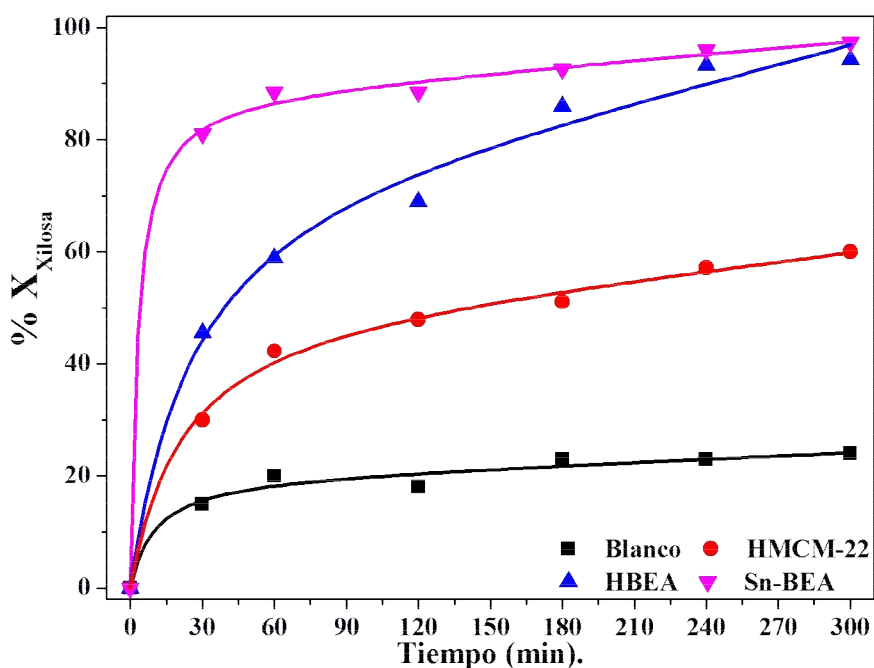


Figura VI- 24. Conversión de D-Xilosa con sólidos ácidos zeolíticos; $W_{\text{catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g T: 140°C ; P: 9 bar; agitación: $>500\text{rpm}$; solvente: (50-50)% tolueno-agua.

bloquear la estructura porosa, impidiendo el acceso de la D-xilosa a los sitios activos internos de las partículas del sólido. En comparación, la estructura porosa de la zeolita HBEA y Sn-BEA constan de sistemas de canales en tres dimensiones constituidos por bocas de poros de anillos de 12 miembros de 7,1 x 7,3 Å [17].

Por otra parte, de acuerdo con los valores de r_{xil}^0 en la **tabla VI-8**, la actividad inicial de los catalizadores no zeolíticos para la conversión de D-xilosa siguió el siguiente orden; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Amberlyst-36}$. Con todos estos catalizadores se alcanzan conversiones de alrededor de 90% al cabo de 5 horas de reacción, **figura VI-25**. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, un catalizador de acidez netamente Lewis, de fortaleza media, según se determinó por ensayos por IR de piridina, **capítulo IV**, muestra la mayor actividad catalítica frente a la conversión de D-xilosa. Un comportamiento muy cercano fue obtenido con el uso de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, un catalizador de naturaleza ácida con una combinación Brønsted-Lewis (relación B/L: 0,5), de fortaleza media, según se extrae de las caracterizaciones realizadas por IR de piridina. Finalmente, la Amberlyst-36, un catalizador con acidez netamente Brønsted, presenta la menor velocidad inicial de conversión del sustrato, como se indica en la **tabla VI-8**. Además, todos estos catalizadores muestran una mayor actividad comparado con el blanco de reacción (sin catalizador presente), demostrando el efecto catalítico neto de estos catalizadores en la conversión del sustrato y que no es posible lograr por un efecto térmico neto. En general los catalizadores que mayor conversión a D-xilosa alcanzaron fueron los que poseen sitios ácidos Lewis (Sn-Beta y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y luego los catalizadores con sitios ácidos Lewis+Brønsted (con mayor contenido de Lewis, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), posteriormente los catalizadores con sitios Lewis+Brønsted (con mayor contenido de Brønsted, HMCM22).

En resumen, la actividad inicial para convertir D-xilosa de todos los catalizadores utilizados fue: Sn-BEA > HBEA > γ -Al₂O₃ > HMCM-22 > SiO₂-Al₂O₃ > Amberlyst-36 > Blanco.

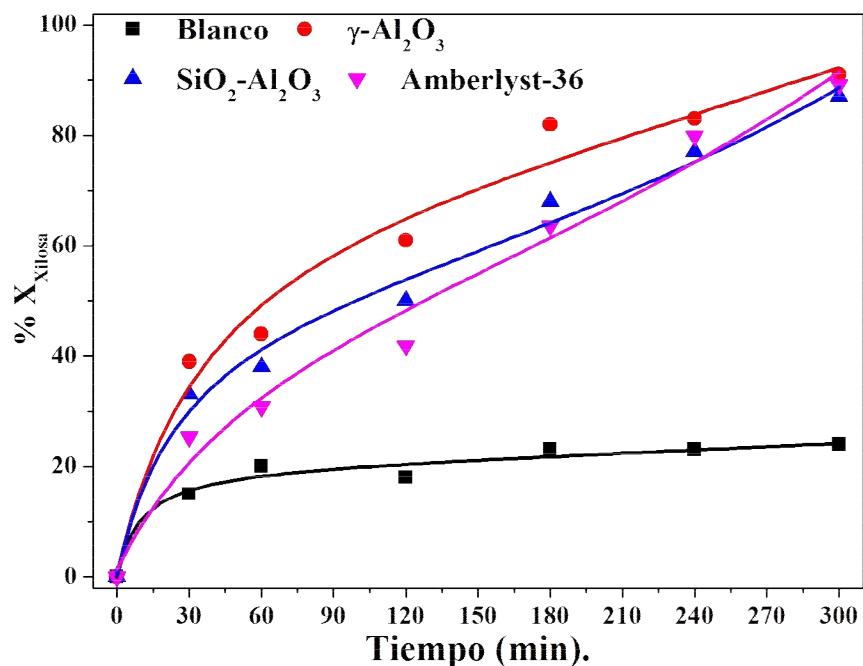


Figura VI- 25. Conversión de D-Xilosa con sólidos ácidos no zeolíticos; $W_{\text{catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g T: 140°C; P: 9 bar; agitación: >500rpm; solvente: (50-50)% tolueno-agua.

Los perfiles de rendimiento a furfural y xilulosa al emplear catalizadores zeolíticos se muestran en la **figura VI-26**. A partir de estas curvas se determinaron las velocidades iniciales de formación de furfural y de xilulosa; los valores obtenidos se muestran en **tabla VI-8**. Se observa que la actividad inicial de las zeolitas para formar ambos productos se dio en el siguiente orden: Sn-BEA > HBEA > HMCM-22. Esto muestra que tanto la reacción de isomerización como la reacción de deshidratación en estas condiciones están favorecidas por la presencia de sitios ácidos de naturaleza netamente Lewis sobre la zeolita Sn-BEA.

Esta zeolita produjo un rendimiento máximo de furfural de $\eta_{Furfural}$: 25% aproximadamente al cabo de 4 horas de reacción; luego la concentración de furfural en la mezcla reaccionante disminuyó, probablemente por reacciones de degradación.

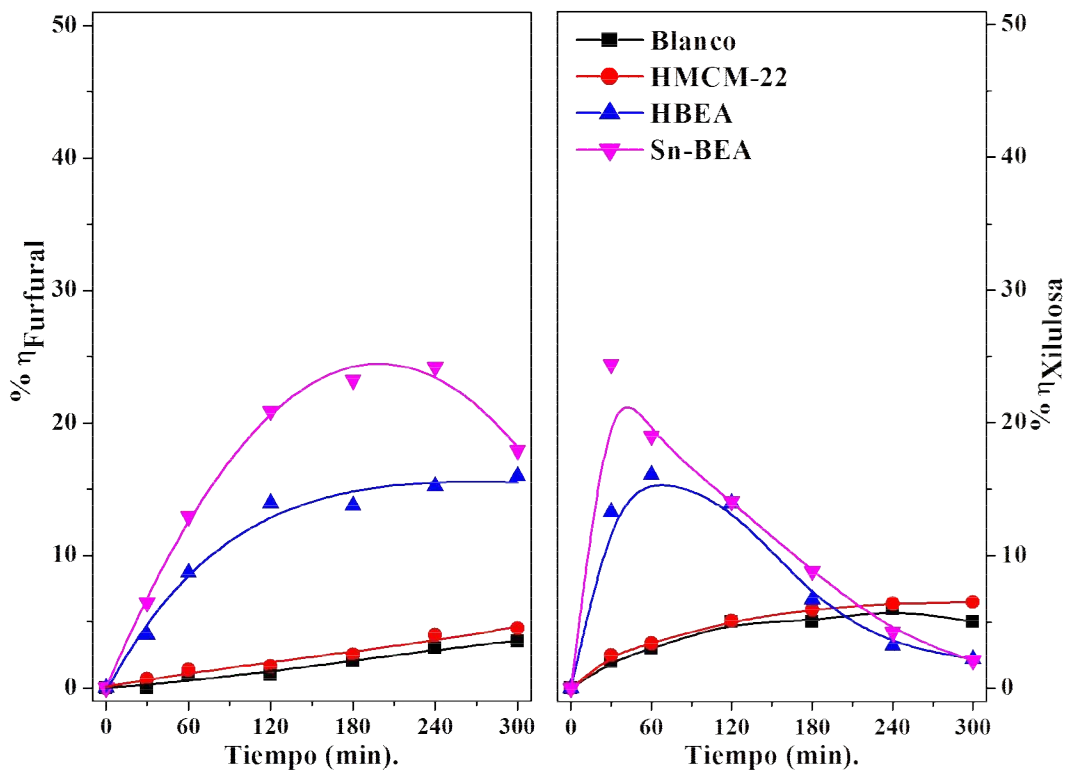


Figura VI- 26. Rendimiento a furfural (Izq.) y xilulosa (Der.); Catalizadores ácidos zeolíticos; $W_{catal.}$: 1,0 g; $W_{D-Xilosa}$: 1,5 g T: 140°C; P: 9 bar; agitación: >500rpm; Solvente: (50-50)% tolueno-agua.

En cambio, el rendimiento a furfural sobre la zeolita HBEA alcanzó un 15% las 2 horas de reacción, manteniéndose aproximadamente constante hasta el final del ensayo catalítico. Por otro lado, con la zeolita HMCM-22 el rendimiento a furfural fue bajo, del orden de 4% al cabo de 5 horas de reacción, con un perfil similar al correspondiente al blanco de reacción (sin catalizador) lo que indica la baja actividad de esta zeolita frente a la

reacción estudiada, lo que es atribuible a problemas difusionales, como se discutió anteriormente.

En la **figura VI-27** se graficó la evolución de la concentración de furfural en ambas fases (acuosa y orgánica) durante el ensayo catalítico con las distintas zeolitas. Se observa que cuando se utilizó HMCM-22 los moles en ambas fases (acuosa y orgánica) son muy bajas con un leve aumento en los moles en fase orgánica a partir de la segunda hora de reacción, sin embargo su producción es muy baja comparada con las demás zeolitas ensayadas. Respecto al uso de HBEA, la relación de las concentraciones de furfural en ambas fases se mantuvo aproximadamente constante, en un valor promedio de 3,7 muy similar al valor de la constante de reparto calculada previamente. En cambio, cuando se utilizó Sn-BEA, se observó una disminución importante de los moles de furfural en la fase orgánica después de las 4 horas de reacción, manteniéndose aproximadamente constante la concentración de furfural en la fase acuosa. Según los resultados presentados en la **sección VI-2.2**, la degradación de furfural ocurre predominantemente en la fase acuosa. Estos resultados pueden interpretarse considerando que la pérdida de furfural del medio acuoso es compensada rápidamente por una transferencia de masa desde la fase orgánica a la fase acuosa para así establecer rápidamente el equilibrio entre ambas fases, ya que la relación de las concentraciones de furfural en fase orgánica y en fase acuosa no permaneció constante y el valor de dicha relación fue superior al de la correspondiente constante de reparto.

Respecto de la formación de xilulosa, se observa en la **figura VI-26 (Der.)** que la zeolita Sn-BEA es más activa para reacciones de isomerización que las demás zeolitas ensayadas, lo cual es consistente con lo que se reporta en literatura [1-3].

Tabla VI- 8. Velocidad inicial de conversión de sustrato y formación de productos, r_i^0 , % X_{Xilosa} , % $\eta_{Furfural}$ máximo y, acidez de catalizadores usados.

<i>Catalizador</i>	<i>Velocidades Iniciales</i>				<i>Actividad Catalítica t (300min)</i>		<i>Acidez</i>		
	$r_{Xil.}^0$ $\mu\text{mol/min g}$	r_F^0 $\mu\text{mol/min g}$	$r_{Xilul.}^0$ $\mu\text{mol/min g}$	$\frac{r_F^0}{r_{Xilul.}^0}$	% X_{Xilosa}	% $\eta_{Furfural}$ <i>máximo</i>	<i>TPD- NH₃</i> ($\mu\text{mol/g}$)	<i>IR-Pyr⁽¹⁾</i> <i>T_{desorción}: 150°C</i> <i>Sitios Lewis</i> <i>Sitios Brønsted</i>	
Blanco	66	0,06	7	0,01	30	4	-	-	-
HMCM-22	130	2	6	38×10^{-2}	60	5	479	176	560
HBEA	226	12	62	20×10^{-2}	94	16	560	309	387
Sn-BEA	392	22	135	16×10^{-2}	96 ⁽²⁾	24 ⁽²⁾	50	233 ⁽³⁾	-
Amberlyst-36	117	47	0	-	80 ⁽²⁾	24 ⁽²⁾	5400 ⁽⁴⁾	-	-
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	130	14	37	38×10^{-2}	91	17	190	215	-
SiO₂-Al₂O₃	110	31	51	60×10^{-2}	77 ⁽²⁾	25 ⁽²⁾	467	123	56

⁽¹⁾ T_{ads} : 25°C. Sitios Lewis: 1440-1460 cm^{-1} . Sitios Brønsted: 1540 cm^{-1} , ⁽²⁾ máximo a 240 minutos, ⁽³⁾ Se reporta a temperatura ambiente, $T_{\text{desorción}}$: 150°C no hay piridina. ⁽⁴⁾ Dato del fabricante. T: 140°C; P: 9 bar; $W_{\text{catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g; Solvente: (50-50)% tolueno-agua, 5 horas de reacción.

Además, los datos en **tabla VI-8** muestran que la relación de velocidades iniciales de formación de productos (r_F^0/r_{Xilul}^0), fue 0,16 sobre Sn-BEA y alrededor de 0,20 para HBEA y 0,38 para HMCM22. Estos valores no muestran una tendencia referente a si una reacción está promovida a bajos tiempos de reacción, lo que se puede decir es que en todos los casos la velocidad inicial de isomerización fue mayor que la de deshidratación.

Cabe resaltar que con el uso de la zeolita Sn-BEA la r_{Xilul}^0 es casi 6 veces mayor que la r_F^0 , lo que indica claramente que está más favorecida la isomerización sobre la deshidratación. Sin embargo, esta diferencia no es tan marcada en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, donde la r_{Xilul}^0 es solo 3 veces mayor que la r_F^0 , ambas con sitios ácidos netamente Lewis. Esta diferencia en las velocidades iniciales de los dos catalizadores se debe a la diferencia en

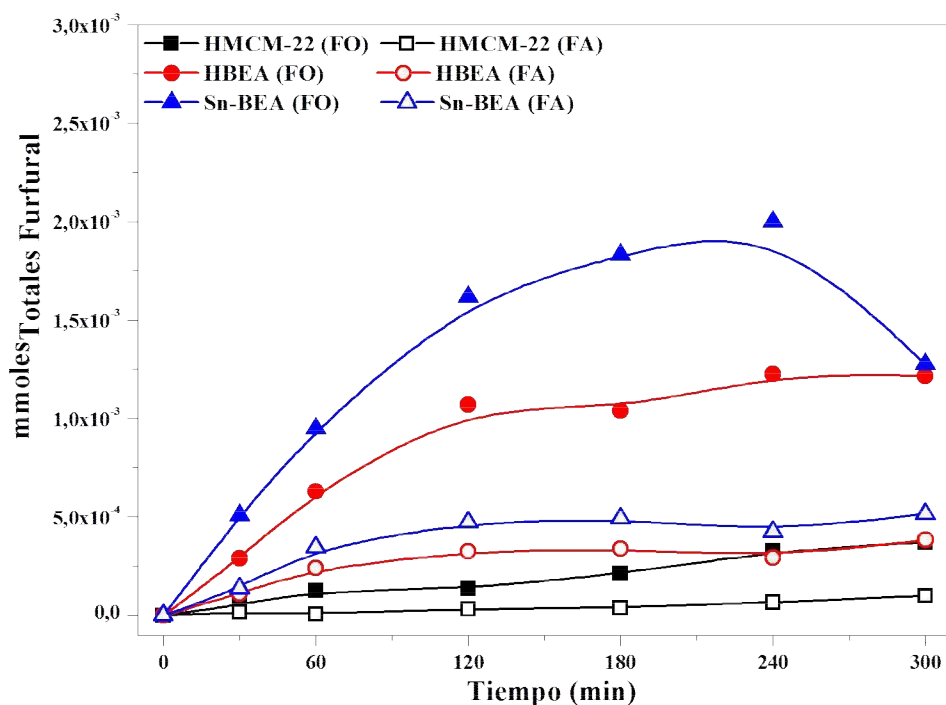


Figura VI- 27. Evolución mmoles totales de furfural (FO: Fase Orgánica, FA: Fase Acuosa); Catalizadores ácidos zeolíticos; $W_{\text{catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g T: 140°C; P: 9 bar; agitación: >500rpm; solvente: (50-50)% tolueno-agua.

densidad y fortaleza de esos ácidos, lo que parece ser es que con sitios más fuertes y una mayor densidad de ellos hace que las velocidades iniciales de formación de xilulosa y furfural no sean tan distantes.

VI-2.5.2. Performance Catalítica y Propiedades Ácidas Superficiales.

