

**Revisión de rutas catalíticas para la obtención de mezclas de furanos provenientes de biomasa de caña de azúcar con potencial de uso como combustible sintético**

Oscar Iván Espinosa Martinez

Universidad Nacional Abierta y a Distancia - UNAD

Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería - ECBTI

Programa de Química

Bogotá

2022

**Revisión de rutas catalíticas para la obtención de mezclas de furanos provenientes de biomasa de caña de azúcar con potencial de uso como combustible sintético**

Oscar Iván Espinosa Martinez

Trabajo para optar al título de Químico

Asesora:

PhD. Nahury Yamile Castellanos Blanco

Universidad Nacional Abierta y a Distancia - UNAD

Escuela de Ciencias Básicas Tecnología e Ingeniería - ECBTI

Programa de Química

Bogotá

2022

## **Dedicatoria**

Esta tesis se la dedico a mi familia que me ha acompañado en todo este proceso educativo, a mi esposa Adriana, a Mama y los ingenieros Jaime Hurtado y Gonzalo Vásquez que fueron los que me influenciaron para continuar con este proceso educativo.

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer a la Universidad Nacional Abierta y a Distancia UNAD por la formación profesional que tan generosamente me brindó. A la profesora Nahury Castellanos, por la dedicación en la revisión y asesoría de esta monografía, sus aportes, conocimientos motivación y paciencia en el desarrollo de este trabajo. Agradezco a las profesoras Paula Mendez y Marcela Zambrano por su acompañamiento en los últimos semestres y al jurado evaluador, el profesor Rafael Andrés Ramirez Alvarado, por el tiempo destinado a la revisión del presente documento y sus valiosos aportes.

**Participación en eventos académicos:**

4ta SEMANA DE LA QUÍMICA Y SUS APLICACIONES – Programa de Química, Universidad Nacional Abierta y a Distancia UNAD (ECBTI – CEAD José Acevedo y Gómez). Trabajo Modalidad Propuesta (Ponencia): *Rutas catalíticas para la producción de mezclas de furanos como combustibles sintéticos a partir de biomasa de caña de azúcar* . Bogotá, Colombia, 31 de octubre de 2021.

5ta SEMANA DE LA QUÍMICA Y SUS APLICACIONES – Programa de Química, Universidad Nacional Abierta y a Distancia UNAD (ECBTI – CEAD José Acevedo y Gómez). Trabajo Terminado (Poster): *Revisión de rutas catalíticas para la producción de mezclas de furanos como combustibles sintéticos a partir de biomasa de caña de azúcar* . Bogotá, Colombia, 4 de noviembre de 2022.

## Tabla de contenido

Abreviaturas.....	8
Lista de figuras.....	10
Resumen.....	11
Summary.....	13
Introducción.....	14
Problema.....	16
Justificación.....	18
Objetivos.....	20
Objetivo general.....	20
Objetivos específicos.....	20
Metodología.....	21
Biomasa y sus derivados.....	23
Caña de azúcar como fuente de biocombustibles.....	25
Bioetanol en Colombia.....	27
Política de las mezclas del etanol carburante.....	28
Gasolina sintética.....	29
Planta de energía termosolar.....	34
Furanos.....	36
Síntesis de 5-hidroximetilfurfural (HMF) desde biomasa.....	39
Producción de 5-hidroximetilfurfural a partir de fructosa.....	44
Catalizadores monometálicos utilizados en la deshidratación de azúcares.....	51

Síntesis de 2,5-dimetilfurano a partir de 5-hidroxiacetilfurfural.....	55
Hidrogenólisis.....	62
Conclusiones.....	65
Recomendaciones.....	67
Referencias bibliográficas.....	68

## Abreviaturas

<b>GEI</b>	Gases de Efecto Invernadero
<b>HMF</b>	5-Hidroximetilfurfural
<b>DMF</b>	2,5-dimetilfurano
<b>DMSO</b>	dimetilsulfóxido
<b>[EMIM]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup></b>	1-etil-3-metilimidazolio cloruro
<b>ACN</b>	acrilonitrilo
<b>ALV</b>	ácido levulínico
<b>AFD</b>	2,5-ácido furandicarboxílico
<b>FDC</b>	2,5-furandicarbaldehído
<b>DHMF</b>	Dihidroxi-metilfurano
<b>HCP</b>	ácido 5-hidroxi-4-ceto-2-pentenoico
<b>5-MF</b>	5-metilfurfural
<b>5-MFA</b>	5-metilfurfural alcohol
<b>BHMF</b>	2,5-bis(hidroximetil)furano
<b>UPME</b>	Unidad de Planeación Minero- Energética
<b>E10</b>	Blenda de 10% de etanol en combustible motor
<b>B2</b>	biodiésel al 2% de éster de aceite de palma en diésel
<b>EPA</b>	la agencia para la protección del medio ambiente
<b>CS</b>	colectores solares
<b>RON</b>	Research Octane Number o índice de octano
<b>CSTP</b>	colector solar de tubo parabólico



<b>ChCl</b>	cloruro de colina
<b>DMAc</b>	N, N-dimetilacetamida
<b>VOP</b>	vanadyl fosfato
<b>[BMIM]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	1- tetrafluoroborato de butil-3-metilimidazolio
<b>PF<sub>6</sub><sup>-</sup></b>	ión hexafluorofosfato
<b>BSFC</b>	Brake Specific Fuel Consumption
<b>MIBK</b>	Methyl isobutyl ketone
<b>HWC</b>	Hot-compressed water

