

Desarrollo de catalizadores sólidos para la síntesis sostenible de dimetil isosorbida

María J. Ginés Molina^{1*}, Rafael Luque², Ramón Moreno Tost¹, Pedro Maireles Torres¹

¹Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos s/n 29071 Málaga (España)

²Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra. Nnal IV, Km 396, Córdoba (Spain), E-14014

*Autor principal: mariaj.gimo@uma.es

1. Introducción

En los últimos años, el interés creciente por la biomasa lignocelulósica como fuente renovable y sostenible para la producción de energía, biocombustibles y productos químicos con un amplio espectro de aplicaciones ha impulsado el desarrollo de nuevos procesos para su transformación integrada en las denominadas biorrefinerías. En este sentido, la hidrogenación de glucosa permite la síntesis de sorbitol, una de las moléculas plataforma identificadas por el Departamento de Energía de Estados Unidos como materiales de partida para la síntesis de productos químicos derivados de la biomasa mediante procesos catalíticos¹. Así, por ejemplo, su deshidratación y ciclación en medio ácido permite obtener isosorbida, de gran utilidad como intermedio para la industria farmacéutica y en la producción de polímeros biodegradables, entre otras aplicaciones². Además, su metilación conduce a la formación de dimetil isosorbida (DMI), un disolvente industrial sostenible de alto punto de ebullición (235°C), con aplicaciones en farmacia y productos para el cuidado personal. El dimetilcarbonato (DMC) se ha propuesto como alternativa sostenible al uso de fosgeno para reacciones de carboximetilación, y de dimetil sulfato o haluros de metilo en reacciones de metilación³, e incluso para la síntesis de isosorbida con bases fuertes⁴.

Por otra parte, la síntesis de dimetil isosorbida se ve favorecida por la reactividad de los grupos hidroxilos de la isosorbida, que pueden metilarse en presencia de un agente metilante adecuado a temperaturas moderadas, donde el DMC se ha empleado de forma satisfactoria, empleando catalizadores básicos como carbonato o metóxidos alcalinos disueltos en DMC (Figura 1) [5].

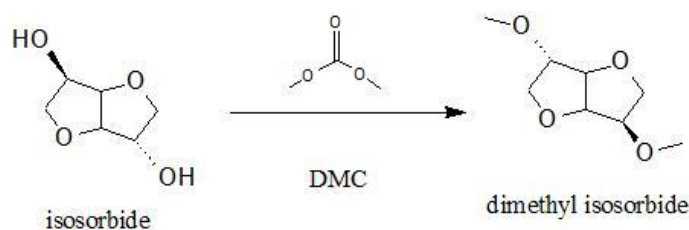


Figura 1. Esquema de la síntesis de la DMI a partir de de isosorbida.

En esta comunicación se presentan los resultados más relevantes de la síntesis de DMI a partir de isosorbida, mediante catálisis heterogénea, en presencia de óxidos mixtos de Mg/Al obtenidos por calcinación de hidrotalcitas, y con DMC como agente metilante.

2. Experimental

La reacción de metilación de isosorbida se ha llevado a cabo en reactores *batch* empleando distintas disoluciones de isosorbida en dimetilcarbonato (DMC) e hidrotalcitas Mg/Al calcinadas a 450°C. Se

ha evaluado la influencia de diferentes variables experimentales. Del mismo modo, se han realizado ensayos comparativos con óxidos de magnesio y aluminio en las mismas relaciones Mg/Al que las hidrotalcitas. Los diferentes productos de metilación se han identificado mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

3. Resultados y discusión

Los datos catalíticos en la síntesis de dimetil isosorbida (DMI), a partir de una disolución de isosorbida en DMC de 0,02 M, demuestran la completa conversión de isosorbida en el rango de temperaturas ensayadas, alcanzándose una selectividad a DMI del 100% a 110°C (Tabla 1). En las mismas condiciones y en ausencia de catalizador, sólo se alcanza un 15% de conversión. Sin embargo, temperaturas de reacción más elevadas favorecen la degradación de la isosorbida, con una disminución del rendimiento en DMI.

Ensayo	[Iso](M)	Catalizador	T [°C]	C _{iso} (%)	S _{DMI} (%)
1	0.02	HT-3	90	100	1.2
2	0.02	HT-3	100	100	60.8
3	0.02	HT-3	110	100	100
4	0.02	HT-3	120	100	88.1

Tabla 1. Síntesis de dimetilisosorbida a diferentes temperaturas de reacción (relación mástica catalizador/isosorbida de 30 después de 24 h).

A la temperatura de 110°C, una mezcla física de óxido de magnesio y γ -alúmina permite lograr una conversión completa de isosorbida, pero sin producción de DMI. El comportamiento catalítico se ha correlacionado con las propiedades ácido-base y texturales de los catalizadores, y se han optimizado diferentes parámetros experimentales para lograr maximizar el rendimiento en DMI, disminuyendo el tiempo de reacción y evaluando la reutilización de los catalizadores sólidos.

4. Conclusiones

La formación de DMI a partir de isosorbida requiere la presencia de un catalizador básico y de un agente metilante como el dimetilcarbonato. En este sentido, con un óxido mixto Mg/Al obtenido por calcinación de hidrotalcita, se puede alcanzar un rendimiento en DMI del 100% a 110°C transcurridas 24 h, con una relación mástica catalizador/isosorbida de 30.

Agradecimientos

Proyectos CTQ2015-64226-C03-3-R (MINECO), RNM-1565 (Junta de Andalucía) y fondos FEDER.

Referencias

1. T. Werpy, G. Petersen, Top Value Added Chemicals from Biomass, Volume I, Results of Screening for Potential Candidates from Sugar and Synthesis Gas, US Department of Energy DOE/ GO-102004-1992, August 2004.
2. M. Rose, R. Palkovits, ChemSusChem 5 (2012) 167-176.
3. P. Tundo, M. Selva, Acc. Chem. Res. 35 (2002) 706-716.
4. F. Arico, P. Tundo, Beilstein J. Org. Chem. 12 (2016) 2256-2266.
5. P. Tundo, F. Aric, G. Gauthier, L. Rossi, A.E. Rosamilia, H.S. Bevinakatti, R.L. Sievert, C.P. Newman, ChemSusChem 3 (2010) 566-570.