Se ha propuesto en la literatura que la conversión de D-xilosa a xilulosa y lixosa es promovida esencialmente por sitios ácidos superficiales de Lewis. Específicamente, la reacción sobre la zeolita Sn-BEA ocurriría por un mecanismo similar al reportado para la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), según se muestra en la **figura VI-28**, de acuerdo con estudios realizados empleando teoría de densidad funcional (DFT) [18]. Según el mecanismo de en esta figura, en primera instancia se forma el intermediario 1, en donde

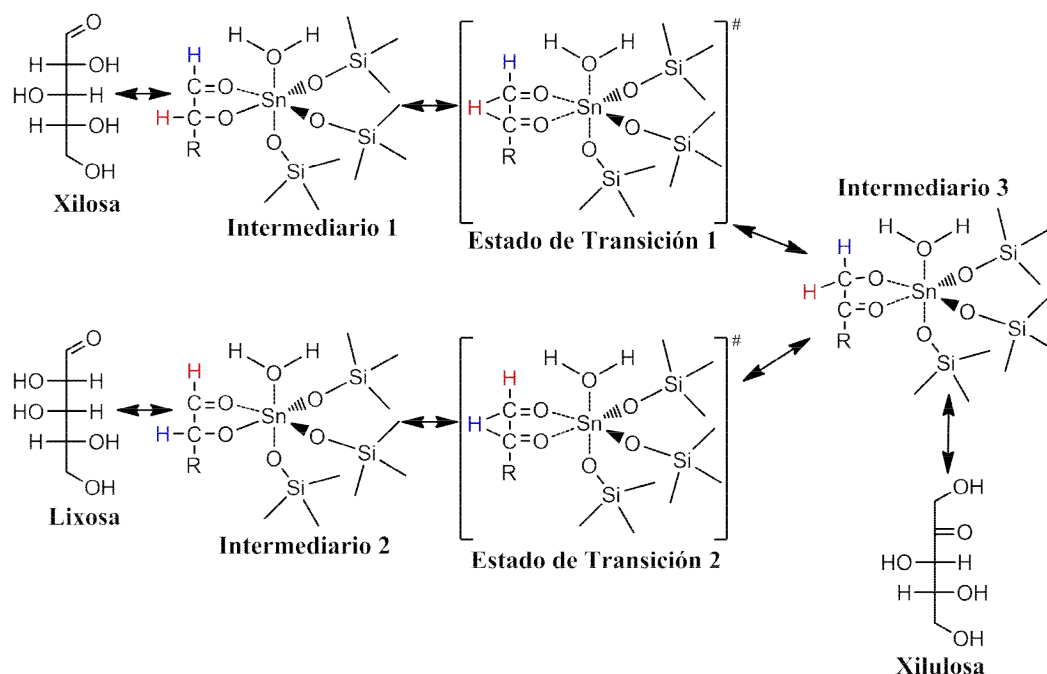


Figura VI- 28. Mecanismo propuesto para reacción de isomerización de xilosa con Sn-BEA.

el estaño se coordina con los átomos de oxígeno del grupo carbonilo y con el del grupo hidroxilo aledaño al grupo carbonilo. Después se establece un intermediario 3 que se forma pasando por un estado de transición 1 en donde ocurre una transferencia de un átomo de hidrógeno con una migración del doble enlace carbono-oxígeno al carbono aledaño formándose una cetopentosa (xilulosa), un carbohidrato que es un isómero estructural de la D-xilosa. Esta reacción posee una barrera energética de 64,9 kJ/mol [1, 3], **figura VI-29**. Además, a partir del intermediario 3 se puede formar lixosa. La D-xilosa y la lixosa son epímeros entre sí, es decir que son esteroisómeros que poseen una configuración diferente en solo un carbono quiral.

Adicionalmente, en la **figura VI-29**, se aprecia el esquema de reacción de isomerización y deshidratación de D-xilosa a furfural, en donde establecen las vías para la obtención de furfural en presencia de catalizadores ácidos con sitios Lewis [3], además establecen en presencia de estos catalizadores prevalece la reacción de isomerización sobre la reacción de deshidratación.

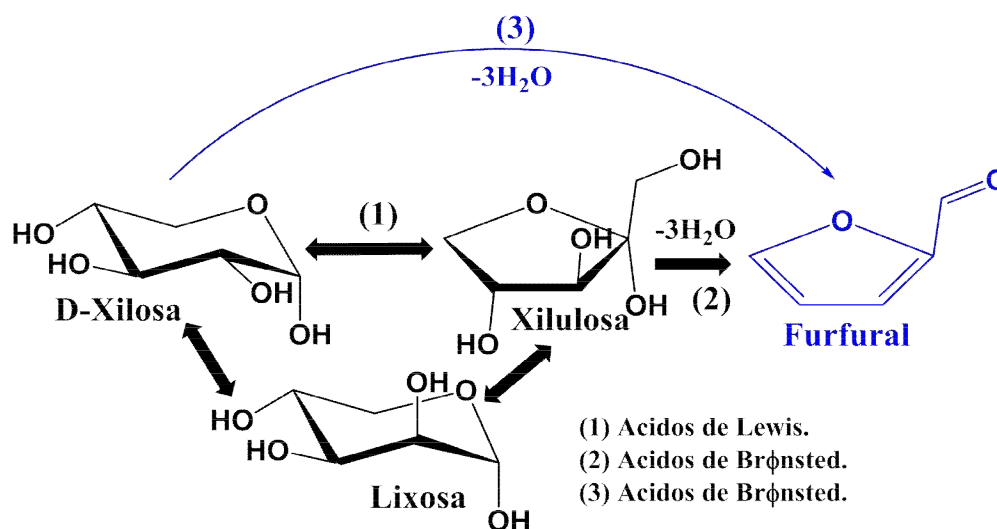


Figura VI- 29. Esquema simplificado de reacción de isomerización, catalizada por Sn-BEA y deshidratación, catalizada por ácidos de Brønsted.

El rendimiento a furfural y xilulosa con el uso de catalizadores ácidos no zeolíticos, se muestra en la **figura VI-30**, y según las velocidades iniciales de formación de furfural, **tabla VI-8**, su actividad se da en el siguiente orden; Amberlyst-36 > SiO₂-Al₂O₃ > γ-Al₂O₃ > Blanco, se observa que la Amberlyst-36 posee una mayor velocidad inicial de formación de furfural, mientras que SiO₂-Al₂O₃ y γ-Al₂O₃ poseen velocidades iniciales de formación de furfural similares. Sin embargo, el rendimiento a furfural sobre la resina Amberlyst-36 se desacelera después de la primera hora de reacción, haciéndose casi constante a 20% al cabo de cinco horas de reacción, lo que puede deberse a las degradación del furfural formado, el cual interactúa fuertemente con la gran densidad de sitios ácidos Brønsted presentes en esta resina.

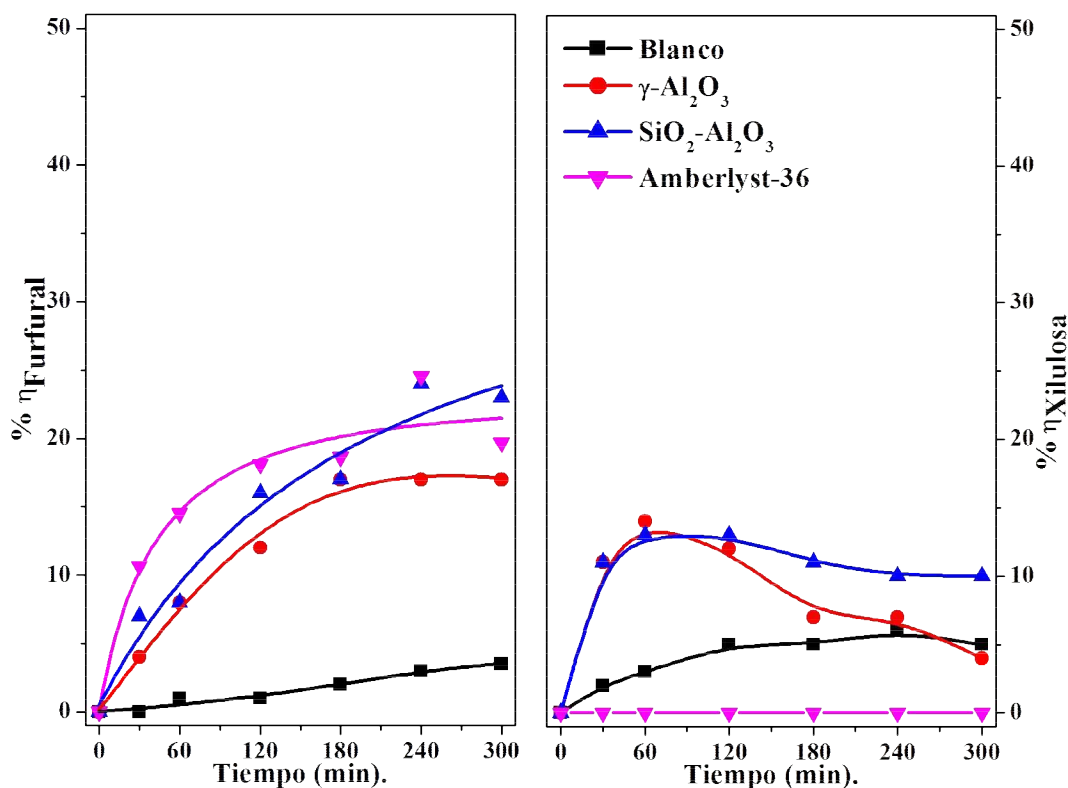


Figura VI- 30. Rendimiento a furfural (Izq.) y xilulosa (Der.); Catalizadores ácidos no zeolíticos; W_{catal.}: 1,0 g; W_{D-Xilosa}: 1,5 g T: 140°C; P: 9 bar; agitación: >500rpm; solvente: (50-50)% tolueno-agua.

También con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se aprecia una mayor desaceleración en la formación de furfural a partir de 2 h de reacción y que llega a un rendimiento constante de un 15% al cabo de 5 h de reacción. En cambio, la formación de furfural crece continuamente sobre la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ alcanzando un valor de η_{Furfural} : **24%** al cabo de 5 h de reacción.

Las velocidades iniciales de formación de xilulosa (**tabla VI-8**) siguieron el orden: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 \cong \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Blanco y Amberlyst-36 nulo}$. En la **figura VI-30** se aprecia que η_{Xilulosa} sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ alcanza un valor máximo a la hora de reacción, pero mientras que con $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se mantiene casi constante al cabo de 5 horas de reacción, con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ disminuye aproximadamente un η_{Xilulosa} : **10%**. Este último resultado sugiere que la xilulosa se está deshidratando produciendo furfural a medida que avanza la reacción. No obstante, no se verifica un aumento concomitante de la formación de furfural, probablemente porque el mismo se está degradando por reacciones paralelas.

También es importante mencionar que con el uso de la resina Amberlyst-36 no se produjo ningún otro producto identificable y cuantificable diferente al furfural, lo que sugiere esto es que en presencia de catalizadores de naturaleza ácida de Brønsted la reacción se rige por otro mecanismo. En general, con catalizadores de naturaleza ácida de Brønsted la D-xilosa no experimenta reacciones de isomerización como sí sucede con el uso de catalizadores ácidos de naturaleza Lewis, tales como la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Sn-BEA, (netamente sitios ácidos Lewis), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, HBEA (combinación de sitios ácidos Brønsted-Lewis).

Con este importante resultado se puede plantear el esquema de reacción de la **figura VI-31**. En este esquema se ve que por las vías **(1)-(2)** se obtiene furfural pasando por la xilulosa. La vía **(2)** se da por la presencia de sitios ácidos de naturaleza Brønsted o Lewis,

ya que con el uso de catalizadores con sitios ácidos netamente Lewis (γ - Al_2O_3 y Sn-BEA) también se obtiene furfural a partir de la xilulosa como se ha reportado en la literatura [1, 3] y como se ve aprecia experimentalmente en las **figura VI-26 y 30**, en donde se obtienen máximos en el rendimiento al isómero a bajos tiempos de reacción y su posterior consumo por reacciones de deshidratación. Por la vía (3) se puede obtener furfural por deshidratación directa de la D-xilosa utilizando catalizadores que contenga esencialmente sitios ácidos de Brønsted, tal como se observó en esta tesis al emplear la resina Amberlyst-36.

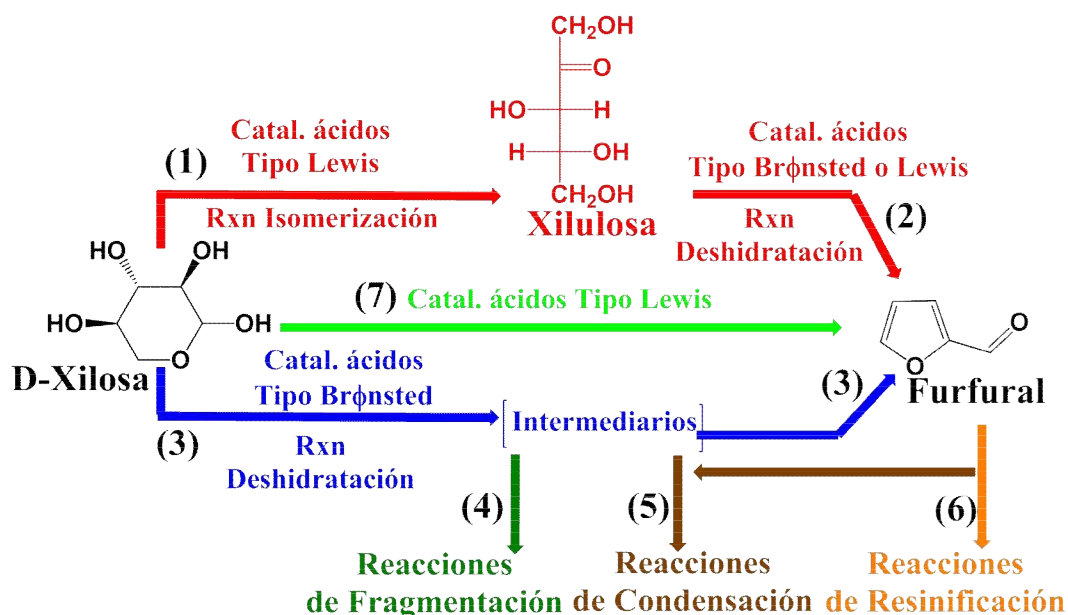


Figura VI- 31. Esquema de reacción considerando la naturaleza ácida del catalizador.

En la **figura VI-32** se plantea un posible mecanismo de cómo ocurriría la deshidratación de D-xilosa sobre sitios ácidos netamente Brønsted, tomando como base mecanismos previos propuestos para esta deshidratación utilizando H_2SO_4 [19] y también trabajos referidos a la deshidratación de alcoholes sobre sólidos de acidez Brønsted [20]. En la **figura VI-32** se plantea que en primera instancia dos grupos hidroxilos adyacentes de la D-

xilosa interactúan con un sitio ácido de Brønsted y paso siguiente ocurre la pérdida de una molécula de agua. Como esta pérdida genera una carga sobre un átomo de carbono, para compensarla se genera un doble enlace entre el heteroátomo de oxígeno del anillo y el carbono cargado. Luego se produce la apertura del anillo y la formación de un ciclo de 5 átomos con un heteroátomo de oxígeno; posteriormente un sitio ácido aledaño puede activar un grupo hidroxilo del ciclo y por una reacción de eliminación generar una insaturación. Este paso puede repetirse con otro grupo hidroxilo generando otra insaturación en el anillo de cinco miembros. Seguidamente se regenera el sitio ácido por la ruptura del enlace oxígeno (heteroátomo del anillo)-hidrógeno y la formación de un enlace entre el oxígeno del catalizador y el hidrógeno compensando las cargas parciales generadas.

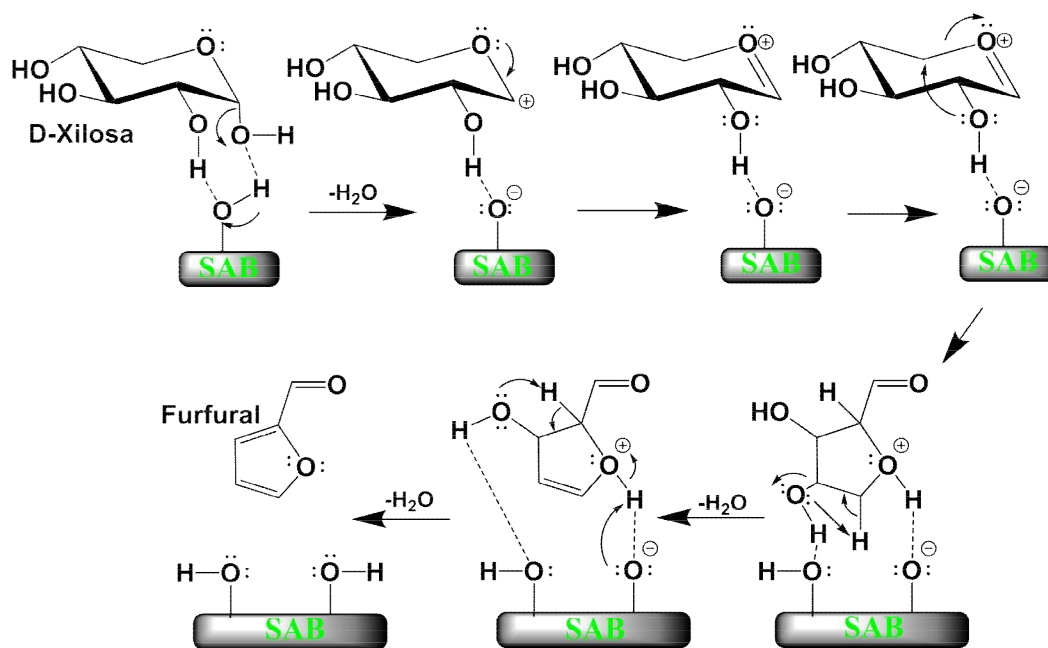


Figura VI- 32. Mecanismo propuesto para la deshidratación de D-xilosa sobre sitios ácidos de naturaleza Brønsted.

Por otra parte, la ruta (7) corresponde a la deshidratación directa de D-xilosa a furfural sobre catalizadores conteniendo esencialmente sitios ácidos de Lewis. Los resultados obtenidos con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Sn-BEA, mostraron una producción importante de furfural a bajos tiempos de reacción, lo cual no se puede explicar pensando en la ruta **D-xilosa**→**xilulosa**→**furfural**. En la **figura VI-33** se propone un mecanismo para la deshidratación de D-xilosa a furfural en presencia de sitios ácidos Lewis. En el mismo se sugiere que en primera instancia hay una interacción entre un oxígeno de un grupo hidroxilo del carbohidrato con el metal electrodeficiente. Posteriormente un grupo hidroxilo aledaño sustrae un átomo de hidrógeno del primer grupo hidroxilo y se da la eliminación de agua, generando una insaturación (grupo carbonilo) y un re-arreglo del ciclo de seis miembros a uno de cinco que cuenta con un átomo de oxígeno como heteroátomo. Enseguida otro sitio ácido interacciona con otro grupo hidroxilo y así se produce la eliminación de un átomo de hidrógeno aledaño generando una insaturación por eliminación

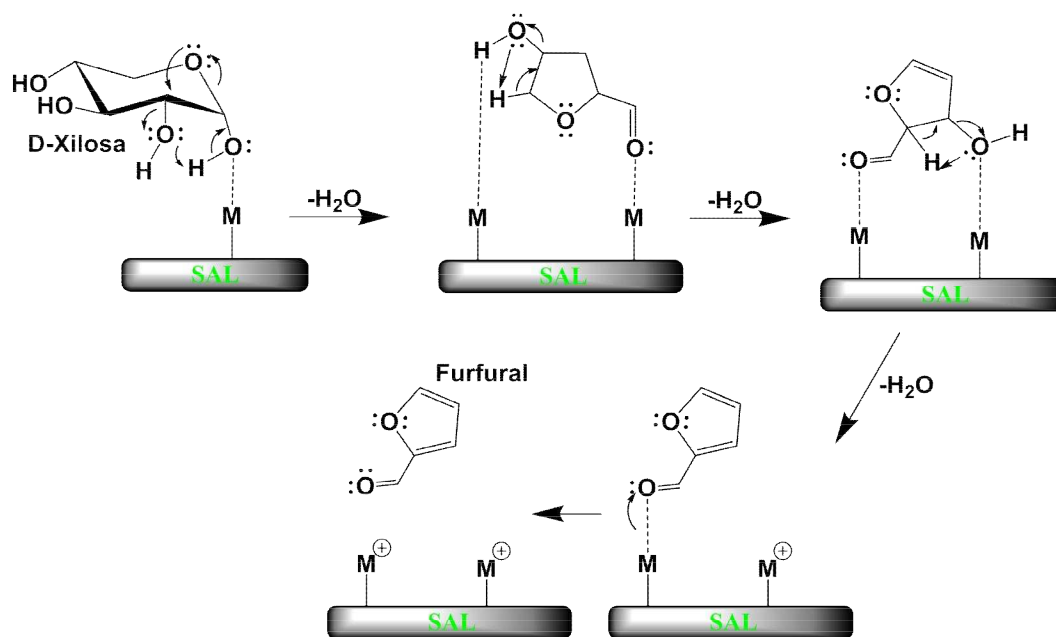


Figura VI- 33. Mecanismo propuesto para la deshidratación de D-xilosa sobre sitios ácidos de naturaleza Lewis.

de agua. Esta interacción se repite con otro grupo hidroxilo del carbohidrato generando otra insaturación, posteriormente la interacción entre el oxígeno y el metal desaparece y se regenera el sitio electrodeficiente y se produce una molécula de furfural.