### Lista de figuras

Figura 1.	Metodología empleada para la obtención de la información.....	21
Figura 2.	Componentes de la lignocelulosa.....	24
Figura 3.	Esquema simplificado de reacción para la conversión de biomasa lignocelulósica en productos de valor agregado.....	25
Figura 4.	Cultivo de caña.....	26
Figura 5.	Proceso Fischer-Tropsch.....	30
Figura 6.	Producción de NH <sub>3</sub> mediante reformado convencional con vapor.....	32
Figura 7.	Concentrador solar de tubo parabólico 1Gossammer-3M.....	35
Figura 8.	Heterociclo de furano (R representa cualquier sustituyente orgánico).....	36
Figura 9.	Miel, alimentos tostados y granos son fuente de furanos.....	37
Figura 10.	Pasos de reacción para la obtención de biofuranos: Furfural y HMF.....	38
Figura 11.	Diagrama de procesos de conversión de fructosa a HMF y DMF.....	40
Figura 12.	Mecanismo simplificado de la conversión de HCW del bagazo de caña de azúcar en HMF y otras sustancias químicas.....	46
Figura 13.	Mecanismo de reacción de conversión de polisacáridos en HMF.....	48
Figura 14.	Uso de iones La <sup>+3</sup> como catalizadores en el tratamiento de azúcares.....	51
Figura 15.	Intermediarios en la reacción de conversión de D-fructosa a HMF.....	52
Figura 16.	Mecanismo de deshidratación de D-Fructosa.....	54
Figura 17.	Obtención de DMF a partir de biomasa.....	57
Figura 18.	Estructura de las moléculas 5-HMF, 2,5-BHF, 2,5-DMF.....	58
Figura 19.	Hidrogenólisis de HMF a DMF.....	62

## Resumen

Uno de los propósitos fundamentales de la eficiencia energética consiste en que la movilidad eléctrica cumpla con el requisito de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), dicha eficiencia energética se ve enfrentada a diversos problemas técnicos como costo inicial de adquisición del vehículo, escasa red de carga en las ciudades, rango de distancia, la fuente de la energía para los vehículos eléctricos. Los biocombustibles constituyen en la actualidad una fuente de energía prometedora, debido a las diferentes posibilidades para su obtención a partir de la biomasa. En el presente documento de monografía se realiza una revisión del potencial energético de la biomasa de la caña de azúcar en Colombia y un análisis de las rutas catalíticas publicadas durante los años 2002 a 2022, para el tratamiento de esta biomasa vía deshidratación catalítica, y que conlleva a la conversión de hexosas en productos como 5-hidroximetilfurfural (HMF) y 2,5-dimetilfurano (DMF) con potencial aplicación como biocombustibles. Las rutas catalíticas para la obtención de furanos son diversas, algunas con poca selectividad, bajos rendimientos en su producción y requieren del uso de catalizadores costosos, generando subproductos los cuales no son deseables como combustibles para motores. Sin embargo, en el presente documento se destacan aquellas metodologías que han generado una excelente conversión de los carbohidratos derivados de la biomasa, así como selectividades y rendimientos favorables de HMF y DMF en condiciones de reacción de temperatura y presión favorables (temperaturas menores a 100°C, presión atmosférica y pH cercano a la neutralidad).

Esta revisión constituye un valioso aporte hacia la búsqueda e implementación de alternativas energéticas, como combustibles sintéticos de cero emisiones de GEI, apoyándose en fuentes renovables de energía como las plantas de energía solar concentrada, y las razones por las cuales estas tecnologías son la clave para que estas rutas catalíticas sean energéticamente más rentables.

**Palabras claves:** Combustible; Contaminación; Conversión; Energía; Reacción; Rendimiento.

## Summary

The propose of energy efficiency is that electric mobility complies the requirement to reduce greenhouse gas (GHG) emissions, when energy efficiency is faced with various technical problems such as the initial cost of acquiring the vehicle, low charging network in the cities, distance range and finally, the energy uses by these vehicles has to come from a non-renewable energy source. Biofuels are currently a promising energy source, due to the different possibilities for obtaining them from biomass. In this monograph document, a study is made of theoretical review of the energy potential of sugarcane biomass in Colombia and the main advances in the routes for obtaining biofuels from the biomass of the sugar cane crop that, through a catalytic dehydration process that leads to the conversion of hexoses into products such as 5-hydroxymethylfurfuraldehyde (HMF) and 2,5-dimethylfuran (DMF) with potential application as biofuels. The catalytic routes for obtaining furans are diverse, some with little selectivity, low yields in their production and require the use of expensive catalysts, generating by-products which are not desirable as motor fuels. However, in this document those methodologies that have generated an excellent conversion of biomass-derived carbohydrates, as well as selectivities and favorable yields of HMF and DMF under favorable temperature and pressure reaction conditions (temperatures less than 100°C) are highlighted. C, atmospheric pressure and pH close to neutrality). This review constitutes a valuable contribution towards the search and implementation of energy alternatives, such as synthetic fuels with zero GHG emissions, relying on renewable energy sources such as concentrated solar power plants, and the reasons why these technologies are the key to that these catalytic routes are energetically more profitable.

**Keywords:** Conversion; Fuel; Energy; Pollution; Reaction; Yield.

## Introducción

La actividad agroindustrial en Colombia se ha convertido en una de las fuentes más importantes de biomasa ya que a partir de esta se producen al menos 72 millones de toneladas de residuos agrícolas, cuya energía potencial es de 332.000 TJ/año. Estos residuos pueden llegar a satisfacer la demanda energética existente, así como también, la producción de químicos derivados de la petroquímica. En la última década, los esfuerzos para tratar de establecer tecnologías para la producción de energía a partir de biomasa han sido innumerables, a pesar de ello, se estima que solo hasta después del 2030 será posible garantizar el acceso universal a una energía asequible, segura, sostenible y moderna, solo si los esfuerzos se amplían de manera significativa.

En este sentido, es necesario reducir a “cero” las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). La biomasa de la caña de azúcar se ha consolidado como una materia prima con alto potencial para ser convertida en alcohol carburante por medio de reacciones de deshidratación de los azúcares de caña en medio ácido; a partir de estas reacciones se pueden obtener derivados como el 5-hidroximetilfurfural (HMF), la hidrogenación y deshidratación del HMF permite la obtención de 2,5-dimetilfurano (DMF), una molécula que presenta una densidad energética similar a la gasolina (31.5MJ/L vs 34.2 MJ/L), un octanaje superior al de la gasolina y al ser menos polar que el etanol absorbe menos agua permitiendo obtener un combustible sintético cero emisiones alternativo a la gasolina derivada del petróleo. Hay diversas rutas catalíticas para la producción del DMF, y dada la importancia expuesta previamente, en el presente documento de tesis se estudiarán los diferentes mecanismos para su obtención y las condiciones de reacción mayormente utilizadas, realizando especial énfasis en las rutas más eficientes para la obtención de DMF en función de la calidad de mezcla de furanos a la salida del proceso y la selectividad de DMF obtenida.