En resumen, la zeolita la Sn-BEA, que posee sólo sitios ácidos de Lewis, exhibe elevada actividad y selectividad inicial para formar furfural. Esta actividad fue unas 2 veces mayor que la alcanzada sobre HBEA, la cual posee sitios ácidos Lewis:Brønsted de fortaleza media en una relación aproximadamente de (1:0,8). Esto indica el efecto neto de la diferencia en la naturaleza acida y su fortaleza en la producción de furfural. Es decir, a pesar que la zeolita HBEA posee sitios de ambas naturalezas ácidas de mayor fortaleza que la Sn-BEA, el furfural es mayoritariamente producido en este último catalizador.

Por otra parte, la resina Amberlyst-36 exhibió la velocidad inicial de formación de furfural más elevada de los catalizadores ensayados, pero a medida que avanzó la reacción promovió reacciones de degradación del furfural formado. Una limitación adicional de este catalizador es que se descompone a alrededor de 150°C. Con la SiO₂-Al₂O₃, que es macroporosa y posee una densidad media de sitios ácidos Lewis:Brønsted en relación (1:0,5) de fortaleza alta, se obtienen rendimientos a furfural superiores que con la resina al cabo de 5 horas de reacción. Esto indica que la combinación de propiedades que exhibe la SiO₂-Al₂O₃, la hace más adecuada, entre los catalizadores probados, para obtener selectivamente furfural. Adicionalmente, la SiO₂-Al₂O₃ es más económica que la resina (Amberlyst-36 US 741/Kg y SiO₂-Al₂O₃ US 137/Kg, según fuente Sigma-Aldrich).

En definitiva de los resultados obtenidos en este capítulo surge que los catalizadores más eficientes para producir furfural a partir de D-xilosa son Sn-BEA y SiO₂-Al₂O₃. Con ellos se buscará a continuación incrementar el rendimiento a furfural optimizando las

condiciones de operación y las concentraciones relativas de los sistemas de solventes bifásicos a utilizar. Los resultados obtenidos se mostrarán y discutirán en el **capítulo VII**.

VI-3. Resumen.

En ausencia de catalizador y en medio acuoso, la D-xilosa forma, con baja cinética, preferencialmente el producto de isomerización (xilulosa) sobre el producto de deshidratación (furfural). En presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se produce un incremento considerable de las velocidades de conversión de D-xilosa y de formación de furfural. El rendimiento a furfural presenta un máximo a bajos tiempos de reacción y a medida que avanza la reacción se degrada lentamente en el medio acuoso. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ también cambia la distribución de productos, aumentando la selectividad al producto de deshidratación (furfural) sobre el producto de isomerización (xilulosa).

Ensayos de degradación de furfural llevados a cabo en ausencia y en presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando como solventes agua, tolueno y tolueno-agua (50-50)% mostraron que en todos los casos la pérdida de furfural es mayor en presencia de catalizador. Además, se observó que en agua el furfural se degrada mayoritariamente y que el tolueno ofrece mayor estabilidad. Esto indicó la necesidad de un sistema bifásico para estabilizar el furfural presente en el medio.

El efecto de la naturaleza del solvente orgánico utilizado sobre la deshidratación de D-xilosa a furfural, se estudió sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando mezclas (50-50)% de agua-butanol, agua-MIBK y agua- tolueno. En las condiciones de reacción utilizadas, el mayor rendimiento a furfural se obtuvo en la mezcla tolueno-agua. También en esta mezcla se

observó la menor degradación del furfural formado. Cálculos de la composición de la fase de vapor y la fase líquida en las condiciones de reacción, mostraron que en todos los casos los componentes de la mezcla reaccionante se encuentran aproximadamente en un 99% en la fase líquida.

El efecto de la composición relativa de la mezcla tolueno-agua sobre la actividad y selectividad catalíticas, se estudió llevando a cabo la reacción sobre γ -Al₂O₃ en mezclas tolueno-agua de diferente composición, a saber: (70-30)%, (50-50)% y (30-70)%. En la mezcla tolueno-agua (70-30)%, r_F^0 fue tres mayor que en la mezcla (50-50)% y r_{Xilul}^0 dos veces menor, mostrando que al aumentar la proporción de tolueno en la mezcla de solventes se favorece selectivamente la formación de furfural por deshidratación directa de D-xilosa. El mayor rendimiento a furfural (60%) se obtuvo en la mezcla tolueno-agua (70-30)% y este rendimiento mayor que los informados hasta el presente en la literatura empleando γ -Al₂O₃ como catalizador. Además, la pérdida de furfural en el medio reaccionante por reacciones consecutivas de resinificación y condensación resultó menor cuando la concentración del solvente orgánico se incrementó en las mezclas agua-solvente orgánico.

La reacción de conversión de D-xilosa se estudió empleando zeolitas Sn-BEA, HBEA y HMCM-22. Esta última zeolita no convirtió completamente la D-xilosa porque la reacción está limitada por control difusional de transferencia de materia que dificulta el acceso del reactivo hacia los sitios ácidos dentro de los poros del material. La velocidad inicial de conversión de D-xilosa fue mayor sobre Sn-BEA que sobre HBEA, aunque ambas zeolitas convirtieron completamente la D-xilosa al final de los ensayos catalíticos de 5 horas. La zeolita Sn-BEA, que posee esencialmente sitios ácidos de Lewis de mediana y

baja fuerza, fue más activa y selectiva que la HBEA (que exhibe alta densidad de sitios ácidos Lewis/ Brønsted de mediana y alta fuerza) para formar furfural.

La reacción de conversión de D-xilosa a furfural se estudió también sobre catalizadores ácidos no zeolíticos, a saber: γ -Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ y resina Amberlyst-36. La actividad inicial para la conversión de D-xilosa a furfural siguió el orden: Amberlyst-36 > SiO₂-Al₂O₃ > γ -Al₂O₃. Rendimientos a furfural de 24% fueron obtenidos al cabo de las 5 h de reacción sobre Amberlyst-36 (que posee sólo sitios ácidos de Brønsted) y SiO₂-Al₂O₃ (que posee sitios ácidos de Brønsted y Lewis). Sin embargo, la formación de xilulosa y xilosa fue despreciable sobre Amberlyst-36, indicando que la isomerización de D-xilosa a estos productos sólo es promovida en presencia de sitios ácidos de Lewis.

En base a los resultados obtenidos, se propuso que la formación de furfural a partir de D-xilosa puede ocurrir por tres rutas de reacción: i) La deshidratación directa de D-xilosa sobre sitios ácidos de Brønsted; ii) La deshidratación directa de D-xilosa sobre sitios ácidos de Lewis; iii) La ruta **D-xilosa**→**xilulosa**→**furfural**). En este caso, la isomerización de D-xilosa a xilulosa ocurriría sólo sobre sitios ácidos de Lewis mientras que la deshidratación consecutiva a furfural podría ocurrir tanto sobre sitios de Lewis como de Brønsted.

De los resultados obtenidos en este capítulo surge que los catalizadores más eficientes para producir furfural a partir de D-xilosa son Sn-BEA y SiO₂-Al₂O₃. Con ellos se buscará en el próximo capítulo incrementar el rendimiento a furfural optimizando las condiciones de operación y las concentraciones relativas de los sistemas de solventes bifásicos a utilizar.

VI-4. Referencias Bibliográficas.

1. V. Choudhary, A.B.P., S. I. Sandler, D. G. Vlachos, R. F. Lobo, *Xylose Isomerization to Xylulose and its Dehydration to Furfural in Aqueous Media*. ACS Catalysis, 2011. **1**: p. 1724-1728.
2. V. Choudhary, S.C., D. G. Vlachos, *Insights into the isomerization of xylose to xylulose and lyxose by a Lewis acid catalyst*. Carbohydrate Research, 2013. **368**: p. 89-95.
3. V. Choudhary, S.S., D. Vlachos, *Conversion of Xylose to Furfural Using Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Aqueous Media*. ACS Catalysis, 2012. **2**: p. 2022-2028.
4. Zeitsch, K., *The Chemistry and Technology of Furfural and its many by-products*. Sugar Series2000, Amsterdam: Elsevier.
5. A. Gandini, M.N.B., *Furans in Polymer Chemistry*. Progress in Polymer Science, 1997. **22**: p. 1203-1379.
6. S. Kim, S.Y., Y. Kim, S. Lee, H. Lee, K. Park, E. Park., *Dehydration of D-Xylose into Furfural over H-Zeolites*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011. **28**(3): p. 710-716.
7. V. Ordonsky, J.v.d.S., J. Schouten, T. Nijhuis *The Effect of Solvent Addition on Fructose Dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in Biphasic System Over Zeolites*. Journal of Catalysis, 2012. **287**: p. 68-75.
8. R. Weingarten, G.T., W. Conner Jr., G. Huber, *Design of Solid Acid Catalysts for Aqueous-Phase Dehydration of Carbohydrates: The Role of Lewis and Brønsted Acid Sites*. Journal of Catalysis, 2011. **279**: p. 174-182.

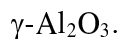
9. T. Cho, K.O., K. Kojima, *Measurement of Vapor-Liquid Equilibrium for Systems with Limited Miscibility*. Fluid Phase Equilibria, 1983. **11**(2): p. 137-152.
10. Ullmann, F., *Butanols*, in *Ullmanns Encyclopedia Industrial Chemistry* 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & KGaA: Weinheim. p. 1-8.
11. K. Ochi, T.S., K. Kojima, *Measurement and Correlation of Mutual Solubilities in 2-Butanol+Water* Journal of Chemical and Engineering Data, 1996. **41**: p. 361-364.
12. A. Dias, M.P., A. Valente, *Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts*. Journal of Catalysis, 2005. **229**: p. 414-423.
13. J. Chheda, J.D., *An Overview of Dehydration, Aldol-Condensation and Hydrogenation Processes for Production of Liquid Alkanes from Biomass-Derived Carbohydrates*. Catalysis Today, 2007. **123**: p. 59-70.
14. Kuster, B., *5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focussing on its Manufacture*. Starch, 1990. **42**: p. 314-321.
15. A. Dias, M.P., A. Valente, *Liquid Phase Dehydration of D-xylose in the Presence of Keggin-type Heteropolyacids*. Applied Catalysis A, 2005. **285**: p. 126-131.
16. I. Agirrezabal-Telleria, J.R., M. Güemez, P. Arias, *Pore size tuning of functionalized SBA-15 catalysts for the selective production of furfural from xylose*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **115-116**: p. 169-178.
17. Ch. Baerlocher, W.M., D. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, in *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, Editor 2001, Elsevier: Amsterdam - London - New York - Oxford - Paris - Shannon - Tokyo.
18. M. Boronat, A.C., M. Renz, *Mechanism of the Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO) Redox Equilibrium on Sn- and Zr-Beta Zeolite Catalysts*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(42): p. 21168-21174.

19. M. Antal Jr., T.L.W.M., *Mechanism of Formation of 2-furaldehyde from D-xylose*. Carbohydrate Research, 1991. **217**: p. 71-85.
20. N. Bertero, A.T., C. Apesteguía, A. Marchi, *Liquid-Phase Dehydration of 1-Phenylethanol on Solid Acids: Influence of Catalyst Acidity and Pore Structure*. Applied Catalysis A: General, 2013. **458**: p. 28-38.

Capítulo VII: Conversión de D-Xilosa a Furfural: Optimización de Condiciones de Operación.

VII-1. Efecto de la Temperatura.

VII-1.1. Influencia de la Temperatura en la actividad y selectividad catalíticas. Catalizador:



VII-2. Estudio de la Conversión de D-Xilosa sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Sn-BEA y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 160°C y en Mezcla Tolueno-Agua (50-50)%.

VII-3. Efecto de la Composición de la Mezcla Tolueno-Agua sobre la Reacción de Conversión de D-Xilosa a 160°C . Catalizador: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

VII-4. Estudios de Desactivación del Catalizador $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Durante la Deshidratación de D-Xilosa.

VII-5. Estudio de la Reutilización del Catalizador $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

VII-6. Conclusiones.

VII-7. Referencias Bibliográficas.

VII-1. Efecto de la Temperatura.

En este capítulo se estudió el efecto de la temperatura en la reacción de deshidratación catalítica de D-xilosa con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a temperaturas entre 100 a 160°C, manteniendo las condiciones operativas constantes como se indicó en el **capítulo VI**. Adicionalmente, se ensayaron a 160°C los catalizadores que mejor comportamiento mostraron en el mencionado **capítulo VI** (Sn-BEA y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), con un sistema de solventes bifásicos y se determinó cual combinación de propiedades fisicoquímicas son las adecuadas para que el catalizador sea más activo/selectivo para producir furfural.

VII-1.1. Influencia de la Temperatura en la Actividad y Selectividad Catalíticas.

Catalizador: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la **figura VII-1** se aprecian los perfiles de conversión de D-xilosa en función del tiempo de reacción obtenidos sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al variar la temperatura desde 100°C a 160°C. Al cabo de 5 horas de reacción la conversión de D-xilosa es aproximadamente completa a todas las temperaturas utilizadas, a excepción de la experiencia realizada a 100°C donde la conversión al final de la reacción sólo alcanzó el 50%.

En la curva a 100°C se observa una estabilización de la conversión a partir de los 60 minutos de reacción, indicando una pérdida de actividad del catalizador que imposibilita que la xilosa siga reaccionando.

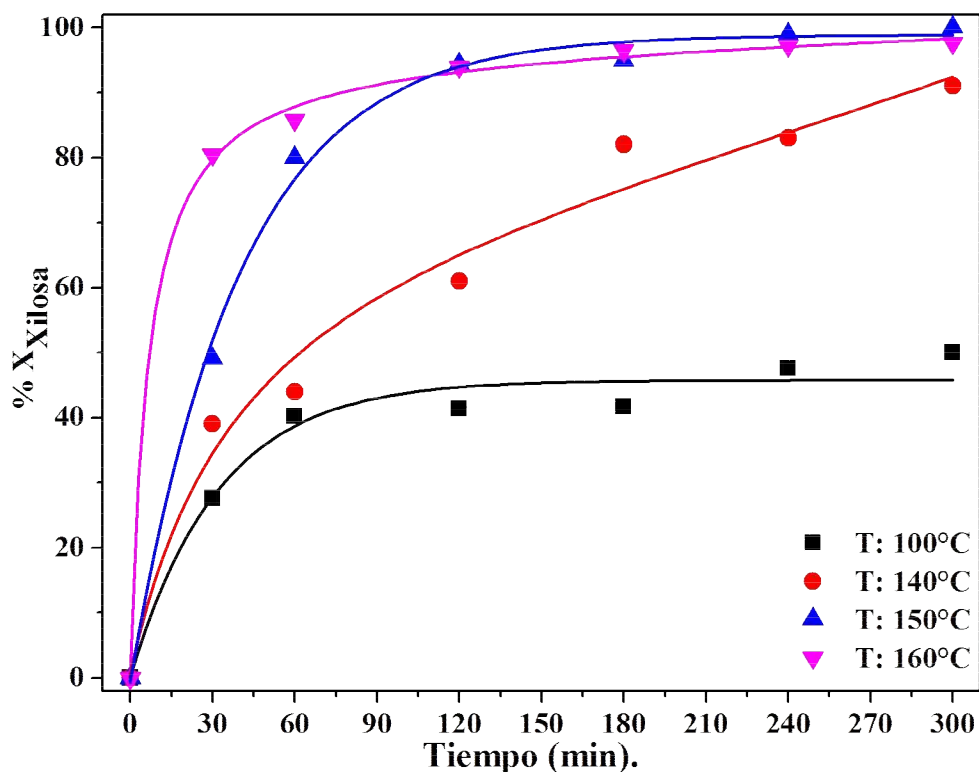


Figura VII- 1. Efecto de la temperatura de reacción en la conversión de D-xilosa; Catalizador: γ -Al₂O₃; W_{Catal.}: 1,0 g; W_{D-Xilosa}: 1,5 g; T: 100-160°C; P: 4-10 bar; Solvente: (50-50)% tolueno-agua; agitación: >500rpm.

A partir de las curvas X_{Xilosa} vs t de la **figura VII-1** se determinaron los valores de la velocidad inicial de conversión de D-Xilosa (r_{F}^0); los valores obtenidos se reúnen en la **tabla VII-1**. En esta tabla también se incluyen los valores obtenidos al realizar experiencias sin catalizador presente y en el mismo sistema de solventes bifásico a 140 y 160°C (blancos). Como es esperable, el valor de $r_{Xil.}^0$ aumentó con la temperatura, desde 110 $\mu\text{mol}/\text{min g}$ a 100°C hasta a 210 $\mu\text{mol}/\text{min g}$ a 150°C. No se reporta la $r_{Xil.}^0$ a 160°C porque en la X_{Xilosa} se registra una conversión casi completa (80%) a solo 30 minutos de reacción por ende no hay puntos experimentales que permitan determinar una $r_{Xil.}^0$ sin incurrir en un error muy grande.

En la **figura VII-2** se representaron los rendimientos (η_i) en función del tiempo de reacción para todas las temperaturas estudiadas. Según los perfiles de la **figura VII-2**, se ve que a 100°C la producción de furfural es muy baja ($\eta_{Furfural} < 1\%$); al incrementar la temperatura a 140°C, el $\eta_{Furfural}$ alcanzó 17% a las 3 h de reacción y luego se mantuvo constante. A 150°C, se obtuvo un $\eta_{Furfural}$: **28%** en la primera hora de reacción, pero a medida que avanza la reacción el rendimiento a furfural disminuye a una razón importante y al cabo de 5 horas de reacción el rendimiento a furfural decae a 16%. Caso similar ocurre cuando se incrementa la temperatura en 10°C (a 160°C); se presenta un máximo en el rendimiento a furfural en la primera hora de reacción ($\eta_{Furfural}$: **36%**) y a medida que avanza la reacción disminuye en gran medida hasta un 28% al cabo de 5 horas de reacción. Es importante remarcar que a partir de las 2 horas de reacción ya toda la D-xilosa se ha convertido, por ende no habría una fuente para la producción de furfural a excepción de la xilulosa. Sin embargo la cantidad de xilulosa formada es muy baja al cabo de 2 horas de reacción los valores son de $\eta_{Xilulosa}$: **4 y 2%** a 150 y 160°C respectivamente, por ello el aporte de este isómero a la formación de mas furfural es muy bajo. En consecuencia, a partir de la segunda hora de reacción la degradación del furfural en el medio reaccionante no puede ser compensada por su formación a partir de la xilulosa y se produce una fuerte disminución de la concentración de furfural (**figura VII-2**). A 140°C, aunque la conversión a xilosa continua aumentando hasta el final de la reacción, (5 horas) hay una estabilización en el $\eta_{Furfural}$ a partir de la tercer hora. Esto puede deberse a que las velocidades de formación de furfural y de degradación son muy similares en esas condiciones. Zhang et al. [1] encontraron un comportamiento similar, con un máximo en el rendimiento a furfural a bajos tiempos de reacción con el uso de catalizadores con sitios ácidos de naturaleza Lewis,

como es nuestro caso. Adicionalmente K. Zeitsch [2], establece que las reacciones de degradación del furfural poseen las siguientes expresiones de velocidad que siguen la expresión de Arrhenius; para la reacción de resinificación:

$$-\frac{d[\text{Furfural}]}{dt} = k[\text{Furfural}]$$

la cual también es propuesta por Marcotullio et al. [3], y para la reacción de condensación:

$$\frac{d[PC]}{dt} = k_a[\text{Furfural}][\text{Int}] + k_b[\text{Furfural}]^2[\text{Int}]$$

en donde [PC] es la concentración a productos de condensación y [Int] la concentración de intermediarios de reacción de deshidratación xilosa-furfural, que puede ser asumida como aproximadamente igual a la concentración de xilosa y el segundo término de la ecuación de velocidad de resinificación da cuenta de la segunda etapa de formación de compuestos de condensación con dos moles de furfural por una de intermediario como se estableció en el **capítulo I**. La fuerte dependencia de la velocidad de condensación con la concentración de furfural provoca que la misma se incremente cuando mayor es la cantidad de furfural en el medio de reacción. Sin embargo esta reacción no existiría luego de las dos horas de reacción (a T: 150 y 160°C) por el agotamiento del reactivo que da origen al intermediario y sólo se produciría la resinificación del furfural.

A partir de las curvas de la **figura VII-2** se determinaron los valores de la velocidad inicial de formación de furfural (r_F^0) y xilulosa ($r_{Xilul.}^0$); los cuales se incluyeron en la **tabla VII-1**. En primera instancia resaltamos las magnitudes estimadas para estas velocidades en los blancos de reacción (sin catalizador) a 140 y 160°C, las cuales son de una pequeña magnitud, $r_{Xil.}^0$: **66 y 83 $\mu\text{mol/ min g}$** , r_F^0 : **0,06 y 2 $\mu\text{mol/ min g}$** y

r_{Xilul}^0 : 7 y 14 $\mu\text{mol/ min g}$ a 140 y 160°C respectivamente. En ausencia de catalizador el tratamiento hidrotérmico de la D-xilosa promueve la reacción de isomerización sobre la de deshidratación a bajos tiempos de reacción según indican los valores de las velocidades iniciales de formación de productos. También se resalta el incremento en la r_F^0 , de 140 a 160°C en aproximadamente 33 veces mientras que la r_{Xilul}^0 solo se incrementó en 2 veces, esto indica el efecto que tiene la temperatura sobre la reacción de deshidratación de D-xilosa. En la **tabla VII-1** además se comparan el notable efecto catalítico que le imprime la presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la reacción ya que se registran incrementos en la velocidad inicial de conversión de D-xilosa (r_{Xil}^0) de aproximadamente 3 veces en magnitud (a 140°C),

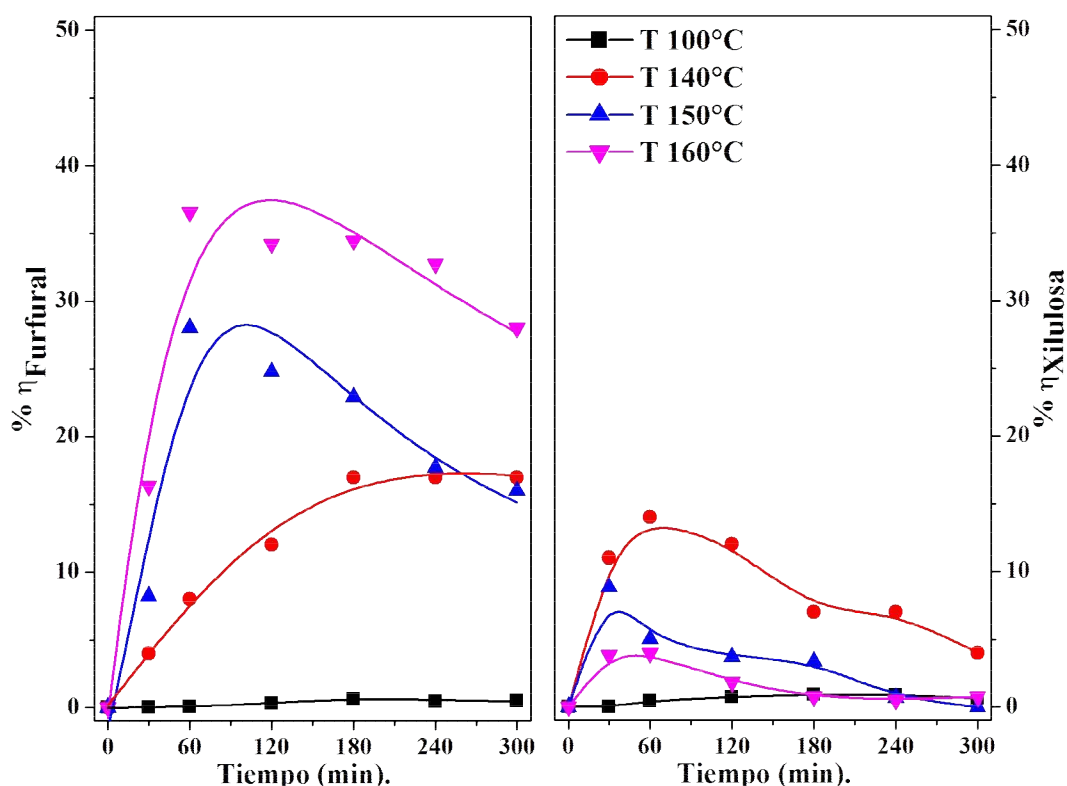


Figura VII- 2. Efecto de la temperatura de reacción en el rendimiento a furfural (Izq.) y xilulosa (Der.); Catalizador: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g; T: 100-160°C; P: 4-10 bar; Solvente: (50-50)% tolueno-agua; agitación: >500rpm.

respecto a la velocidad inicial de formación de furfural (r_F^0) de hasta 253 veces en referencia (a 140°C) y en esta misma velocidad inicial de formación (r_F^0) de hasta 47 veces (a 160°C).

Se calculó la E_a , (energía aparente de la reacción), considerando una velocidad de reacción pseudohomogénea cuya constante sigue la ley de Arrhenius. Los valores de E_a se determinaron a partir de las pendientes de las rectas obtenidas al graficar $\ln(r_i^0)$ vs $1/T$. Los valores de E_a obtenidos para la conversión de D-xilosa y formación de furfural fueron E_a : 24 y 166 kJ/mol, respectivamente, Al comparar estas con los valores reportados en la literatura, O'Neill et al. [4], cabe aclarar que los valores son reportados en kcal/mol y a fines de comparación acá se reportan en kJ/mol. Reportaron una E_a de 134,40 kJ/mol para la formación de furfural en medio acuoso y en presencia de la zeolita HZMS-5, además este valor similar al informado utilizando catálisis homogénea con HCl cuyo valor es de 124 kJ/mol Weingarten et al. [5]. Este valor es cercano al encontrado por nosotros para la γ - Al_2O_3 en un sistema bifásico de solventes. Por otro lado Choudhary et al. [6], informó con el uso de HCl, una E_a para la deshidratación de **D-xilosa**→**Furfural** del orden de 133,98 kJ/mol. Por otra parte es importante resaltar que la degradación de furfural disminuye con el aumento en la temperatura, esto indica que la reacción de degradación tiene una menor energía de activación que la reacción de deshidratación, por lo cual a mayores temperaturas se favorece la reacción de deshidratación sobre la reacción de degradación.

En el esquema de reacción que se muestra en la **figura VII-3**, los valores de E_a informados en literatura para los distintas rutas se pueden indicarse a modo informativo como sigue: E_a (1): 64,89 kJ/mol, E_a (2): 96,72 kJ/mol [7], E_a (3): 134,40 kJ/mol [4], E_a (5): 72 kJ/mol, E_a (6): 68 kJ/mol [5] y E_a (7): 166 kJ/mol (determinada en esta tesis).

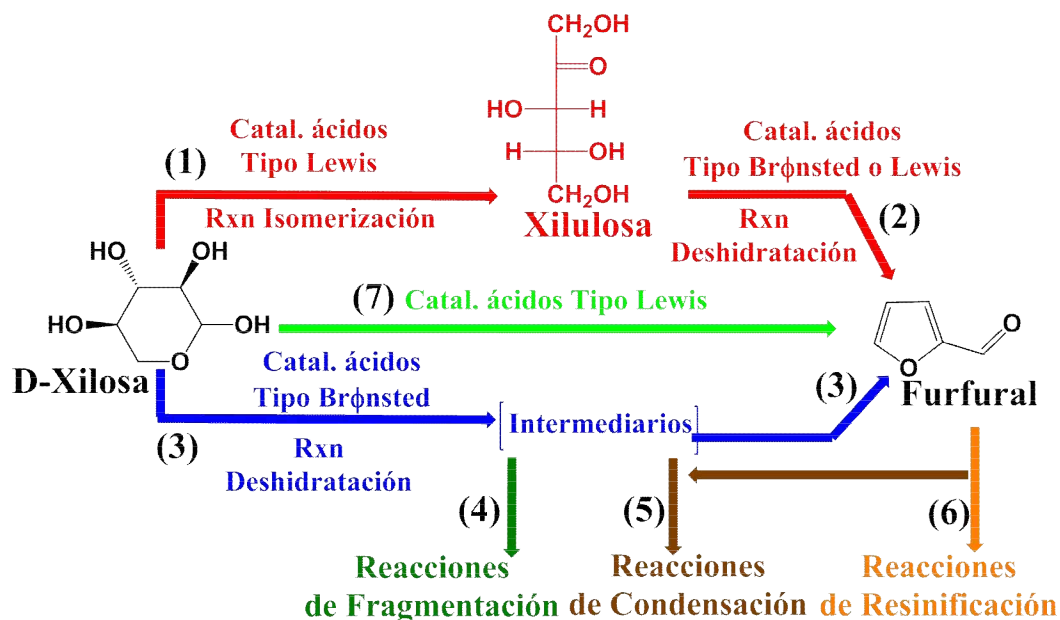


Figura VII- 3. Esquema de reacción generalizado.

En la **tabla VII-1** se resumen los resultados referentes a las velocidades iniciales de conversión de sustrato y formación de productos y se comparan con sus correspondientes blancos de reacción (mismas condiciones experimentales sin catalizador).

Tabla VII- 1. Resultados de actividad catalítica, velocidad inicial de conversión de sustrato y formación de productos, r_i^0 , $\%X_{Xilosa}$, $\%\eta_{Furfural}$ máximo, en función de la temperatura de reacción.

Temperatura	$r_{Xil.}^0$ $\mu\text{mol}/\text{min g}$	r_F^0 $\mu\text{mol}/\text{min g}$	$r_{Xitul.}^0$ $\mu\text{mol}/\text{min g}$	$\frac{r_F^0}{r_{Xitul.}^0}$	$\% X_{Xilosa}$	$\% \eta_{Furfural}$ máximo
T: 100°C	110	0,07	0,04	2	42	<1
T: 140°C	187	15	51	0,30	82	17
T: 150°C	210	63	50	1	80	28
T: 160°C	-	88	19	4	86	36
Blanco* T: 140°C	66	0,06	7	0,01	30	4
Blanco* T: 160°C	83	2	14	0,13	50	9

Catalizador: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g; T: 100-160°C; P: 4-10 bar; Solvente: (50-50)% tolueno-agua; agitación: >500rpm, $\% X_{Xil.}$, cuando el rendimiento es máximo.

K. Zeitsch [2] y Dias et al. [8], trabajando a temperaturas de 230°C y 110-170°C y presiones autogeneradas respectivamente, reportan que las reacciones de pérdida de furfural (resinificación y condensación) son importantes con moléculas no volátiles. Es decir, que si se trabaja a una mayor temperatura las moléculas de furfural estarán en fase de vapor y por ende no se encontrarán en el medio reaccionante lo que ocasionaría su pérdida, Sin embargo, en nuestras experiencias realizadas a 160°C y un sistema cerrado que autogenera una presión del orden de hasta 12 bar no se aprecia que el furfural se encuentre en la fase de vapor. En efecto, en la **figura VII-4** se muestra el cromatograma del análisis de la fase de vapor y la fase orgánica de una muestra a 120 minutos de reacción con γ -Al₂O₃ a 160°C y (50-50)% tolueno-agua; se observa que en la fase vapor se detecta tolueno únicamente; por ende el incremento en el rendimiento a furfural a mayor temperatura se debe a que prevalece la reacción de deshidratación de D-xilosa sobre la isomerización y la degradación como se mencionó anteriormente y no por efectos de que el furfural se encuentre en la fase de vapor.

Además se calcularon los valores teóricos de la composición de cada componente (agua, tolueno y furfural) de cada fase (fase vapor y fase líquida) como se indicó en el **capítulo VI**, y la fracción de cada componente de la mezcla que se encuentra en fase vapor o en fase líquida calculadas según:

$$\%FV_i = \frac{n_i(FV)}{n_{Total}} * 100\% \text{ y } \%FL_i = \frac{n_i(FL)}{n_{Total}} * 100\%$$

donde $\%FV_i$ es el porcentaje de cada componente en la fase vapor, $\%FL_i$ es porcentaje de cada componente en la fase líquida, $n_{i(FV)}$ y $n_{i(FL)}$ son los moles de cada componente en fase vapor y fase líquida respectivamente. Se indica en la **tabla VII-2** que la fracción de

furfural en la fase de vapor es inferior al 1% a todas las temperaturas ensayadas, esto confirma que en un sistema cerrado no se puede argumentar que el furfural está mayoritariamente en la fase de vapor y por ello se evita su degradación.

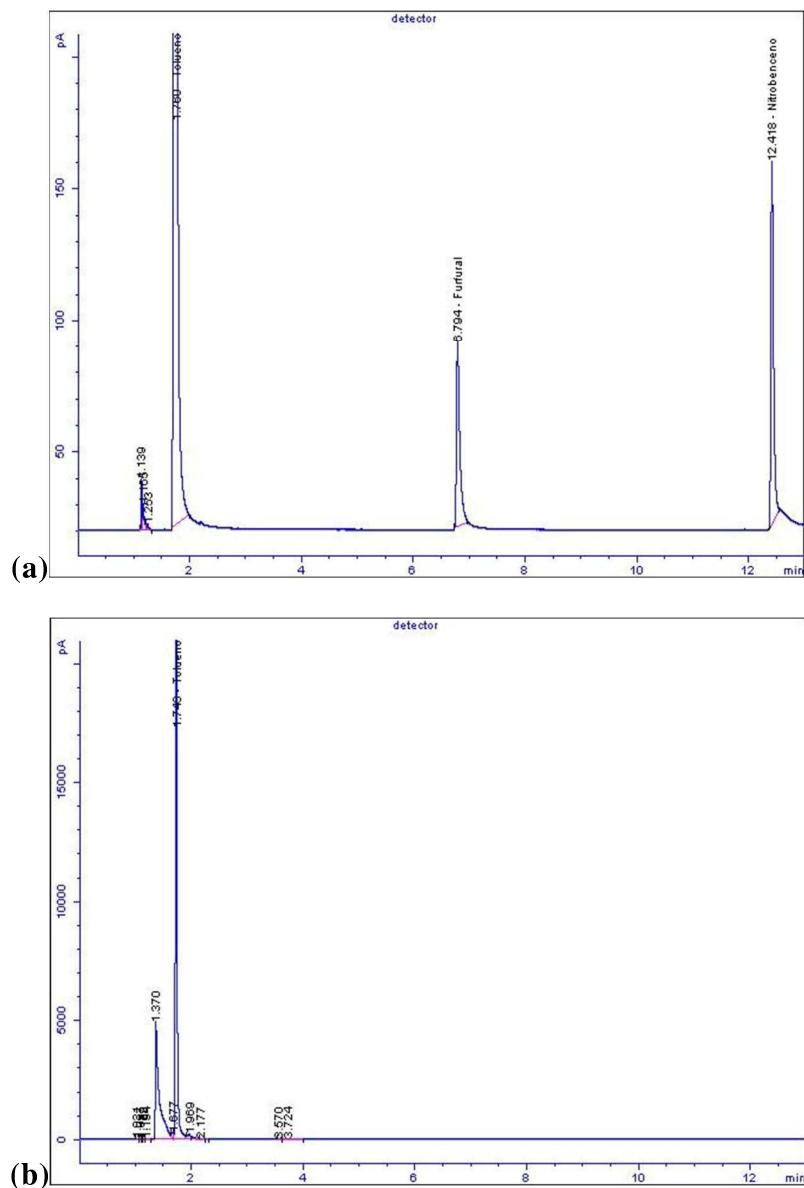


Figura VII- 4. Cromatogramas de análisis por GC-FID de (a) fase orgánica, (b) fase de vapor en reacción; Catalizador: γ - Al_2O_3 ; $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g; T: 160°C; P: 10 bar; Solvente: (50-50)% tolueno-agua; agitación: >500rpm.

Tabla VII- 2. Composición porcentual de cada componente en fase líquida y fase de vapor (FV: fase de vapor, FL: fase líquida); Catalizador: γ -Al₂O₃; W_{Catal.}: 1,0 g; W_{D-Xilosa}: 1,5 g; T: 100-160°C; P: 4-10 bar; Solvente: (50-50)% tolueno-agua; agitación: >500rpm.

<i>Temperatura</i>	<i>%FV (Furfural)</i>	<i>%FL (Furfural)</i>	<i>%FV (Agua)</i>	<i>%FL (Agua)</i>	<i>%FV (Tolueno)</i>	<i>%FL (Tolueno)</i>
100	0,17	99,83	0,23	99,77	0,80	99,20
140	0,16	99,84	0,24	99,76	0,79	99,21
150	0,15	99,85	0,24	99,76	0,79	99,21
160	0,17	99,83	0,23	99,77	0,79	99,21

Respecto a las mezclas finales de reacción, vemos en la **figura VII-5**, que a 100°C se aprecia un sólido de aspecto gelatinoso en la interfase entre tolueno (fase superior) y el agua (fase inferior), lo que puede deberse a la formación de compuestos producto de la degradación del furfural formado y un sólido que es el catalizador el cual presenta una leve coloración grisácea. A 140°C ambas fases adquieren una coloración marrón posiblemente debido al furfural formado y a posibles productos de degradación del carbohidrato solubles en la fase acuosa pero que no son detectados por los métodos de análisis seleccionados; también en la interfase se observa el mismo sólido gelatinoso que a menor temperatura. En la parte inferior el catalizador con una coloración gris. A 160°C se aprecia que la fase orgánica adquiere una fuerte coloración oscura posiblemente debida a la mayor concentración de furfural, junto con productos de degradación, principalmente provenientes de reacciones de resinificación (ya que a partir de la segunda hora de reacción ya no hay más D-xilosa en el medio) y la fase acuosa presenta turbidez causada posiblemente por productos de reacciones de degradación dispersos en fase acuosa, además el catalizador en el fondo tiene una coloración oscura por la adsorción de productos, como el furfural, productos de degradación y/o D-xilosa que como se ha determinado en el **capítulo IV** es importante sobre este catalizador (0,09g D-xilosa/g γ -Al₂O₃ y 0,11g Furfural/g γ -Al₂O₃).