El estudio documental se realizó basado en la metodología de investigación cualitativa, que implica la utilización y análisis de una gran variedad de material bibliográfico (revistas, reviews, patentes, resoluciones, entre otros.) para lograr la idea general del tema y luego ir definiendo lo que se está investigando, en este caso específico, las rutas catalíticas para la obtención de HMF y su conversión a DMF. El trabajo contempla la búsqueda y el análisis de literatura especializada relacionada con el tema, incluyendo artículos científicos publicados durante el 2002 al 2022, y que se encuentran disponibles en bases de datos como: Scopus, ScienceDirect, ProQuest, así como también, libros electrónicos de la base de datos eBooks collection, entre otros documentos.

Se espera que la información consolidada en el presente documento de monografía sea una fuente de consulta para la comunidad de especialistas, que permita revisar la viabilidad técnica de usar rutas catalíticas para la obtención de DMF en el contexto de la industria química colombiana, y como fuente de información en el mercado energético colombiano.

## Problema

En la actualidad, en Colombia se usa alcohol carburante en mezcla con la gasolina en proporciones variables dependiendo de la disponibilidad de este; en mayor proporción se usa al 10% en vehículos de combustión (resolución 40185 de 2018), con las especificaciones delimitadas en la norma NTC5308 (ICONTEC, 2019) y con un contenido no mayor 0.7% de agua, lo anterior desencadena una problemática ya que este producto obtenido de la biomasa de caña presenta el inconveniente de tener una densidad energética alrededor de la mitad de la gasolina, un BSFC o consumo específico de combustible más alto, y una mayor absorción de agua, lo cual complica los procesos de transporte y distribución, y que en presencia de agua con una alta conductividad (por ejemplo, la mezcla E10 con niveles mayores de 3000 ppm de agua), se separa inevitablemente en dos fases: una acuosa que contiene etanol y agua, y una fase no polar que contiene la gasolina. Lo anterior también ha sido documentado por los fabricantes de autopartes, donde se ha evidenciado un efecto de hinchamiento producido por la mezcla con etanol sobre los elastómeros cuando la mezcla se encuentra en el 25%, especialmente con el caucho acronitrilo usado en mangueras de transporte de combustible (Fedecombustibles, 2019, p. 1). En este sentido, el etanol como biocombustible presenta varios problemas técnicos que imposibilitan su uso en porcentajes más altos del 10%. Energéticamente, el etanol tiene la mitad de energía que la gasolina. En un balance másico, por cada kilogramo de biomasa de hexosa usado por la ruta de fermentación enzimática se producen al menos 488 g de CO<sub>2</sub> (Kazi et al., 2011, p. 15).

La ventaja de usar dimetil furano (DMF) el cual puede ser sintetizado a partir de azúcares de la biomasa de la caña al mezclarse en proporciones de 5 al 10% en la mezcla de gasolina, reemplazando parcialmente el alcohol, puede generar una reducción de la polaridad de la mezcla disminuyendo la capacidad de retención de agua en los fenómenos de transporte, debido a que la



capacidad energética del DMF es similar a la de la gasolina y por lo tanto no se está afectando el consumo de combustible (Kazi et al., 2011, p. 2). Finalmente, al igual que el etanol, el DMF también tendría un efecto en el aumento del octanaje de la mezcla. Sierra Salazar (2019), quién ha trabajado en la generación de 2,5-dimetilfurano como fuente de energía alternativa a partir de banano, demostró experimentalmente es posible separar DMF del plátano Dominic Hartón, por medio de destilación binaria, el cual puede ser empleado como combustible sintético cero emisiones, alternativo a la gasolina derivada del petróleo. En este sentido, se hace imprescindible, estudiar las rutas catalíticas para la síntesis de DMF, como alternativa al uso de combustibles fósiles.

Las investigaciones al respecto han aumentado en los últimos diez años razón por la cual existen diversas rutas, solventes, condiciones de temperatura y presión, el uso de catalizadores de metales como rutenio con altas selectividades u otros como níquel-cobalto, molibdeno, que tiene bajas selectividad y altos requisitos en temperaturas, presiones y solventes muy específicos (Eggink, 2015, p. 114); es importante valorar la ruta en función de la calidad de mezcla furanos a la salida del proceso, los costes energéticos y la disponibilidad del catalizador (Chidambaram, Bell, 2010). De esta manera, en el presente trabajo de tesis, se dará respuesta a la siguiente problemática: ¿cuáles son las rutas catalíticas más eficientes en la hidrogenólisis del 5-hidroximetilfurfural (HMF) para la producción del biocombustible 2,5-dimetilfurano (DMF)?

## **Justificación**

La Unidad de Planeación Minero-Energética (2019) proyectó el establecimiento de lineamientos y condiciones para el despliegue de infraestructura de carga de vehículos eléctricos para Colombia, con el fin de lograr que en 2030 haya cerca de 1,500,000 vehículos eléctricos (autos, motos, taxis, entre otros.) que representan un 6.7% del total del parque automotor (Unidad de Planeación Minero- Energética [UPME], 2019). Sin embargo, aún cuando existen estos lineamientos, a la fecha no ha sido posible una reducción real de la emisiones contaminantes, que para noviembre de 2020, se esperaba su disminución en un 51% evitando, como se ha visto en Europa, la circulación de vehículos que no sean cero emisiones en los centros de las ciudades y restringiendo de esa forma la generación de GEI provenientes de los automotores, al cambiar el combustible de origen fósil por uno cero emisiones y con especificaciones de alta eficiencia como lo establece la norma euro VI, que regula los límites para las emisiones de gases contaminantes provenientes de motores de gasolina, y que son determinados por la Unión Europea.