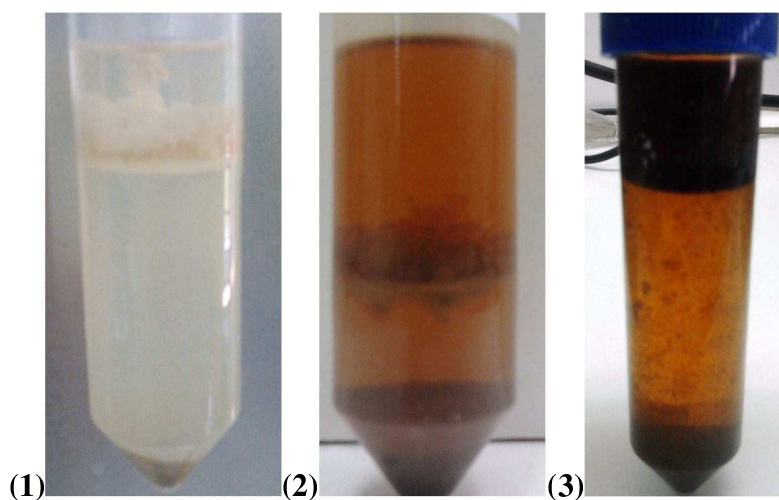


Figura VII- 5. Mezclas finales de reacción de deshidratación de D-xilosa; Catalizador: γ - Al_2O_3 ; $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g; T: (1) 100°C, (2) 140°C, (3) 160°C; P: 4-10 bar; Solvente: (50-50)% tolueno-agua; agitación: >500rpm.

VII-2. Estudio de la Conversión de D-Xilosa sobre SiO_2 - Al_2O_3 , Sn-BEA y γ - Al_2O_3 a 160°C y en Mezcla Tolueno-Agua (50-50) %.

Se realizaron reacciones de deshidratación catalítica de D-xilosa empleando los catalizadores seleccionados en el Capítulo anterior para profundizar las investigaciones (Sn-BEA, y SiO_2 - Al_2O_3), a la temperatura a la cual se presenta la mayor producción de furfural (160°C) y con un sistema de solventes bifásico (50-50)% Tolueno-Agua. Se tomaron muestras de reacción y se analizaron como se ha determinado anteriormente. Se comparó con los resultados obtenidos en idénticas condiciones con γ - Al_2O_3 que también fue uno de los catalizadores sobre los que se obtuvieron los mejores rendimientos a furfural.

Los perfiles de conversión de D-xilosa en función del tiempo de reacción, **figura VII-6**, muestran conversiones superiores al 90% para todos los catalizadores ensayados a 2

horas de reacción. De acuerdo con la **figura VII-6**, la actividad de los catalizadores para convertir D-xilosa presenta el siguiente orden: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cong \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Sn-BEA} \gg \text{Blanco}$. Este orden de actividad difiere del informado a más baja temperatura (140°C) en el **capítulo VI**. En efecto, a 140°C la zeolita Sn-BEA fue la más activa en la conversión de D-xilosa y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue superior a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos resultados muestran un incremento mayor de la conversión de D-xilosa sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con la temperatura comparado con los otros catalizadores, lo que se sugiere que el valor de la energía de activación de la reacción es mayor sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esto puede deberse a la diferente naturaleza ácida de este catalizador ya que posee sitios ácidos de naturaleza Brønsted-Lewis a diferencia de los otros dos que sólo poseen sitios Lewis. Catalizadores similares fueron ensayados por Weingarten et al. [5], ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ de Si/Al: 5, en esta tesis la relación fue Si/Al: 7 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), pero ellos informaron resultados que se oponen a los nuestros, en agua y a una temperatura de reacción de 160°C, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es mucho más activa que $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ frente a la conversión de D-xilosa. Cabe remarcar que en nuestras experiencias se utilizó un sistema bifásico tolueno-agua, mientras que estos autores estudiaron la reacción en agua.

Respecto al rendimiento a furfural, en la **figura VII-7 (Izq.)** se presentan los perfiles de η_{Furfural} vs t obtenidos. Según la **figura VII-7**, a la media hora de reacción el valor de η_{Furfural} sobre la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue superior 4 y 3 veces a la zeolita Sn-BEA y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. Además se aprecia sobre la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ un rápido crecimiento de η_{Furfural} hasta la primera hora de reacción; a partir de la segunda hora de reacción se ve una desaceleración considerable en la producción de furfural porque ya toda la D-xilosa ha sido agotada, sin embargo igual sigue incrementándose a una menor razón, probablemente fruto de la reacción de deshidratación de la xilulosa formada, hasta alcanzar un

$\eta_{Furfural}$: 76% al cabo de 5 horas de reacción. Este rendimiento a furfural fue el mayor obtenido con los catalizadores estudiados en la **figura VII-7**. De manera que se infiere que las propiedades ácidas de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (acidez Lewis/Brønsted: 0,8 de alta fortaleza) y las condiciones de reacción empleadas, se combinan eficientemente para promover la formación de furfural a partir de la D-xilosa.

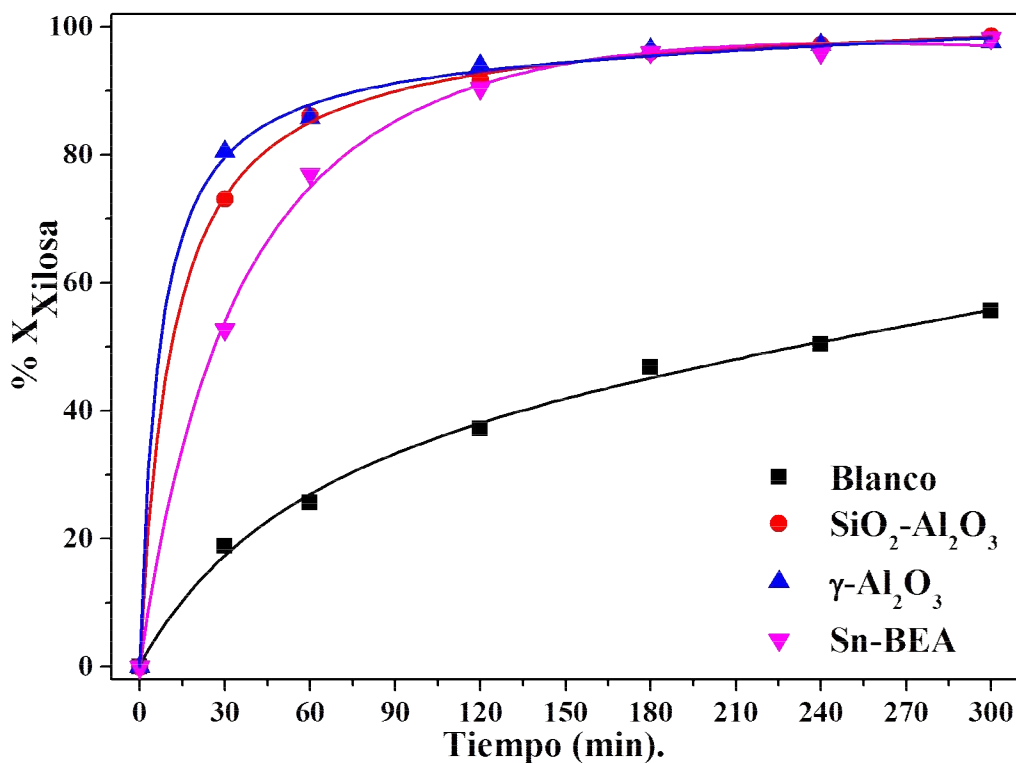


Figura VII- 6. Conversión de D-xilosa; Catalizador: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Sn-BEA y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g; T: 160°C; P: 10 bar; Solvente: (50-50)% tolueno-agua; agitación: >500rpm.

A partir de las curvas de la **figura VII-7**, se determinaron las velocidades iniciales de formación de furfural; los valores r_F^0 obtenidos se dan en la **tabla VII-3**. Se observa que r_F^0 disminuyó en el orden: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Sn-BEA} \gg \text{Blanco}$.

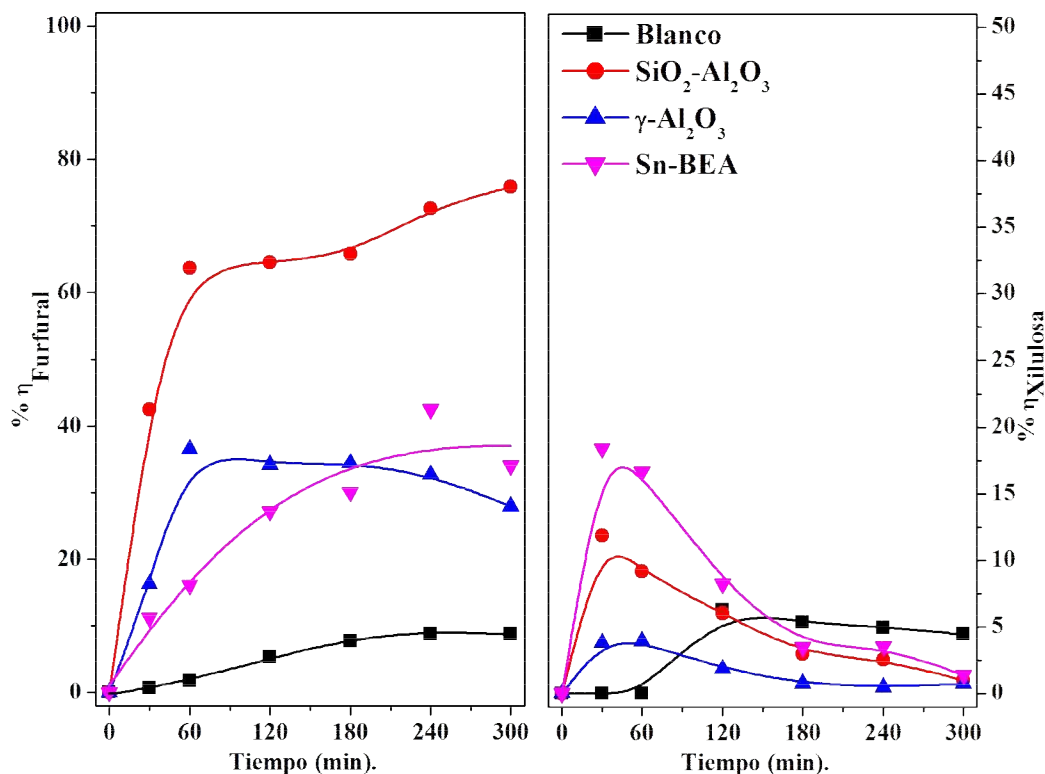


Figura VII- 7. Rendimiento a furfural (Izq.) y xilulosa (Der.); Catalizador: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Sn-BEA y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g; T: 160°C; P: 10 bar; Solvente: (50-50)% tolueno-agua; agitación: >500rpm.

Sobre la zeolita Sn-BEA se obtuvo la más baja velocidad inicial de formación de furfural (r_F^0) de los tres catalizadores ensayados a 160°C, 4 veces menor que en comparación a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y 2 veces menor que con el uso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla VII- 3. Resultados actividad catalítica, velocidad inicial de formación de productos r_i^0 , % X_{Xilosa} , % $\eta_{Furfural}$ máximo y acidez de catalizadores empleados.

Catalizador	r_F^0 $\mu\text{mol}/\text{min g}$	$r_{Xilul.}^0$ $\mu\text{mol}/\text{min g}$	$\frac{r_F^0}{r_{Xilul.}^0}$	% X_{Xilosa}	% $\eta_{Furfural}$ máximo	Acidez		
						IR-Piridina $T_{desorción}: 150^\circ\text{C}^{(1)}$ Sitios Brønsted Sitios Lewis		TPD- NH_3 ($\mu\text{mol}/\text{g}$)
Blanco	2	14	0,13	50	9	-	-	-
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	177	40	4	99	76	167	130	467
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	87	19	5	86	36	-	215	190
Sn-BEA	48	95	0,50	96	42	-	233 ⁽²⁾	50

⁽¹⁾ T_{ads} : 25°C. Sitios Lewis: 1440-1460 cm^{-1} . Sitios Brønsted: 1540 cm^{-1} , ⁽²⁾ Temperatura ambiente. Catalizador: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Sn-BEA y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{Catal.}$: 1,0 g; $W_{D-Xilosa}$: 1,5 g; T: 160°C; P: 10 bar; Solvente: (50-50)% tolueno-agua; agitación: >500rpm.

Sin embargo, la zeolita Sn-BEA fue muy activa en a la reacción de isomerización y su velocidad inicial de formación ($r_{Xitul.}^0$) fue 2 veces mayor que con $SiO_2-Al_2O_3$ y 5 veces mayor que con el uso de $\gamma-Al_2O_3$. Esto demuestra un comportamiento particular de los sitios ácidos de naturaleza Lewis de la zeolita Sn-BEA.

Respecto a la formación de xilulosa (producto de la reacción de isomerización de la D-xilosa), se observa un máximo en los perfiles de **figura VII-7 (Der.)**, que en todos los casos $\eta_{Xitulosa}$ alcanza un máximo a 30 minutos de reacción y luego disminuye a medida que avanza la reacción. Este comportamiento es más marcado con el uso de la zeolita Sn-BEA, con un máximo del orden de 18% y al final de la reacción decae a 1,4%, indicando que prácticamente todo el isómero formado se consume, ya sea porque sufre deshidratación a furfural, degradación o reacciones de condensación con el furfural presente en el medio. Sin embargo, por los métodos analíticos empleados no se detectan otras señales diferentes a las de xilosa, furfural, xilulosa y lixosa. La relación de velocidades iniciales de formación de furfural y xilulosa ($r_F^0 / r_{Xitul.}^0$) sobre Sn-BEA fue del orden de 0,50 (**tabla VII-3**), mientras que sobre $\gamma-Al_2O_3$ y $SiO_2-Al_2O_3$ fue de alrededor de 4,5 (**tabla VII-3**). Es decir, a diferencia de lo que ocurre sobre estas dos últimas muestras, como se mencionó antes, Sn-BEA cataliza preferencialmente la isomerización obteniéndose una velocidad inicial de isomerización de la D-xilosa es mayor que la de su deshidratación.

La $SiO_2-Al_2O_3$ igualmente que los otros dos catalizadores, presenta un máximo en la formación de xilulosa a 30 minutos de reacción del orden de 12% y luego decae a medida que avanza la reacción debido a que se deshidrata a furfural. Además las relaciones de velocidades iniciales de formación de furfural y xilulosa ($r_F^0 / r_{Xitul.}^0$), **tabla VII-3**, del orden de 4; lo cual indica que con este catalizador, la reacción de deshidratación es

promovida más que la reacción de isomerización a bajos tiempos de reacción. Esto nos permitió obtener el rendimiento máximo a furfural del 76% con este catalizador que es un valor muy promisorio si se compara con los valores hallados en la literatura o con los rendimientos alcanzados en los procesos industriales que utilizan catálisis homogénea [2, 9, 10].

VII-3. Efecto de la Composición de la Mezcla Tolueno-Agua Sobre la Reacción de Conversión de D-Xilosa a 160°C. Catalizador: SiO₂-Al₂O₃.

Para tratar de aumentar aún más el rendimiento a furfural con el catalizador que mostró más actividad (SiO₂-Al₂O₃), se realizaron experiencias a 160°C y sistemas de solventes (50-50), (70-30)% Tolueno-Agua y (100)% Agua, siempre manteniendo la relación de D-xilosa/catalizador en 1,5 y concentraciones de D-xilosa de 0,4 M en todos los casos. Se tomaron muestras de cada fase y se analizaron de la misma forma que se ha descrito en el **capítulo V**.

En la **figura VII-8** se presentan los perfiles de conversión de D-xilosa en función del tiempo de reacción. Se observa que con todos los sistemas de solventes se alcanza una conversión del orden de 80% en solo 30 minutos de reacción y al cabo de las primeras 2 horas toda la D-xilosa se ha convertido. El orden de actividad según la **figura VII-8** fue el siguiente; (70-30)% tolueno-agua > (100)% agua > (50-50)% tolueno-agua > Blanco, el cual concuerda con el orden informado por Kim et al. [11] a 140°C. Además, es el mismo orden determinado en esta Tesis con γ -Al₂O₃ a 140°C, según se informó en detalle en el **capítulo VI**.

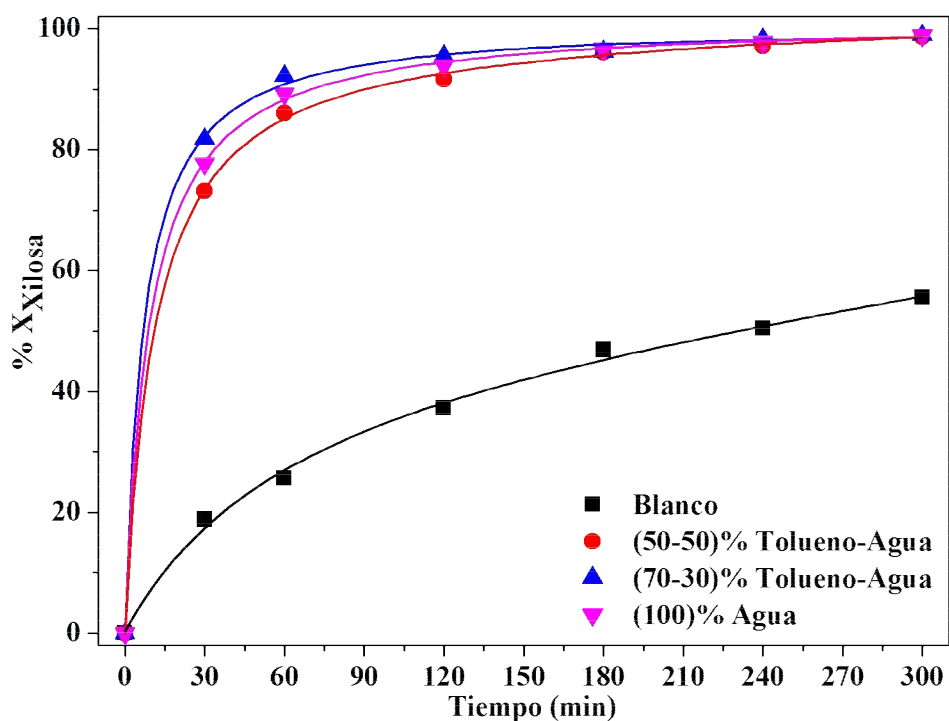


Figura VII- 8. Conversión de D-xilosa; Catalizador: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g; T: 160°C; P: 10 bar; Solvente: (50-50), (70-30)% tolueno-agua y (100)% agua; agitación: >500rpm.

Respecto de la producción de furfural, los resultados obtenidos se presentan en la **figura VII-9 (Izq.)**. Se aprecia que en tolueno-agua (50-50)% se obtiene el mayor rendimiento a furfural (76% al final de las 5 h de reacción). Al cabo de una hora de reacción el rendimiento a furfural es más del doble en la mezcla tolueno-agua (50-50)% que para los sistemas con (70-30)% tolueno-agua y (100)% agua. Después de la primera hora de reacción, como ya se mencionó en el punto anterior, el crecimiento de η_{Furfural} en (50-50)% tolueno-agua se desacelera a una razón importante ya que no hay más sustrato como fuente principal de furfural, comportamiento que no se aprecia con el sistema (70-30)% tolueno-agua lo cual es sumamente particular ya que no hay más D-xilosa en el medio después de la segunda hora de reacción y no hay un aporte significativo de furfural por la

deshidratación de la xilulosa formada, ya que solo se produce un 3% de esta. Posiblemente este aumento de furfural en la mezcla (70-30)% tolueno-agua después de que se agota la D-xilosa provenga principalmente del furfural adsorbido sobre la superficie del catalizador y puede pasar al medio de reacción. La cantidad de furfural que puede adsorberse según los ensayos de adsorción, **capítulo IV**, es de 0,12 g/g de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a temperatura ambiente (que corresponde a un 60% del furfural en solución acuosa). Sin embargo, en este caso se tiene un sistema bifásico en el cual ya se ha establecido un equilibrio en las concentraciones de furfural en cada fase, por ende la cantidad que se puede adsorber sobre la superficie del catalizador dependerá del equilibrio establecido, ya que el equilibrio de adsorción depende de la concentración del adsorbato y también de la temperatura que es diferente a la de los

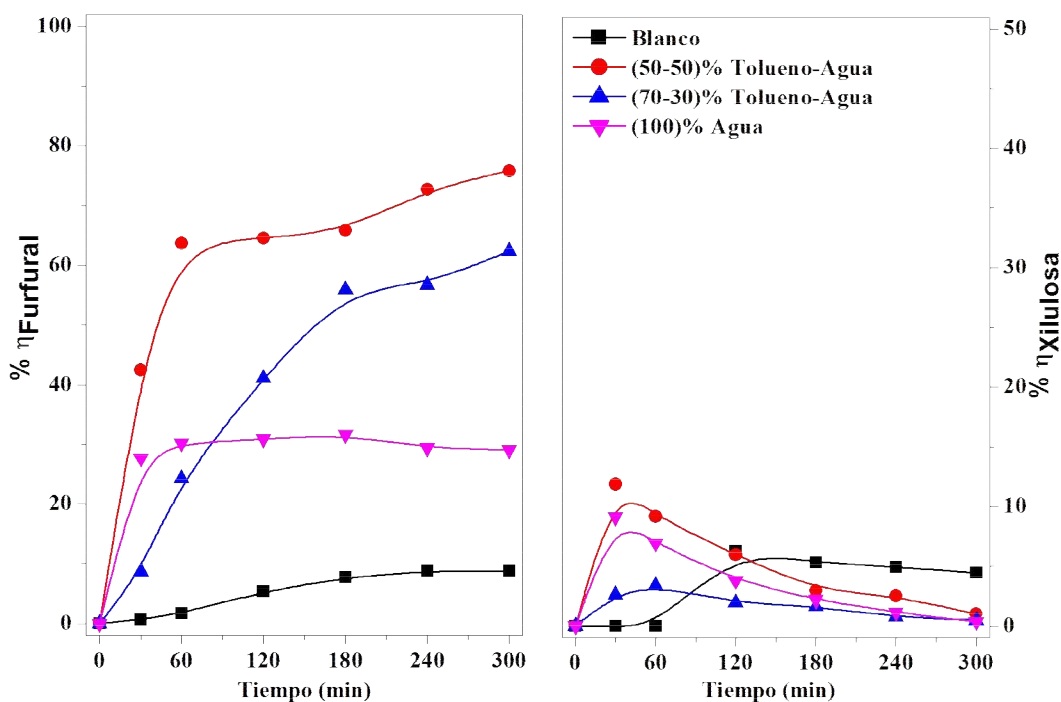


Figura VII- 9. Rendimiento a Furfural (Izq.) y Xilulosa (Der.); Catalizador: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g; T: 160°C; P: 10 bar; Solvente: (50-50), (70-30)% tolueno-agua y (100)% agua; agitación: >500rpm.

ensayos.

Al observar la evolución de los moles de furfural en cada fase (fase acuosa y orgánica), **figura VII-10**, se aprecia un incremento solamente en el furfural en la fase orgánica, lo que puede deberse a que el furfural adsorbido en la superficie del catalizador y que está disperso en el medio orgánico, sufra desorción. Además este fenómeno empieza a ser importante y a manifestarse en el sistema cuando ya no hay más producción de furfural de la fuente principal, la deshidratación de D-xilosa por consumo de ésta a las 2 horas de reacción. Este debe ser el principal aporte de furfural para incrementar el rendimiento de éste en el sistema ya que el furfural proveniente de la xilulosa remanente, por

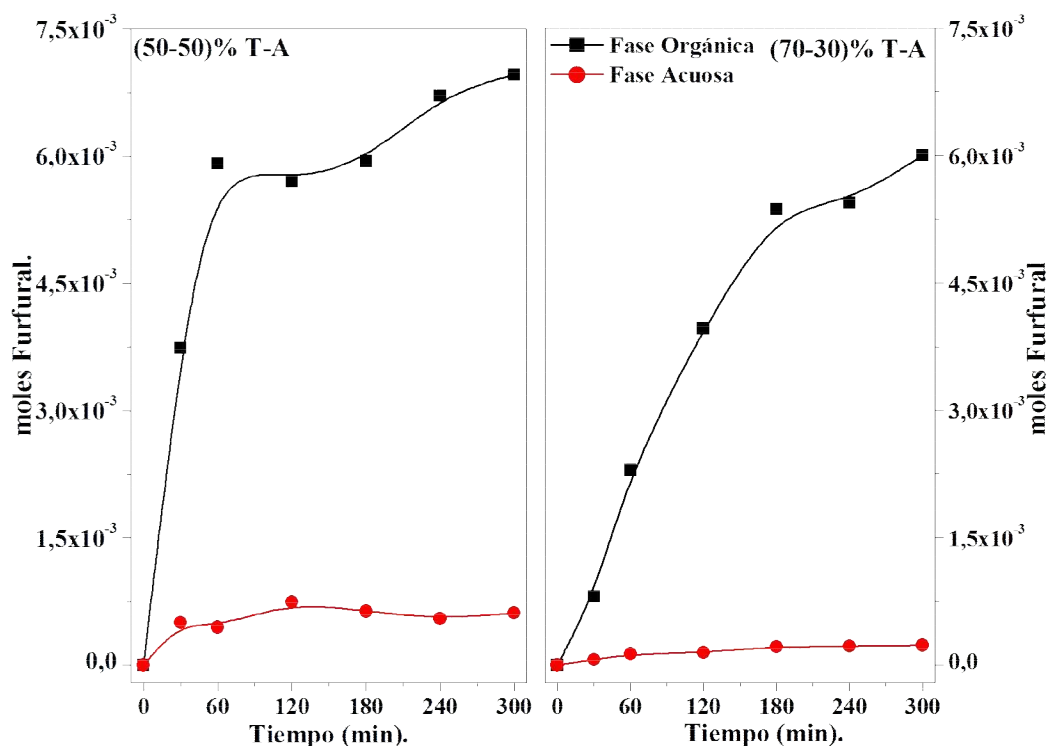


Figura VII- 10. Evolución de los moles totales de furfural en la fase orgánica y acuosa; Catalizador: SiO₂-Al₂O₃; W_{Catal.}: 1,0 g; W_{D-Xilosa}: 1,5 g; T: 160°C; P: 10 bar; Solvente: (Izq.) (50-50) y (Der.) (70-30)% tolueno-agua; agitación: >500rpm.

deshidratación de ésta, a las 2 horas de reacción solo es del 5% en rendimiento, lo cual hace creer que la fuente principal es por desorción del furfural sobre el catalizador.

En el sistema de solventes con mayor proporción de fase orgánica ((70-30)% tolueno-agua), podemos apreciar en este sistema la velocidad de formación de furfural se mantiene casi con la misma razón de cambio hasta las 3 horas de reacción $\eta_{Furfural}$: 56%, en donde se desacelera en un orden importante y al final de la reacción (5 horas) se aprecia un rendimiento del orden de $\eta_{Furfural}$: 62%. Este incremento en el rendimiento se puede deber al fenómeno mencionado en el párrafo anterior, donde este incremento puede deberse a que el furfural adsorbido en la superficie del catalizador y que está disperso en el medio orgánico, sufra desorción.

En agua, el rendimiento solo alcanza un máximo de $\eta_{Furfural}$: 32% a las 3 horas de reacción y al final del ensayo catalítico cae a $\eta_{Furfural}$: 29%, una pérdida muy pequeña. En este caso se aprecia un comportamiento peculiar, ya que la velocidad instantánea de formación de furfural después de 30 minutos de reacción se desacelera casi totalmente y se mantiene aproximadamente constante (**figura VII-9**).

La velocidad inicial de formación de furfural, **tabla VII-4**, presenta el siguiente orden: (50-50)% tolueno-agua > (100)% agua > (70-30)% tolueno-agua >> Blanco, lo que confirma que la mayor actividad catalítica de la SiO₂-Al₂O₃ para formar furfural ocurre en la mezcla (50-50)% tolueno-agua. Los perfiles $\eta_{Furfural}$ vs t de **figura VII-9** muestran un comportamiento diferente al que se esperaría a priori, ya que supuestamente si hay una mayor proporción de fase orgánica (tolueno) más afín con el furfural que el agua (donde ocurre la reacción de deshidratación) el furfural formado se transferiría de la fase acuosa a

la orgánica más eficientemente que con una menor proporción de fase orgánica, aumentando así el rendimiento al producto buscado. Aunque se observa al estudiar la evolución de los moles de furfural formado en cada fase, **figura VII-10 (Der.)**, que efectivamente en el sistema (70-30)% tolueno-agua sólo el 4% del furfural formado está en la fase acuosa al final de la reacción, mientras que en el sistema (50-50)% tolueno-agua, este porcentaje es del 10%, esto no mejoró el valor del rendimiento a furfural logrado en el sistema (50-50)%, al menos en las condiciones y tiempo empleados en la comparación.

Tabla VII- 4. Resultados actividad catalítica de SiO₂-Al₂O₃, velocidad inicial de formación de productos, r_i^0 , %X_{Xilosa}, % η _{Furfural} máximo, con diferentes proporciones de solventes.

<i>Catalizador</i>	r_F^0 <i>μmol/min g</i>	$r_{Xilul.}^0$ <i>μmol/min g</i>	$\frac{r_F^0}{r_{Xilul.}^0}$	% X _{Xilosa}	% η _{Furfural} <i>máximo</i>
Blanco	2	14	0,13	50	9
(50-50)% Tolueno-Agua	177	40	4	99	76
(70-30)% Tolueno-Agua	29	9	3	99	62
(100)% Agua	134	30	4	97	32

Catalizador: SiO₂-Al₂O₃; W_{Catal.}: 1,0 g; W_{D-Xilosa}: 1,5 g; T: 160°C; P: 10 bar; Solvente: (50-50), (70-30)% tolueno-agua y (100)% agua; agitación: >500rpm.

Respecto de la formación de xilulosa, la **figura VII-9 (Der.)** muestra que las velocidades iniciales de formación de xilulosa siguieron el mismo orden que para la producción de furfural (**tabla VII-4**). La relación de las velocidades iniciales de formación de furfural y xilulosa ($r_F^0 / r_{Xilul.}^0$), **tabla VII-4**, con magnitudes del orden de 45; 4; 4 y 0,13 para los sistemas (70-30)% T-A, (50-50)% T-A, (100)% A y Blanco (sin catalizador) respectivamente indican que con sistemas con una mayor proporción de fase orgánica

desfavorece la reacción de isomerización,. Similares resultados se obtuvieron a 140°C, con el uso de γ -Al₂O₃.

VII-4. Estudios de la Desactivación del Catalizador SiO₂-Al₂O₃ Durante la Deshidratación de D-Xilosa.

Para estudiar la desactivación del catalizador durante la deshidratación de D-xilosa, se realizó un ensayo catalítico con SiO₂-Al₂O₃ a 160°C y en (50-50)% tolueno-agua, manteniendo una relación de sustrato/catalizador de 1,5. La experiencia realizada fue la siguiente: Se realizó un ensayo catalítico estándar con una alimentación inicial de D-xilosa de 0,4M. Al alcanzar conversión completa de D-xilosa, se agregó al reactor una solución acuosa de D-xilosa de manera de generar nuevamente la concentración inicial de este reactivo (0,4M). Además de inyectar la solución acuosa de D-xilosa se inyectó tolueno para mantener la proporción de fase orgánica-fase acuosa igual que al inicio del experimento.

Se aprecia, en la **figura VII-11**, que en 180 minutos de reacción se alcanza conversión casi completa de D-xilosa; luego de inyectar la nueva solución de D-Xilosa, muy rápidamente, a 30 minutos (210 minutos de tiempo global), se registra un 81% aproximadamente de conversión. Estos resultados indican que no se presenta una disminución en la actividad del catalizador frente a la conversión de la D-xilosa, alcanzando conversiones de sustrato completas al final de la reacción.

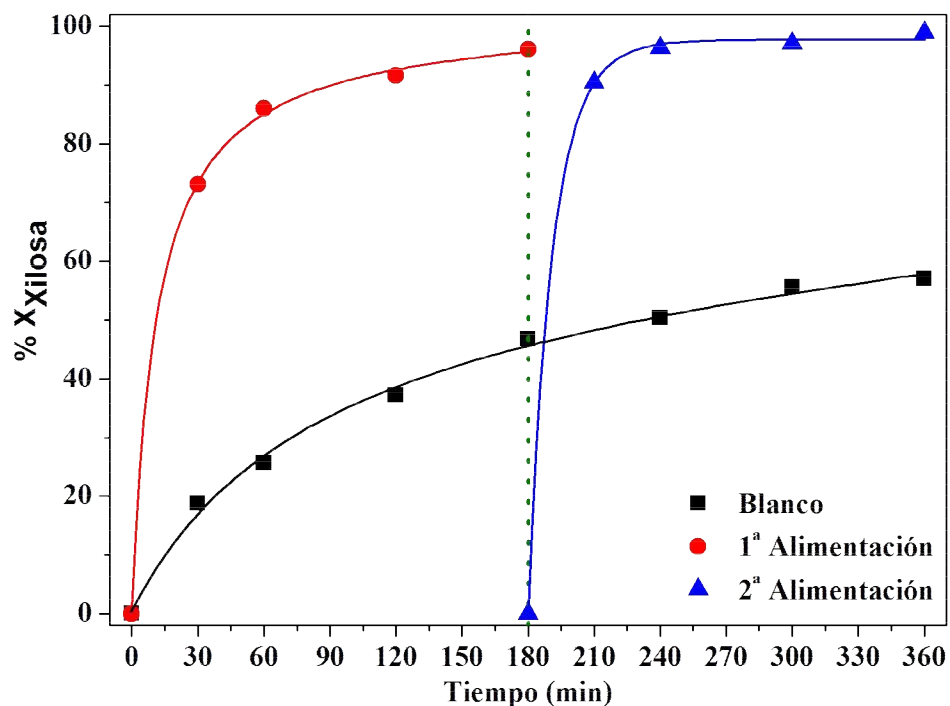


Figura VII- 11. Estudio sobre desactivación; Catalizador: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g; T: 160°C; P: 10 bar; Solvente: (50-50)% tolueno-agua; agitación: >500rpm.

Tabla VII- 5. Resultados actividad catalítica, velocidad inicial de formación de productos, r_i^0 , % X_{Xilosa} , % η_{Furfural} máximo, en ensayos de desactivación.

Condiciones.	r_F^0 $\mu\text{mol}/\text{min g}$	$r_{\text{Xitul.}}^0$ $\mu\text{mol}/\text{min g}$	$\frac{r_F^0}{r_{\text{Xitul.}}^0}$	% X_{Xilosa}	% η_{Furfural} máximo
Blanco	2	14	0,13	50	9
1ª Alimentación*	164	39	4	93	66
2ª Alimentación*	168	21	8	93	60

*Alimentación de solución de [D-xilosa]: 0,4 M a 0 y 180 minutos de reacción. Catalizador: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g; T: 160°C; P: 10 bar; Solvente: (50-50)% tolueno-agua; agitación: >500rpm.

La evolución del rendimiento de furfural en función del tiempo de reacción se presenta en la **figura VII-12 (Izq.)**. El rendimiento a furfural fue del orden de η_{Furfural} : **66%** justo antes de la inyección de solución fresca de sustrato (a 180 minutos).

Luego de 30 minutos de la segunda inyección (210 minutos en tiempo global) se aprecia un rendimiento a furfural ($\eta_{Furfural}$: 50%), lo que indica que el catalizador aún posee suficiente actividad como para convertir la xilosa en furfural. Sin embargo se observa una disminución del rendimiento luego de una hora desde la reinyección probablemente debido a que tanto la xilosa como la xilulosa fueron totalmente consumidas a ese tiempo.

Cabe aclarar que el cálculo de la conversión de D-xilosa y el rendimiento a productos se realizó como se indicó en detalle en el **capítulo V**, la única diferencia es que en el rendimiento a furfural después de la segunda alimentación de la solución de sustrato se resta los moles de furfural totales producidos hasta el último punto de muestreo, es decir que antes de la inyección de la solución fresca de sustrato (a 180 minutos) el $\eta_{Furfural}$ se calculó así:

$$\% \eta_{Furfural} = \frac{n_{Furfural}}{n_{Xilosa}^0} * 100\%,$$

donde los moles totales de furfural se calcularon así:

$$n_{Furfural} = n_{Furfural}(Fase\ Orgánica.) + n_{Furfural}(Fase\ Acuosa) - n_{Furfural}(180min) ,$$

y el valor de n_{Xilosa}^0 los moles alimentados a tiempo cero ($n_{Xilosa}^0(0\ min) = n_{Xilosa}^0(180\ min) = 0,01$).

Las velocidades iniciales de formación de furfural (r_F^0) antes y después de alimentar la solución de sustrato fueron similares, **tabla VII-5**, indicando que el catalizador no se desactivó significativamente durante el primer ciclo de reacción. Este resultado muestra que sería posible usar la SiO₂-Al₂O₃ en ciclos continuos de carga de sustrato y descarga de producto de deshidratación sin necesidad de pre-tratar el catalizador o de interrumpir el proceso operativo. Para ello, parece ser condición necesaria que el furfural formado sea

extraído cuando se alcance el mayor rendimiento, ya que si se deja más tiempo del necesario se favorecen las reacciones de degradación del mismo, tal como se aprecia en el segundo ciclo de reacción en la **figura VII-12**.

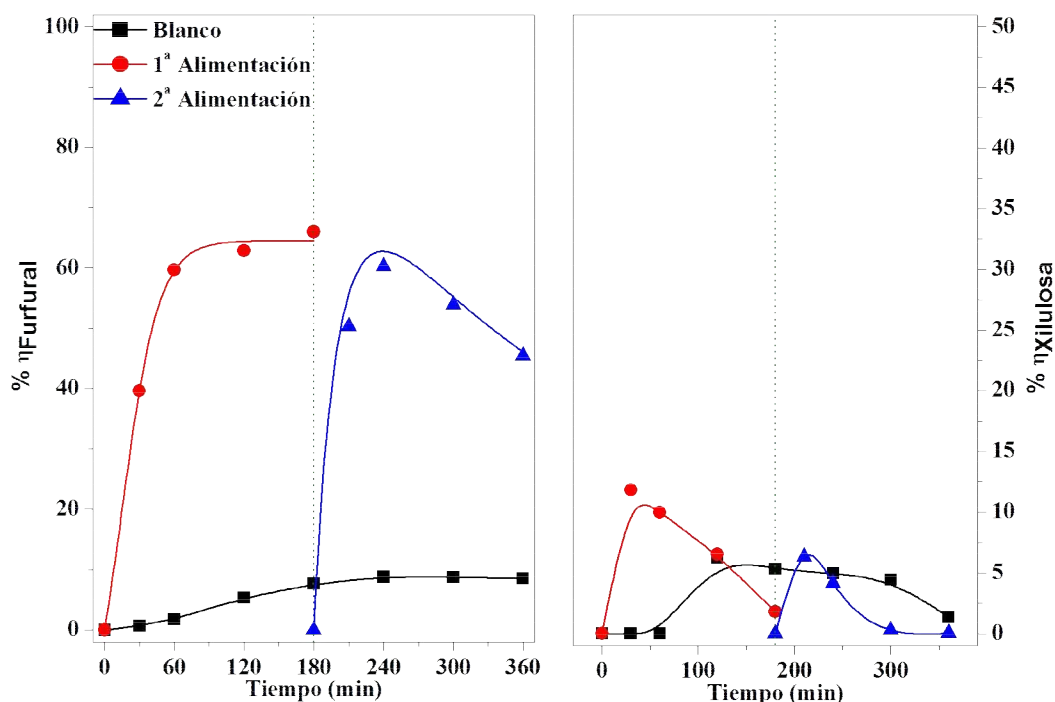


Figura VII- 12. Rendimiento a Furfural (Izq.) y Xilulosa (Der.) en ensayo de desactivación: Catalizador: SiO₂-Al₂O₃; W_{Catal.}: 1,0 g; W_{D-Xilosa}: 1,5 g; T: 160°C; P: 10 bar; Solvente: (50-50)% tolueno-agua; agitación: >500rpm.