El uso de vehículos térmicos en las ciudades ha surgido como una alternativa a la situación expuesta previamente, de ahí la importancia de los biocombustibles para este fin. En Colombia se producen cerca de 60 millones de litros de bioetanol por mes (Fedecombustibles, 2021) y con un precio por galón entre 8000 y 9000 COP, con factor de mezcla máximo de 10% del cual los fabricantes de vehículos han sido cautelosos en recomendar niveles más altos de mezcla, debido a la capacidad del etanol de generar hinchamientos en los polímeros de acrilonitrilo (ACN) de los conductos de combustible y sellos. El usar el etanol 100% como combustible en el vehículo de motor, ocasiona que se afecte el arranque en frío debido a la baja presión de vapor de este y su punto de inflamación relativamente alto comparado con la gasolina, adicionalmente, por cada

molécula de etanol sintetizado por ruta enzimática se genera una molécula de CO<sub>2</sub> (Chidambaram & Bell, 2010, p. 3). En este sentido, el DMF derivado de la biomasa ha surgido como biocombustible que con el tiempo podrá ser usado en proporciones mayores al 10% con los beneficios de un combustible de alto poder calorífico, libre de emisiones y sin contenido de azufre, para evitar con ello el uso de la gasolina que se encuentra en rangos de 50 a 90 ppm de azufre. La transformación catalítica de carbohidratos en biocombustibles furánicos, basados específicamente en DMF, parece ser una solución atractiva al uso de combustibles fósiles de acuerdo con los estudios científicos generados en la última década en torno a la producción de DMF, el cual ha presentado propiedades fisicoquímicas y energéticas similares a las de los combustibles fósiles (Hoang, 2021, p. 3079). Es por esta razón, que el presente trabajo de tesis se centra en el estudio de las principales rutas catalíticas para la producción del HMF y su conversión a DMF, a partir de residuos de biomasa. En particular, se analizan los catalizadores heterogéneos y homogéneos más utilizados, los metales nobles, no nobles, su estructura química, junto con los mecanismos de obtención de HMF y DMF, seguidos de la evaluación de los efectos de las condiciones de reacción, los solventes y los donadores de hidrógeno que determinan su rendimiento. Finalmente, se incluye su proceso de purificación, potencial de comercialización y viabilidad económica para la producción de DMF. Se espera que el presente documento permita una revisión, que motive a la obtención de este biocompuesto a partir de carbohidratos de la biomasa de caña de azúcar, aspecto que podría aliviar los problemas energéticos y ambientales que se tienen actualmente.

## **Objetivos**

### **Objetivo general**

Analizar las diferentes rutas catalíticas existentes para la producción eficiente de 5-hidroximetilfurano y su conversión a 2,5-dimetilfurano (biocombustible), a partir de hexosas provenientes de biomasa de caña de azúcar, mediante una revisión bibliográfica de los artículos publicados en el periodo comprendido entre el 2002 al 2022.

### **Objetivos específicos**

Identificar el potencial energético de la biomasa de la caña de azúcar en Colombia, estimando su nivel de producción en el país y disponibilidad para la obtención de biocombustibles.

Identificar las diferentes rutas catalíticas para llevar a cabo la hidrogenólisis del 5-hidroximetilfurfural (HMF) hasta 2,5-dimetilfurano (DMF), a partir de la biomasa de caña de azúcar.

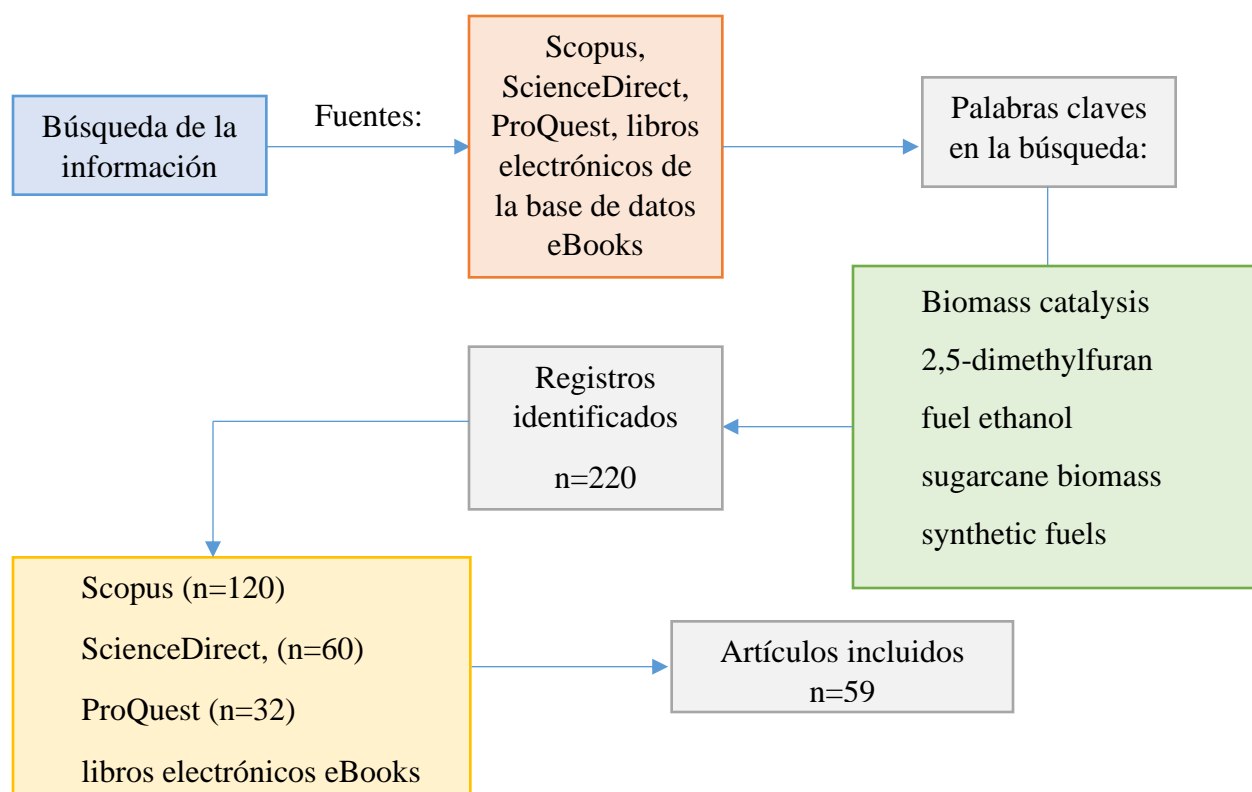
Analizar los catalizadores heterogéneos y homogéneos más utilizados para la obtención de HMF y DMF, su efecto bajo diferentes condiciones de reacción, solventes y donadores de hidrógeno en la eficiencia del proceso.

## Metodología

El presente estudio documental se realizó basado en la metodología de investigación cualitativa, mediante la utilización y análisis de una gran variedad de material bibliográfico (artículos científicos indexados, reviews, patentes, resoluciones, entre otros), para lograr la idea general del tema y luego ir definiendo lo que se está investigando, en este caso, las rutas catalíticas para la obtención de HMF y su conversión a DMF (Figura 1).

### Figura 1.

*Metodología empleada para la obtención de la información.*



Fuente: Elaboración propia

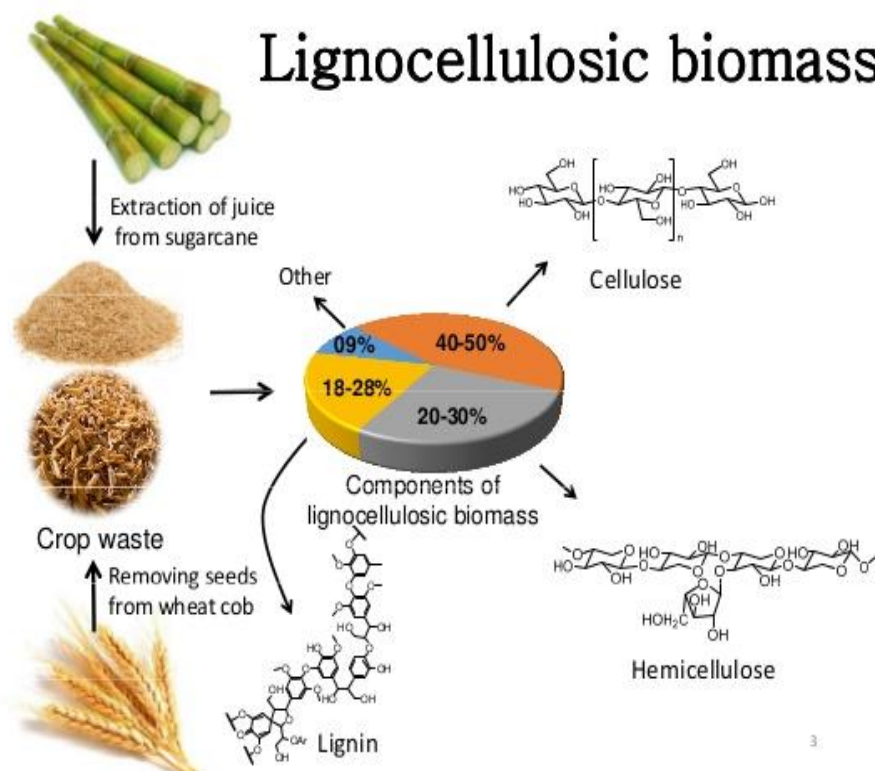
El trabajo contempla la búsqueda y el análisis de literatura especializada relacionada con el tema a partir de los siguientes conceptos claves para el trabajo: biomass catalysis, 2,5-dimethylfuran, fuel ethanol, sugarcane biomass, synthetic fuels. Se incluyen artículos científicos publicados durante el 2002 al 2022 en idioma inglés y español, y que se encuentran disponibles en bases de datos como: Scopus, ScienceDirect, ProQuest, así como también, libros electrónicos de la base de datos eBooks collection, entre otros documentos.

## **Biomasa y sus derivados**

La biomasa es materia orgánica (vegetal y animal) obtenida a partir de la fotosíntesis, por ejemplo, desechos orgánicos o residuos vegetales, que pueden ser transformados en materiales con alto valor energético, es decir, parte de la energía química generada por las plantas en su proceso de fotosíntesis es almacenada en forma de materia orgánica (Chen, C. *et al.*, 2021). La agencia internacional de energía ha establecido que a partir de la biomasa es posible obtener al menos un tercio de energía que se utiliza en Latinoamérica, Asia y África (International Energy Agency, 2022). Una de las principales dificultades en el tratamiento de la biomasa, ha sido la falta de tecnologías para su degradación y posterior conversión en derivados energéticos, sin embargo, sigue siendo un material de bajo costo y alta disponibilidad. La lignocelulosa está presente en la pared celular de la biomasa y es su componente más abundante. La lignocelulosa está compuesta de celulosa en un 40% a 50%; lignina en un 28 a 38% y hemicelulosa en un 20% a 30% (Figura 2). La celulosa es un polímero de  $\beta$ -D-glucosa que forma largas cadenas lineales enlazadas mediante puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals, estas interacciones moleculares dan resistencia a la estructura de la celulosa frente a procesos de hidrólisis y la hacen susceptible de degradación enzimática (Bohre, 2022; Messori, 2022). La catálisis se ha convertido en una metodología práctica para la transformación de polisacáridos de la biomasa en productos de alto valor agregado, como por ejemplo ácido levulínico (ALV) o 5-hidroximetifurfural (5-HMF) a partir de celulosa, o furfural (FFR) y sus mezclas a partir de hemicelulosa (Figura 3). La lignina es un polímero amorfo ramificado y tridimensional, formado por alcoholes aromáticos que dan a la estructura impermeabilidad, rigidez y soporte estructural. La hemicelulosa, otro de los componentes de la biomasa, se compone de cadenas ramificadas de heteropolisacáridos formados por pentosas (D-xilosa y L-arabinosa) y hexosas (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa).

**Figura 2.**

Componentes de la lignocelulosa (Tomado de la página <http://free-stock-illustration.com/lignocellulosic+materials+composition>)