El rendimiento a xilulosa se calculó de la misma forma que el furfural. Se aprecia en la **figura VII-12 (Der.)**, un máximo de $\eta_{Xilulosa}$: **12%** con la primera inyección de la solución de sustrato y de $\eta_{Xilulosa}$: **6%** con la segunda inyección de solución se aprecia un detrimento en la velocidad inicial de formación de xilulosa ($r_{Xilul.}^0$) de 2 veces su magnitud, **tabla VII-5**, lo que indicaría una pérdida de actividad del catalizador frente a la reacción de

isomerización de D-xilosa. Adicionalmente si se comparan relaciones de velocidades iniciales de formación del producto de deshidratación (furfural) y del producto de isomerización (xilulosa), (r_F^0 / r_{Xilul}^0) entre la primera y segunda inyección de solución de sustrato se observa que hay un aumento de casi el doble, lo que indica que la reacción de isomerización es menos promovida en el segundo ciclo, posiblemente por depósitos o bloqueo de los sitios Lewis que la promueven.

En la **figura VII-13** se muestran las mezclas finales de **(a)** blanco de reacción (sin catalizador) y **(b)** después de dos ciclos de 3 horas de reacción cada uno (6 horas de reacción total) en el experimento de desactivación, en donde es esta última es fase orgánica (fase superior) presenta una fuerte coloración oscura y se aprecia un sólido esponjoso de



Figura VII- 13. Mezcla final de reacción de deshidratación de D-xilosa, **(a)** blanco de reacción (sin catalizador), **(b)** después de dos ciclos de 3 horas de reacción cada uno (6 horas de reacción total); Catalizador: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g; T: 160°C; P: 10 bar; Solvente: (50-50)% tolueno-agua; agitación: >500rpm.

coloración oscura en la interfase orgánica-acuosa. Esto se puede deber a la formación de productos de degradación de furfural como son reacciones de resinificación y de condensación, en donde esta última es aún más promovida con la inyección de solución fresca del carbohidrato.

VII-5. Estudio de la Reutilización del Catalizador $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Se estudió la posibilidad de re-uso del catalizador después de emplearla en reacciones de deshidratación de D-xilosa en las mejores condiciones para la producción de furfural (relación sustrato/catalizador de 1,5; T: 160°C y (50-50)% tolueno-agua). Para ello, el catalizador usado en reacción fue separado de la mezcla final y se agitó en agua caliente por 1 hora aproximadamente. Después se centrifugó y se separó el sobrenadante; este proceso se repitió una vez más. Finalmente se secó y se calcinó a 450°C en flujo de aire. Después de este proceso se empleó nuevamente en reacción siguiendo el mismo procedimiento descrito en este y en el **capítulo VI**.

Los perfiles de conversión de D-xilosa, **figura VII-14**, muestran que para el primer y segundo uso las conversiones de sustrato al cabo de 30 minutos superan el 60%, mientras que en el tercer uso se alcanza una conversión de 36%. No obstante, la conversión de D-xilosa al cabo de 2 horas de reacción alcanza aproximadamente 90% en todos los casos. Las velocidades iniciales de formación de furfural obtenidas se presentan en la **tabla VII-6** y muestran el siguiente orden; 1^{er} Uso > 2^o Uso > 3^{er} Uso >> Blanco. Es decir, existe una moderada pérdida de actividad del catalizador en cada ciclo que puede deberse a depósitos formados sobre el catalizador no totalmente eliminados con los tratamientos intermedios o bien pérdida de sitios activos del catalizador durante los tratamientos térmicos involucrados en su regeneración.

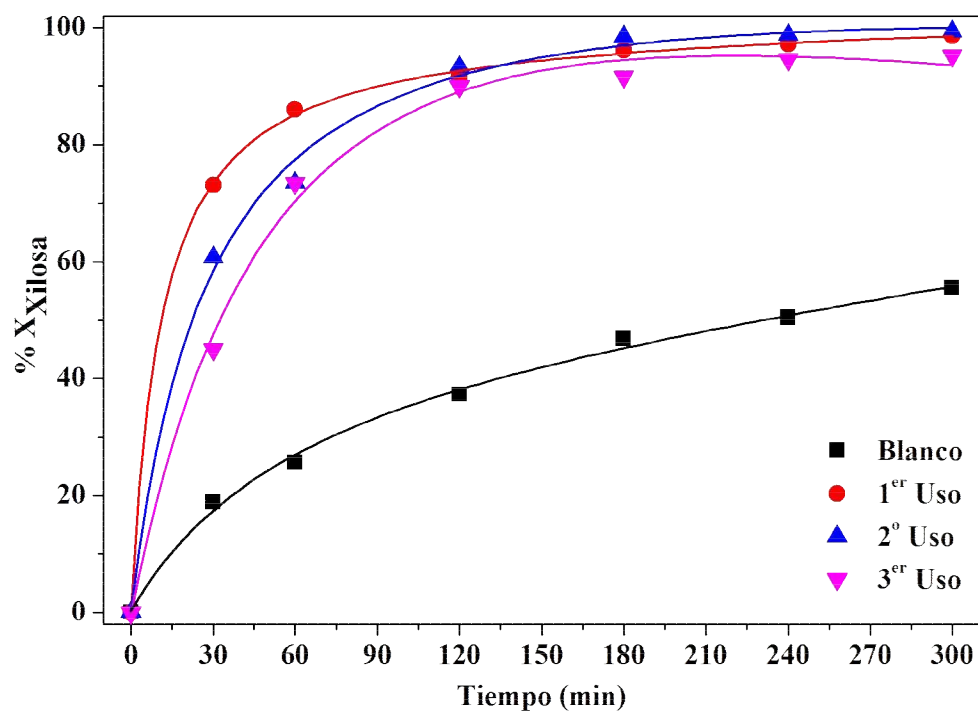


Figura VII- 14. Reúso del catalizador en la conversión de D-xilosa; Catalizador: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g; T: 160°C; P: 10 bar; Solvente: (50-50)% tolueno-agua; agitación: >500rpm.

Los perfiles de rendimiento a furfural, **figura VII-15 (Izq.)**, muestran una disminución del primer al segundo uso (1^{er} uso y 2^o uso respectivamente), al cabo de la primera hora de reacción, del orden de 18%, mientras que en el tercer uso (3^{er} uso), la disminución en el mismo periodo de tiempo fue de 21%. Sin embargo, a medida que avanza la reacción, con el segundo uso (2^o uso) al cabo de 2 horas de reacción el rendimiento a furfural solo difiere un 3% comparado con el catalizador fresco.

Al final de la reacción (5 horas) esta diferencia solo fue de 2%, lo que indica una producción de furfural aproximadamente igual a si se utilizara catalizador fresco. Sin embargo, con el tercer uso del catalizador (3^{er} uso) se observa a partir de la primera hora de

reacción experimenta una importante desaceleración, que al cabo de las 5 horas de reacción el $\eta_{Furfural}$: 60%, un 16% menos comparado con el catalizador fresco. Según las velocidades iniciales de formación de furfural (r_F^0) hay una disminución de la actividad inicial entre los ciclos de uso, sin embargo la pérdida de actividad hallada es baja y permitiría el re-uso del catalizador logrando elevados rendimientos de furfural al final de la reacción.

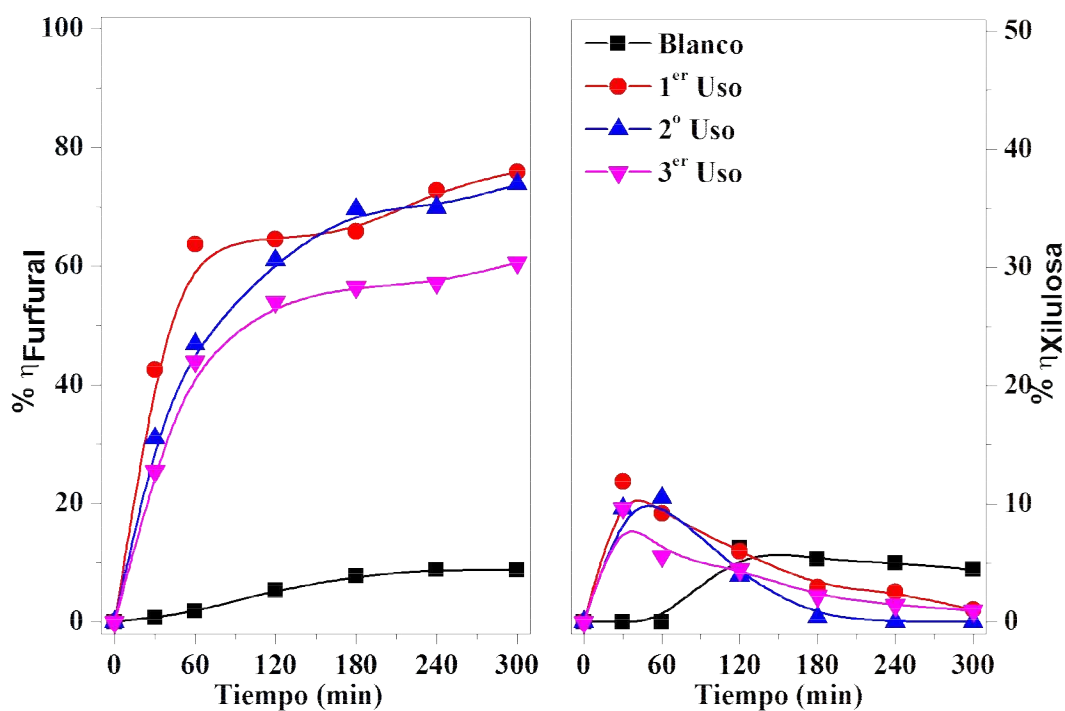


Figura VII- 15. Rendimiento a furfural y xilulosa con el re-uso; Catalizador: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g; T: 160°C; P: 10 bar; Solvente: (50-50)% tolueno-agua; agitación: >500rpm.

Tabla VII- 6. Resultados de actividad catalítica, velocidad inicial de formación de productos, r_i^0 , % X_{Xilosa} , % $\eta_{Furfural}$ máximo, en reuso del catalizador.

<i>Catalizador</i>	r_F^0 <i>$\mu\text{mol}/\text{min g}$</i>	r_{Xilul}^0 <i>$\mu\text{mol}/\text{min g}$</i>	$\frac{r_F^0}{r_{Xilul}^0}$	% X_{Xilosa}	% $\eta_{Furfural}$ <i>máximo</i>
Blanco⁽¹⁾	2	14	0,13	50	9
1^{er} Uso	177	40	4	99	76
2^o uso⁽²⁾	128	46	3	99	74
3^{er} uso⁽²⁾	96	21	4	95	56

⁽¹⁾Blanco de reacción (sin catalizador) ⁽²⁾Lavado dos veces con agua caliente y calcinados hasta 450°C en aire. Catalizador: SiO₂-Al₂O₃; W_{Catal.}: 1,0 g; W_{D-Xilosa}: 1,5 g; T: 160°C; P: 10 bar; Solvente: (50-50)% tolueno-agua; agitación: >500rpm.

Respecto al rendimiento a xilulosa, **figura VII-15 (Der.)**, perfiles entre el 1^{er}, 2^o y 3^{er} uso son similares entre sí. Según la relación de velocidades iniciales de formación de furfural y xilulosa (r_F^0 / r_{Xilul}^0), **tabla VII-6**, no varía apreciablemente.

En la **figura VII-16**, se resumen los valores de actividad catalítica y los rendimientos obtenidos al final de cada ciclo de reacción, luego de la regeneración de la SiO₂-Al₂O₃ entre cada ciclo. Podemos ver que si bien existe una disminución de la actividad del catalizador, el mismo sigue siendo muy activo y selectivo hacia furfural, La disminución del rendimiento del primer al segundo uso fue de 76 a 74%, es decir que prácticamente se mantuvo invariante mientras que el rendimiento del tercer uso fue de 56% que es un valor superior al hallado en los otros catalizadores y es del orden del rendimiento de los procesos que usan catalizadores homogéneos comerciales.

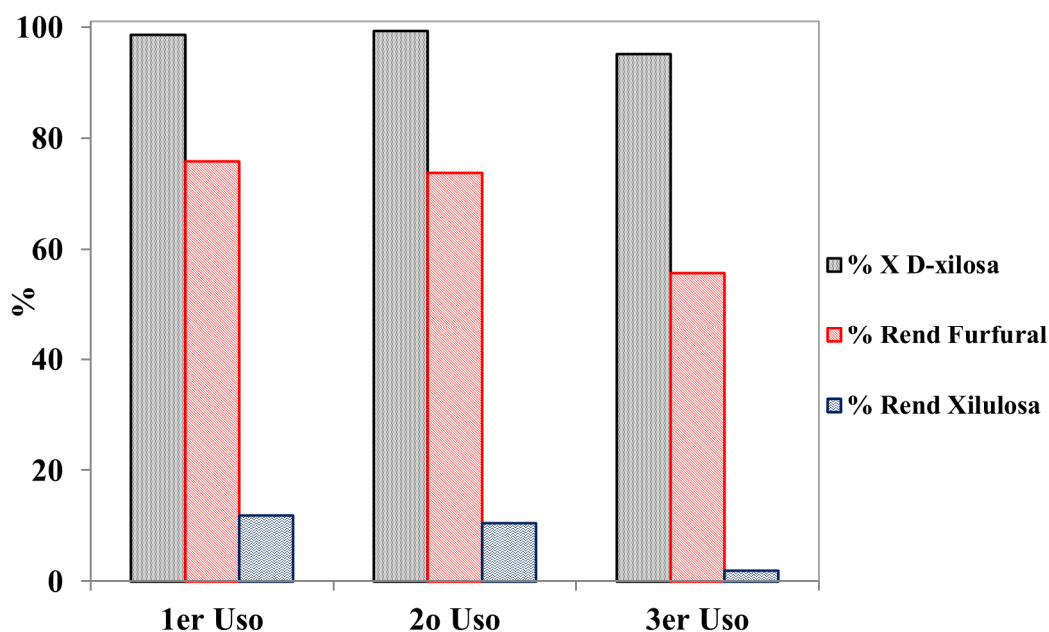


Figura VII- 16. Reúso del catalizador: valores al final de cada ciclo catalítico; Catalizador: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W_{\text{Catal.}}$: 1,0 g; $W_{\text{D-Xilosa}}$: 1,5 g; T: 160°C; P: 10 bar; Solvente: (50-50)% tolueno-agua; agitación: >500rpm.

En la **figura VII-17**, se muestran las fotos de los catalizadores después de su uso y reúso en la reacción de deshidratación catalítica de D-xilosa en las condiciones mencionadas anteriormente, se ve que después del primer uso (lavado y pre-tratado a 450°C con aire), el catalizador adquiere una leve coloración amarillenta, comparado con el catalizador fresco (1) y (2) respectivamente. Con el segundo re-uso (lavado y pre-tratado a 450°C con aire), se aprecia que el catalizador adquiere una fuerte coloración marrón comparado con el catalizador fresco, (1) y (3) respectivamente.

Luego del primer ciclo de reacción, antes de lavar y calcinar a 450°C en aire (4), el catalizador presenta una fuerte coloración oscura, producto de los productos de degradación del furfural. Sin embargo esta coloración se pierde con el tratamiento, aunque queda una leve coloración que es más intensa luego del segundo ciclo. Esta coloración en el

catalizador después de su uso indica la presencia de residuos no eliminados durante el tratamiento, que efectivamente se traduce en una disminución en el rendimiento a furfural y a xilulosa. Tratamientos a mayor temperatura o más prolongados podrían permitir recuperar mayor actividad del catalizador.

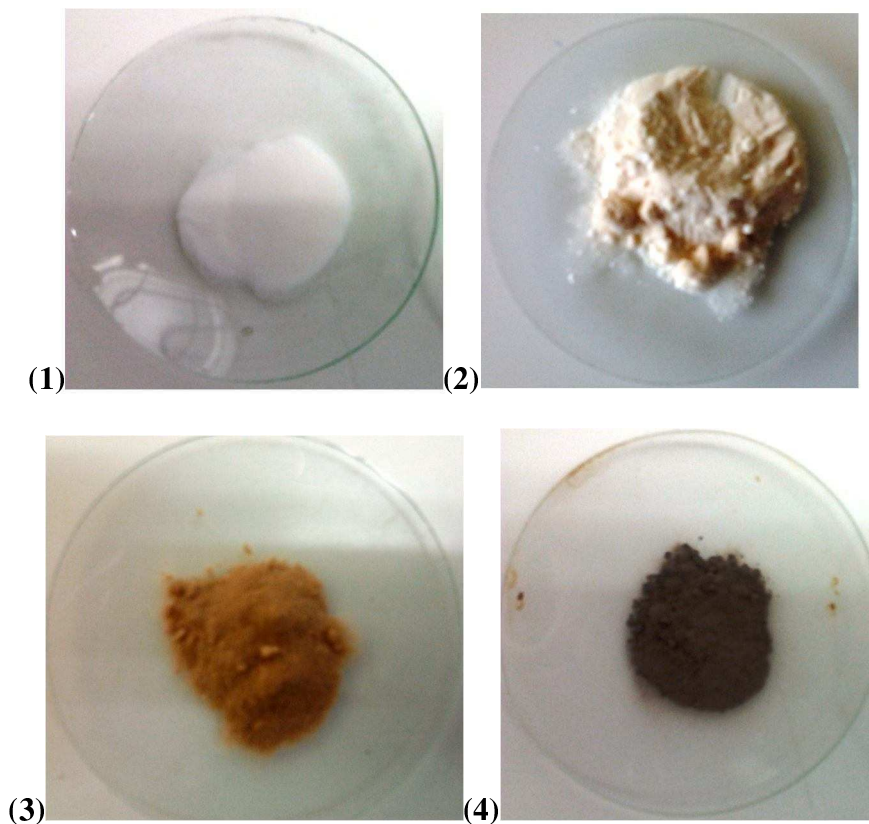


Figura VII- 17. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) fresco, (2) después de 1^{er} uso (calcinado), (3) después de 2^o uso (calcinado) y (4) después de 1^{er} uso (sin calcinar).

VII-6. Conclusiones.

En este capítulo se estudió la optimización de las condiciones operativas de la reacción para lograr un elevado rendimiento a furfural.

En primera instancia, utilizando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalizador, se determinó que un aumento de la temperatura de reacción favorece la reacción de formación de furfural frente a las reacciones de pérdidas del mismo. Esto indica una mayor energía de activación de la reacción de deshidratación. La misma fue calculada y es comparable con resultados informados previamente.

Debido a los resultados encontrados al variar la temperatura de reacción, se seleccionó 160°C para ensayar los catalizadores que presentaron una mejor actividad a una temperatura de 140°C , ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Sn-BEA). A esta temperatura con los tres catalizadores se obtuvo un mayor rendimiento a furfural respecto a lo obtenido a 140°C particularmente con $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (que posee una combinación de ácidos Bronsted-Lewis fuerte) el incremento con la temperatura fue mayor que sobre los otros catalizadores (Al_2O_3 , y Sn-BEA, ambos poseen acidez de naturaleza Lewis) y se obtuvo el mayor rendimiento a furfural (76%). Este valor de rendimiento es comparable a los informados en literatura con catálisis homogénea y superior al obtenido en los procesos comerciales. Es incluso comparable con los métodos de producción a gran escala como el método Suprayield® patentado por K. Zeitsch en el año 2000, con el cual se logran rendimientos a furfural del orden de 50-70%, el cual emplea bagazo como materia prima y solución acuosa de H_3PO_4 [2, 12].

La zeolita Sn-BEA es más activa para la reacción de isomerización que los demás catalizadores probados, incluso $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual también posee sitios de naturaleza netamente Lewis pero con mayor densidad y fortaleza.

A 160°C y utilizando un sistema bifásico de solventes se determinó, por análisis cromatográfico de la fase de vapor, que en esta fase no es detectable la presencia de furfural. Adicionalmente por cálculos teóricos de la composición en la fase de vapor y en la fase líquida, se halló que el contenido de furfural en la fase de vapor no superaría el 1%, del furfural total. Se descarta de esta manera que parte del furfural que desaparece del medio se halle en fase gaseosa contradiciendo lo informado por otros autores quienes en similares condiciones, sostienen que la menor degradación a elevadas temperaturas se debe a que el furfural se encuentra mayoritariamente en fase gas.

Se ensayaron distintas proporciones de fase orgánica-fase acuosa utilizando SiO₂-Al₂O₃ a 160°C (condiciones en las que se obtuvo el mayor rendimiento). Los mejores resultados se obtuvieron con un sistema de solventes (50-50)% tolueno agua ($\eta_{Furfural}$: 76%), el cual fue el más alto valor de rendimiento registrado en esta tesis.

En estas condiciones (SiO₂-Al₂O₃ a 160°C sistema de solventes:50%-50% tolueno agua), se estudió la desactivación del catalizador inyectando D-Xilosa a los 180 min, cuando la conversión de la misma era prácticamente total. La desactivación observada fue muy leve, según lo indican las velocidades iniciales de conversión de D-Xilosa y formación de productos. La conversión de sustrato fue completa también luego de la reinyección y los rendimientos a furfural $\eta_{Furfural}$: 66 y 60% 3 horas después de la primera y segunda inyección de solución de sustrato respectivamente. Este resultado indica que es posible usar la SiO₂-Al₂O₃ en ciclos continuos de carga de sustrato y descarga de producto de deshidratación sin necesidad de pre-tratar el catalizador o de interrumpir el proceso operativo.

La reusabilidad de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalizador fue analizada llevando a cabo tres reacciones consecutivas. Entre los ensayos el catalizador fue lavado secado y tratado en aire a 450°C . Los ensayos de re-uso mostraron buenos resultados obteniéndose los siguientes rendimientos máximos a furfural, η_{Furfural} : **76%** (**1^{er} uso**), **74%** (**2^o uso**), **60%** (**3^{er}**), Esto indica que es muy factible la reutilización de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en ciclos de reacción aunque el tratamiento entre ciclos podría optimizarse para lograr una mayor recuperación de la actividad.

VII-7. Referencias Bibliográficas.

1. L. Zhang, H. Yu, P. Wang, H. Dong, X. Peng, *Conversion of Xylan, D-xylose and Lignocellulosic Biomass into Furfural Using AlCl_3 as Catalyst in Ionic Liquid*. Bioresource Technology, 2013. **130**: p. 110-116.
2. K. Zeitsch, *The Chemistry and Technology of Furfural and its many by-products*. Sugar Series 2000, Amsterdam: Elsevier.
3. G. Marcotullio, W. De Jong, M. Tavares, H. Verkooijen, *Bioenergy II: Destruction Kinetics during Sulphuric Acid-catalyzed Production from Biomass* International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2009. **7**(A 67): p. 1-17.
4. R. O'Neill, M. Ahmad, L. Vanoye, F. Aiouache, *Kinetics of Aqueous Phase Dehydration of Xylose into Furfural Catalyzed by ZSM-5 Zeolite*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**: p. 4300-4306.

5. R. Weingarten, G. Tompsett, W. Conner Jr., G. Huber, *Design of Solid Acid Catalysts for Aqueous-Phase Dehydration of Carbohydrates: The Role of Lewis and Brønsted Acid Sites*. Journal of Catalysis, 2011. **279**: p. 174-182.
6. V. Choudhary, A. Pinar, S. Sandler, D. Vlachos, R. Lobo, *Xylose Isomerization to Xylulose and its Dehydration to Furfural in Aqueous Media*. ACS Catalysis, 2011. **1**: p. 1724-1728.
7. V. Choudhary, S. Sandler, D. Vlachos, *Conversion of Xylose to Furfural Using Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Aqueous Media*. ACS Catalysis, 2012. **2**: p. 2022-2028.
8. A. Dias, M. Pillinger, A. Valente, *Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts*. Journal of Catalysis, 2005. **229**: p. 414-423.
9. W. De Jong, G. Marcotullio, *Overview of Biorefineries based on Co-Production of Furfural, Existing Concepts and Novel Developments*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2010. **8**(A69): p. 1-27.
10. F. Ullman, *Furfural and Derivatives*, in *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, J.W.a. Sons, Editor 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim-Germany.
11. S. Kim, Y. Kim, S. Lee, H. Lee, K. Park, E. Park., *Dehydration of D-Xylose into Furfural over H-Zeolites*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011. **28**(3): p. 710-716.
12. K. Zeitsch, *Process for the Manufacture of Furfural*, U.S. Patent 6743928 B1, February 11, 2000.

Capítulo VIII: Conclusiones.

VIII-1. Conclusiones y Discusión.

VIII-1.1. Discusión sobre los Objetivos Propuestos al Inicio de la Tesis.

VIII-1.2. Caracterización de los Catalizadores.

VIII-1.3. Puesta en Marcha de la Reacción y Parte Analítica.

VIII-1.4. Conversión de D-Xilosa a Furfural: Selección de Solventes y Catalizadores.

VIII-1.5. Tareas Futuras y Perspectivas.

Capítulo VIII: Conclusiones.

VIII-2. Conclusiones y Discusión.

VIII-1.6. Discusión sobre los Objetivos Propuestos al Inicio de la Tesis.

El objetivo central de esta tesis doctoral fue el desarrollar un proceso ecológicamente compatible con la utilización de catálisis heterogénea para producir furfural a partir de la deshidratación de D-xilosa material que está contenido en los residuos generados por la industria agrícola. De esta manera se pretende valorizar estos materiales de desecho convirtiéndolos en un compuesto clave en la producción de una amplia gama de compuestos químicos de alto valor agregado.

Se estudiaron dos aspectos claves para el diseño del proceso: el catalizador y las condiciones operativas. Es por ello que gran parte de los esfuerzos de investigación en esta tesis fueron orientados a dilucidar los requerimientos de acidez de los sitios activos involucrados en el mecanismo de reacción (es decir, requerimientos de fuerza y naturaleza de los sitios ácidos superficiales) lo cual permitió seleccionar potenciales catalizadores sólidos ácidos, zeolíticos y no zeolíticos, que promuevan eficientemente la reacción deseada. También se analizó el efecto de una variable operativa clave: la temperatura, tanto en la reacción buscada (deshidratación de D-Xilosa) como en las reacciones de isomerización y de pérdida del producto.

Otro requisito importante que fue estudiado está relacionado con las características fisicoquímicas del sistema reaccionante, ya que la D-xilosa (reactivo) debe procesarse disuelta en un solvente polar, preferentemente agua, tanto por costo como por simplicidad. Debido a que el producto (furfural) se pierde por reacciones de condensación/resinificación que se ven favorecidas cuando se haya disuelto en agua en condiciones de reacción y aún más en presencia de catalizador, el furfural debe extraerse utilizando solventes apropiados para evitar su pérdida. En consecuencia, se

incluyeron en esta tesis investigaciones orientadas a encontrar el mejor solvente y las mejores proporciones.

Todo lo anterior en conjunto, permitió establecer las condiciones propicias para la obtención de furfural a escala laboratorio con un gran rendimiento y una alta productividad, respecto al proceso catalítico.

VIII-1.7. Caracterización de los Catalizadores.

La caracterización físico-química de los catalizadores empleados en el presente trabajo, tales como son su estructura cristalina por DRX, superficie específica, tamaño de poro, volumen de poro por sortometría, la naturaleza y fuerza (IR-Piridina) y densidad de los sitios ácidos (TPD-NH₃ y titulación en fase acuosa), Además se cuantificó, a temperatura ambiente, la adsorción de reactivo y producto sobre la superficie de catalizadores seleccionados.

Estas caracterizaciones revelaron que los catalizadores preparados en el laboratorio (HMCM-22 y Sn-BEA) fueron exitosamente sintetizados por comparación de sus estructuras cristalinas con lo informado en la literatura. A partir de los IR de piridina se pudo determinar que las muestras Sn-BEA y γ -Al₂O₃ exhibieron esencialmente acidez Lewis (L) mientras que la relación de sitios Brønsted/Lewis (B/L) fue de 2,8 en HMCM-22, 1,2 en HBEA, y 0,5 en SiO₂-Al₂O₃. Amberlyst-36 sólo posee sitios Brønsted (B).

La densidad de sitios ácidos totales, se dio el siguiente orden: HBEA > HMCM-22 > SiO₂-Al₂O₃ > γ -Al₂O₃ > Sn-BEA. Los valores de acidez determinados para todos los catalizadores por titulación con NaOH en medio acuoso fueron mayores que los obtenidos en fase gaseosa por TPD de NH₃ y mostró el siguiente orden: Amberlyst-35 > SiO₂-Al₂O₃ > HBEA > HMCM-22 > Sn-BEA > γ -Al₂O₃.

Los experimentos de adsorción realizados mostraron que la adsorción del producto (furfural) es mayor sobre todos los catalizadores que la del reactivo (D-Xilosa). Los mayores valores hallados fueron 0.15g furfural /g. catalizador sobre Amberlyst-36 y 0.11 g de D-Xilosa/g. catalizador sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la adsorción del producto y reactivo, respectivamente.

VIII-1.8. Puesta en Marcha de la Reacción y Parte Analítica.

Se logró armar y poner a punto un sistema en fase líquida, para evaluar la deshidratación catalítica de D-xilosa con catalizadores de naturaleza acida, el cual se puede operar en un amplio rango de temperaturas y con sistema de solventes variados (monofásicos y bifásicos).

Adicionalmente se desarrollaron metodologías analíticas que permiten cuantificar reactivo y productos como son por cromatografía gaseosa y cromatografía líquida, esta última con la ventaja de poder determinar compuestos producto de la reacción de isomerización que experimenta la D-xilosa así evaluar la actividad de los catalizadores en función de su actividad en la reacción de deshidratación de D-xilosa y también en la de isomerización, esto con el fin de entender mejor las reacciones que pueden conducir a la producción de furfural.

Adicionalmente se desarrolló y optimizó un método indirecto de análisis de D-xilosa con el uso de reactivos derivatizantes específicos para carbohidratos reductores (1-fenil-3-metil-5-pirazolona o PMP) por detección por UV-VIS, como alternativa al uso de detección por índice de refracción. Con esta metodología solamente se puede analizar el complejo formado de xilosa-(PMP)₂ por ende en la producción de isómeros no fue factible su detección y cuantificación por este método.

VIII-1.9. Conversión de D-Xilosa a Furfural: Selección de Solventes y Catalizadores.

En ausencia de catalizador, empleando agua, como medio de reacción, a 140°C la conversión de D-xilosa ($X_{D-xilosa}$) fue sólo de 23% y el rendimiento máximo a furfural ($\eta_{Furfural}$) fue solo de 2%. Al emplear $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en las mismas condiciones experimentales, se logró un $\eta_{Furfural}$: **18%**, con una $X_{D-xilosa}$: **51%** al cabo de una hora de reacción, sin embargo con mayores tiempos de contacto el furfural se pierde del medio debido a reacciones de degradación (resinificación y condensación).

Mediante ensayos de estabilidad de furfural en diferentes sistemas de solventes ((100)% agua, (50-50)% tolueno-agua y (100)% tolueno), en presencia y ausencia de un catalizador ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) a 140°C. Las pérdidas de furfural, sin y con catalizador determinadas fueron: 14% y 18% en tolueno, 24% y 36% en agua-tolueno y 78% y 91% en agua pura. Estos resultados indican la conveniencia de trabajar con un sistema bifásico para disminuir las pérdidas del producto deseado.

Se seleccionaron tres solventes orgánicos para ensayarlos como solventes orgánicos: metil isobutilcetona (MIBK), Tolueno y 2-butanol y se determinó experimentalmente las constante de reparto del furfural en los sistemas solvente orgánico-agua. Se realizaron ensayos catalíticos a 140°C con los sistemas seleccionados utilizando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalizador. Si bien la constante de reparto de furfural en el sistema (MIBK)-agua es mayor que en los otros sistemas, el mayor rendimiento a furfural se obtuvo en el sistema tolueno-agua ($\eta_{Furfural}$: **15%** y $\eta_{Furfural}$: **17%** en MIBK-agua y tolueno-agua respectivamente) probablemente por interacción de la metil isobutilcetona con los sitios ácidos del catalizador disminuyendo la actividad del mismo.

El efecto de la composición relativa de la mezcla tolueno-agua sobre la actividad y selectividad catalíticas, se estudió llevando a cabo la reacción sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en mezclas tolueno-agua de diferente composición, a saber: (70-30)%, (50-50)% y (30-70)%. El mayor rendimiento a furfural (60%) se obtuvo en la mezcla tolueno-agua (70-30)%. La pérdida de furfural en el medio reaccionante por reacciones consecutivas de resinificación y condensación resultó menor cuando la concentración del solvente orgánico se incrementó en las mezclas agua-solvente orgánico.

Para la selección de un catalizador adecuado la reacción de conversión de D-xilosa se estudió empleando zeolitas Sn-BEA, HBEA y HMCM-22 y catalizadores no zeolíticos: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y resina Amberlyst-36.

Sobre la zeolita HMCM22 no se obtuvo conversión total de D-Xilosa probablemente la reacción esté limitada por control difusional de transferencia de materia que dificulta el acceso del reactivo hacia los sitios ácidos dentro de los poros del material. La velocidad inicial de conversión de D-xilosa fue mayor sobre Sn-BEA que sobre HBEA, aunque ambas zeolitas convirtieron completamente la D-xilosa al final de los ensayos catalíticos de 5 horas. La zeolita Sn-BEA, que posee esencialmente sitios ácidos de Lewis de mediana y baja fuerza, fue más activa y selectiva que la HBEA (que exhibe alta densidad de sitios ácidos Lewis/ Brønsted de mediana y alta fuerza) para formar furfural (η_{Furfural} : 24%, máximo) y también en la formación del isómero de la D-Xilosa: Xilulosa (η_{Xilulosa} : 24%, máximo).

Sobre catalizadores ácidos no zeolíticos, la actividad inicial para la conversión de D-xilosa a furfural siguió el orden: Amberlyst-36 > $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ > $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Rendimientos máximo a furfural de η_{Furfural} : 24% fueron obtenidos al cabo de las 5 h de reacción sobre Amberlyst-36 (que posee sólo sitios ácidos de Brønsted) y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (que posee sitios ácidos de Brønsted y Lewis) (η_{Furfural} : 24%). La formación de

xilulosa y Lixosa fue despreciable sobre Amberlyst-36, indicando que la isomerización de D-xilosa a estos productos sólo es promovida en presencia de sitios ácidos de Lewis.

En base a los resultados obtenidos, se propuso que la formación de furfural a partir de D-xilosa puede ocurrir por tres rutas de reacción: i) La deshidratación directa de D-xilosa sobre sitios ácidos de Brønsted; ii) La deshidratación directa de D-xilosa sobre sitios ácidos de Lewis; iii) La ruta **D-xilosa**→**xilulosa**→**furfural**). En este caso, la isomerización de D-xilosa a xilulosa ocurriría sólo sobre sitios ácidos de Lewis mientras que la deshidratación consecutiva a furfural podría ocurrir tanto sobre sitios de Lewis como de Brønsted.

El análisis de la influencia de la temperatura se realizó utilizando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalizador, se determinó que un aumento de la temperatura de reacción favorece la reacción de formación de furfural (η_{Furfural} : **36%**, máximo) frente a las reacciones de pérdidas del mismo. Esto indica una mayor energía de activación de la reacción de deshidratación. La misma fue calculada y es comparable con resultados informados previamente.

Los otros dos catalizadores que presentaron una mejor actividad a una temperatura de 140°C ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Sn-BEA) fueron ensayados a 160°C. A esta temperatura con los tres catalizadores se obtuvo un mayor rendimiento a furfural respecto a lo obtenido a 140°C particularmente con $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (que posee una combinación de acidez Bronsted-Lewis: B/L:0.5) el incremento con la temperatura fue mayor que sobre los otros catalizadores (Al_2O_3 , y Sn-BEA, ambos poseen acidez de naturaleza Lewis) y se obtuvo el mayor rendimiento a furfural: 76%. Este valor de rendimiento es muy promisorio ya que es superior a los rendimientos alcanzados en los procesos comerciales con catálisis homogéneo.

Debido a los importantes resultados logrados con $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 160°C se estudió la desactivación del catalizador reinyectando D-Xilosa cuando la conversión de la misma era prácticamente total. La desactivación observada fue prácticamente despreciable lográndose conversión de D-Xilosa completa antes y luego de la reinyección y los rendimientos a furfural alcanzados fueron η_{Furfural} : **66 y 60%** 3 horas después de la primera y segunda inyección de solución de sustrato respectivamente. Este resultado indica que es posible usar la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en ciclos continuos de carga de sustrato y descarga de producto de deshidratación sin necesidad de pre-tratar el catalizador o de interrumpir el proceso operativo.

La reusabilidad de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalizador fue analizada llevando a cabo tres reacciones consecutivas. Entre los ensayos el catalizador fue lavado secado y tratado en aire a 450°C . Los ensayos demostraron que este catalizador puede ser reusado obteniéndose los siguientes rendimientos máximos a furfural: η_{Furfural} : **76% (1^{er} uso), 74% (2^o uso), 60% (3^{er})**.

VIII-1.10. Tareas Futuras y Perspectivas.

Como tareas a futuro en busca de optimizar la producción de furfural, se puede modificar la relación Si/Al del mejor catalizador: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para hallar la relación B/L que maximice la producción de furfural en las condiciones operativas que mejor resultado se obtuvo.

En segunda instancia, se puede optimizar el método de pre-tratamiento del catalizador usado en reacción para su reciclado y así regenerar aún más sus propiedades fisicoquímicas que le imprimen gran actividad a este catalizador en la reacción de deshidratación. Esto se sugiere ya como se indicó en el capítulo VII, el catalizador después de ser pre-tratado, con el sistema implementado en esta tesis, va adquiriendo una tonalidad naranja, que se hace más intensa con el reuso. Además de esto, es

necesario estudios de las condiciones en las que queda el catalizador después de su uso en reacción y después de pre-tratarlo, como son deposición de carbono (por TPO), acidez (IR-Piridina), superficie específica, tamaño de poro, volumen de poro, (por sortometría), entre otras técnicas.

En tercera instancia se propone, después de tener en cuenta las dos consideraciones anteriores, partir de una materia prima diferente, como residuos de material vegetal ricos en pentosas, como bagazo de caña de azúcar o mazorcas, entre otros, con el fin de extrapolar los conocimientos generados a partir de esta tesis e implementar este sistema de reacción a la producción de furfural. Sin embargo para ello habría que determinar el mejor pre-tratamiento de la materia prima, como son el tamaño de partícula de la materia prima, si es necesario hacer una hidrólisis previa del material con un ácido orgánico débil (evitar usar un ácido inorgánico, más fuerte que sea poco amigable con el ambiente), o si con el mismo tratamiento hidrotérmico al cual se somete en reacción es suficiente para iniciar la hidrólisis de los polímeros de carbohidratos y su posterior exposición al catalizador genere eficientemente el producto de deshidratación buscado, entre otra serie de consideraciones. Lo importante a resaltar es que los conocimientos generados en este trabajo junto con los que se generarían en tareas futuras aporten sustancialmente a un escalado del proceso.