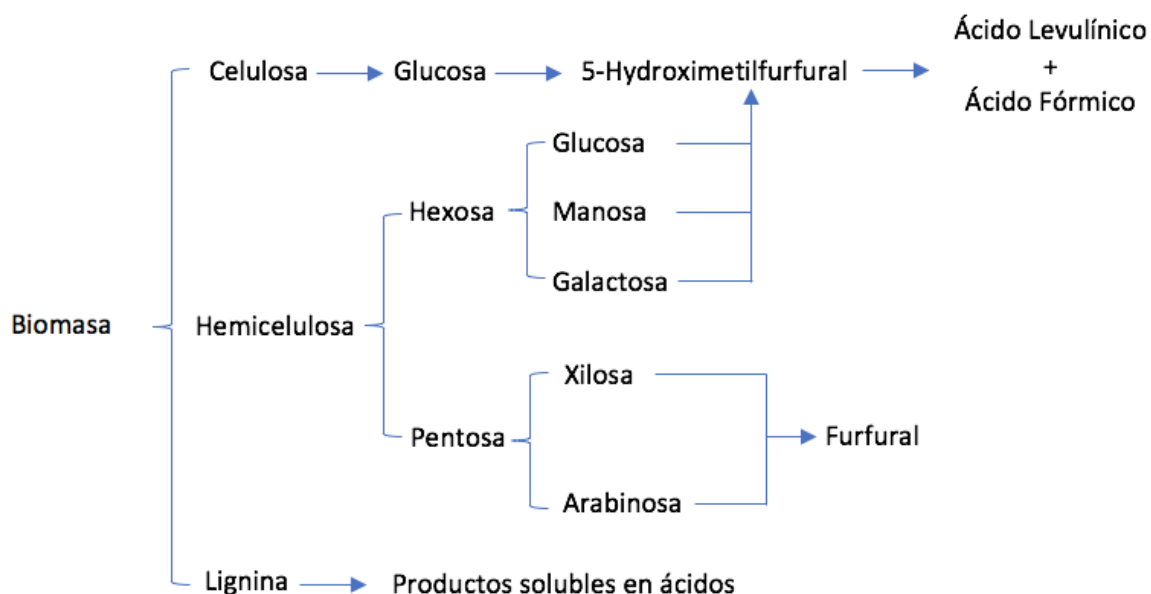
Fuente: Lignocellulosic composition (2022)

Es así como en el concepto evolucionado de biorefinería, la biotecnología y la catálisis se unen para producir compuestos de alto valor agregado a partir de la transformación de esta biomasa. A continuación, se detalla la importancia de la caña de azúcar como fuente de biocombustibles, enfatizando en los compuestos de interés de este trabajo: 5-hidroximetilfurfural (HMF) y el 2,5-Dimetilfurano (DMF). Luego, se puntualizan las tecnologías que se usarán para convertir estos derivados de biomasa en compuestos de alto valor agregado, en el marco del concepto de biorefinería.



**Figura 3.**

*Obtención de productos de valor agregado a partir de la conversión de biomasa lignocelulósica.*



Fuente: Castellanos (2022)

### **Caña de azúcar como fuente de biocombustibles.**

La caña de azúcar pertenece a la familia de las gramíneas (género *Saccharum*), se conoce en el extremo oriente de donde llegó a España en el siglo IX (Figura 4). Una de las partes más llamativas de la caña por su uso es el tallo, que mide unos 5 a 7 cm, conformado por varios segmentos llamados nudo entre los cuales se almacena el jugo de la caña con un contenido de sacarosa del 14%, el cultivo en general requiere una alta radiación solar para la producción de biomasa, y unos requerimientos hídricos importantes que oscilan entre 1200 mm a 1500 mm anuales.

**Figura 4.**

*Cultivo de caña (Tomado de la página: <http://www.bioenergy.com.co>)*



Fuente: Bioenergy (2022).

El tallo de la caña de azúcar está compuesto de un 73% a 76% de agua, un 11% a 16% de sólidos solubles y de 11% a 16% de fibra seca (biomasa) (Chaves Solera, 2004) y de esta fibra cerca del 10% es lignina. La caña de azúcar es una de las fuentes de carbohidratos más competitivas, esta gramínea llegó por Cartagena, pero su cultivo sistemático se realizó en 1538 por Pedro de Heredia. Los cultivos en la zona del valle del río Cauca dieron comienzo por medio Sebastián de Belalcázar en 1540, estos fueron transportados en la sentina de las carabelas hasta el Caribe, dada la capacidad de este último lugar en tener cosechas todo el año gracias al clima e hidrografía colombianas. Este cultivo se ha potenciado por varias zonas colombianas como María La Baja, Guaduas, Valle de Tenza y Vélez Santander. Ya en el año 2000 la producción del sector llegó a 19 millones de toneladas de caña con una producción de 1.2 millones de toneladas de azúcar (Asocaña, 2021). A inicios del 2005 y finales del 2006 se logró una producción de 265.684 (miles de litros) de etanol, en esos años la producción de caña fue de 22 millones de toneladas llegando al punto más alto en el año 2018 con 25 millones de toneladas de caña, con una producción de 466 millones de litros etanol (Asocaña, 2021) y con una cogeneración de excedente de energía del

proceso de unos 133.6MW en el año 2018, de un total generado de 316.2MW, lo cual deja ver su disponibilidad térmica y eléctrica para procesos químicos más complicados.

## **Bioetanol en Colombia**

El etanol como biocombustible en Colombia favorece la reducción de emisiones de dióxido de carbono y proporciona un balance positivo en cuanto al crecimiento técnico e industrial del país. Según datos de Asocaña en el 2020, en 241 mil hectáreas sembradas de caña se produjeron 24.3 millones de toneladas de caña de azúcar, 2.3 millones de toneladas de azúcar y 488 millones de litros de etanol que equivalen a 386.5 toneladas de etanol (Fedebiocombustibles, 2021). Una desventaja radica en que el etanol como combustible no tiene buen rendimiento másico, en comparación con el azúcar, ya que la síntesis de este compuesto vía enzimática emite CO<sub>2</sub> al ambiente; una ventaja a destacar es la oportunidad de obtenerlo de la biomasa de la caña, de la cual se disponen 24.3 millones de toneladas al año. Durante el año 2021 y gracias al uso de biocombustibles, se dejaron de emitir a la atmósfera 2,73 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> eq y 681 toneladas de material particulado (Asocaña, 2021). Se destaca entonces que energéticos como el bioetanol, que se producen en el país mediante la caña, y que están mezclados en los combustibles que se usan en todo el país, son una alternativa de rápida implementación para la transición hacia métodos de obtención de energía más sostenibles, que promuevan el cuidado al medio ambiente y a la salud humana. Ante la inminente necesidad de reducir los GEI, los biocombustibles son uno de los principales aliados, es por esta razón que se deben explorar otros avances en investigación, desarrollo y viabilidad de producir algunos otros biocombustibles alternativos al etanol, y para ello el DMF obtenido del residuo de la caña de azúcar constituye una alternativa potencial.

## Política de las mezclas del etanol carburante

La cantidad de bioetanol en la mezcla de combustible en el país se direcciona desde el Ministerio de Minas y Energía, en función del suministro de materias primas. Para esto, el gobierno Colombiano intenta mantener estable la producción de etanol. En marzo de 2018 se implementó la E-10 y EX10 (mezcla de un diez por ciento (10%) de etanol con un noventa por ciento (90%) de gasolina de motor corriente y extra fósil) en todos los municipios y departamentos que actualmente consuman combustible oxigenado; este valor se mantiene para el 2021, mediante resolución número 40111, en la que se establece el contenido máximo de alcohol carburante - etanol en mezcla de gasolina motor corriente y extra a nivel nacional (Ministerio de Minas e Energía, 2021, p. 6). En el párrafo 1 de la anterior resolución se define que el contenido de alcohol carburante distribuido por minoristas o empleado por los grandes consumidores en departamentos como Norte de Santander, Arauca, San Andrés y Providencia, Vaupes, Guainía y Vichada, presentará aumentos escalonados como se puede evidenciar en la Tabla 1.

**Tabla 1**

*Fechas de entrada en vigencia de los porcentajes obligatorios de alcohol carburante – etanol en la mezcla con gasolina motor corriente o extra fósil, en las zonas del país.*

Entrada en vigencia del nivel de mezcla regulatorio	Contenido de alcohol carburante – etanol en la mezcla con gasolina motor corriente y extra fósil, expresado en porcentaje por cada galón o litro
Octubre de 2021	5 %
Abril de 2022	10 %

**Nota.** Resolución 40111, Ministerio de Minas y Energía (09 de abril de 2021).

En este sentido, se destaca la información del artículo transitorio (tres) de la misma resolución, que establece que agentes de la cadena de distribución de combustibles líquidos que no cuenten con la disponibilidad de bioetanol, podrán aplicar porcentajes entre 0% a 6% en la mezcla con gasolina motor fósil (Ministerio de Minas e Energía, 2021, p. 6), lo anterior teniendo en cuenta que aún en zonas de frontera no se han adoptado disposiciones para el uso del mismo nivel de mezcla con biocombustibles que en el resto del territorio nacional, debido a las bajas condiciones socioeconómicas y logísticas que hacen necesaria la implementación gradual y el aumento de tecnologías que favorezcan el nivel del contenido de biocombustibles alternativos empleados en la mezcla de gasolina motor corriente y extra, y el contenido de biocombustible en la mezcla con combustible diesel fósil. Esto sirve como propósito para equiparar el programa de oxigenación de combustibles en todas las zonas del país.

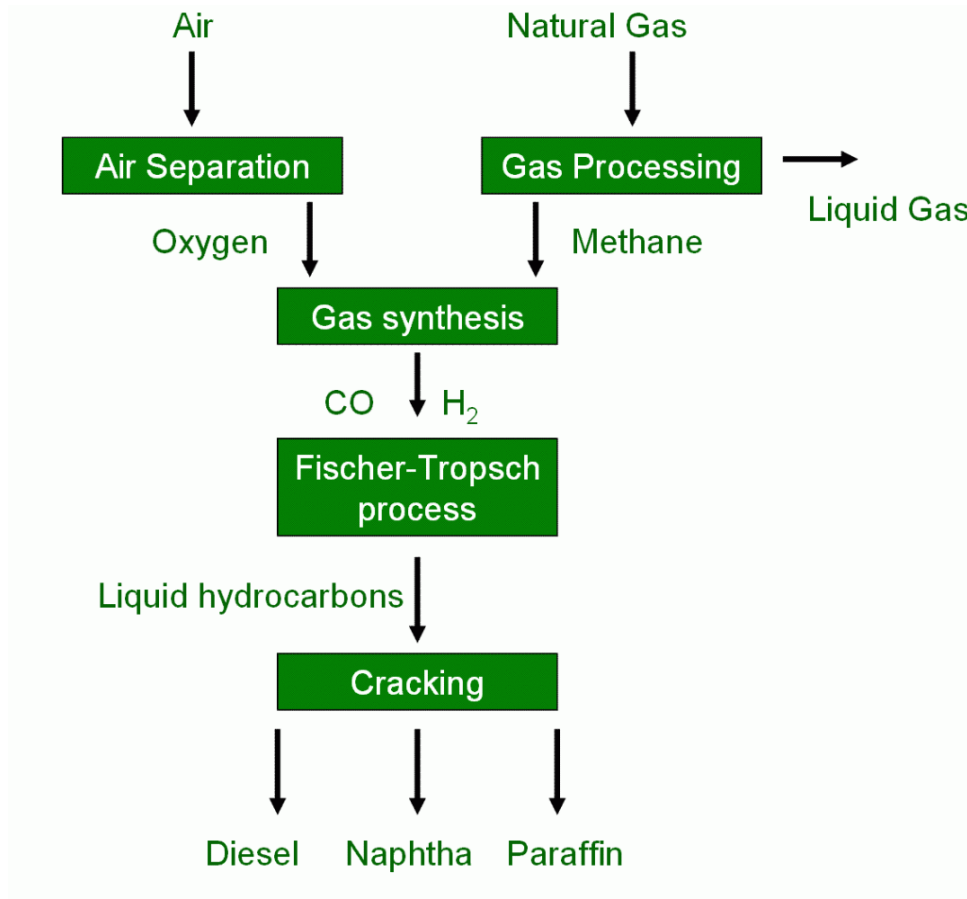
## **Gasolina Sintética**

Capturar CO<sub>2</sub> del medio ambiente y almacenarlo en forma de combustible es una gran manera de reducir las emisiones de carbono. La síntesis de un combustible líquido o gaseoso se puede efectuar a partir de CO<sub>2</sub> y CO con flujo de H<sub>2</sub>, mediante el uso de un catalizador (comúnmente a base de níquel, platino o cobalto) a altas temperaturas. La transformación anterior es conocida como el proceso Fischer-Tropsch (Figura 5). Este proceso consiste en la combinación de una oxidación parcial y reformado al vapor en una sola etapa, donde reacciona el agua con carbón a alta temperatura, obteniendo como intermediarios monóxido de carbono e hidrógeno; actualmente el proceso maneja una relación 2:1 de hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) del cual se obtienen hidrocarburos ligeros como gasolina, queroseno y gasoil (Zang , Sun &

Yoo, 2021, p. 154). Con esto se posibilita la creación de combustibles para vehículos térmicos, a partir de CO<sub>2</sub>.

**Figura 5.**

*Proceso Fischer-Tropsch (Tomado de la página: <https://www.ainenergia.com/proceso-fischer-tropsch-historia/>)*



Fuente: AÍNEnergía (2015).

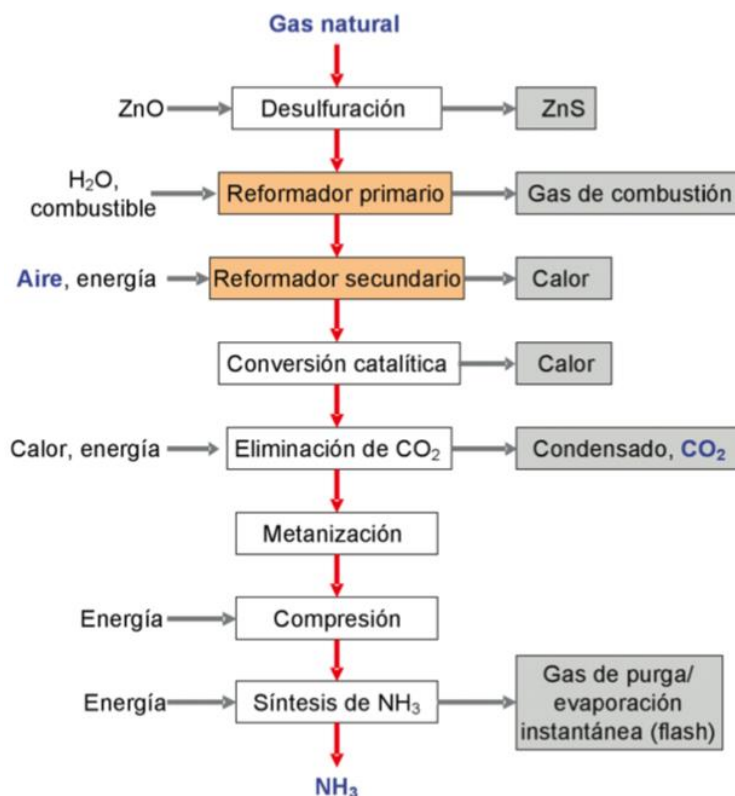
Actualmente, y tomando como base el proceso Fischer-Tropsch, es posible sintetizar combustibles para motores térmicos que sean neutros en emisiones, usando energías renovables como la energía solar, hídrica o eólica y materias primas como la biomasa, con ello es posible

favorecer la producción de estos combustibles para lograr el nivel energético para su uso en vehículos cero emisiones de GEI. Este proceso se ha aplicado a diversas tecnologías de generación de hidrógeno verde, como por ejemplo, electrólisis alcalina, electrólisis de intercambio de protones y celda de electrolizadores de óxido sólido, donde el tipo de catalizador empleado para la síntesis de combustible sintético como el metanol, a partir de la reacción de combinación de monóxido de carbono e hidrógeno consiste en soportes de nanopartículas de carbono o zeolitas.

Uno de los obstáculos en la producción de gasolina sintética, es la materia prima, conformada por agua y  $\text{CO}_2$ . Técnicamente el  $\text{CO}_2$  no se puede simplemente capturar del ambiente, al ser un gas complica no es fácilmente transportable, por lo tanto, se debe de operar cerca de la fuente de producción, y que esta tenga una concentración mayor al 90%. Una de las fuentes más conocidas de  $\text{CO}_2$  es la producción del etanol por vía fermentativa, la cual genera  $\text{CO}_2$  al 97%; en el modelo de producción de etanol por fermentación del maíz se tiene que por una 1 tonelada métrica se producen 113 galones de etanol y cerca de 62.9 kg de carbón liberado como  $\text{CO}_2$ . Otra fuente consiste en la producción de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), por ejemplo, en EEUU se usa el método de reformado de metano ( $\text{CH}_4$ ) por vapor de agua el cual posteriormente es absorbido usando etanolamina para capturar el  $\text{CO}_2$  condensado a una alta concentración (Figura 6). La agencia para la protección del medio ambiente (EPA) en estados unidos reportó que en las 29 plantas de producción de amoníaco, se liberaron 21 MMT de  $\text{CO}_2$  en 2018 (Herron, 2014, p. 1144); otras fuentes de  $\text{CO}_2$  como subproducto en la producción de hidrógeno por proceso de reformado de metano producen unas 44 MMT al año y a una concentración del 44%; el proceso de producción de cemento emite 67 MMT al año con una concentración del 22%.

**Figura 6.**

*Producción de  $\text{NH}_3$  mediante reformado convencional con vapor (Tomado de la página: <https://biblus.us.es>)*



Fuente: Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla (2019).

El metanol como gasolina sintética en comparación con la gasolina tipo corriente presenta la mitad de densidad energética (16 MJ/L vs 32.1 MJ/L), lo que lleva a un consumo por kilometro del doble comparado con la gasolina corriente, un octanaje de 108 RON (Research Octane Number) (ver Tabla 2) que conlleva a altas relaciones de compresión, y una polaridad muy alta, facilita la



absorción de agua y la capacidad de deteriorar los aditamentos de caucho del vehículo (Zang , Sun & Yoo, 2021).

La gasolina sintética es muy prometedora como combustible de cero emisiones, sin embargo, su producción depende principalmente del CO<sub>2</sub> como materia prima, en concentraciones mayores al 90%, además, de una disponibilidad de H<sub>2</sub> en grandes cantidades; en resumen, los costos de una planta en EEUU al año 2016 requieren de con un costo de hidrógeno por kg de 2.40 USD, un costo operativo del metanol como combustible sintético de 2.29 USD/gal hasta los 6.91 USD/gal con los incrementos de impuestos y de intermediarios, razón por la cual se hace imprescindible revisar fuentes alternativas de combustible sintético, que garanticen la demanda energética actual y se encuentren alineadas con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (Zang , Sun & Yoo, 2021). De acuerdo con la información proporcionada en la Tabla 2 para diferentes combustibles, se destacan las propiedades del 2,5-dimetilfurano, un biocombustible prometedor debido a su similitud con la gasolina corriente, en cuanto a su densidad energética (31.5 MJ/L vs 32.1 MJ/L) y su grado de octanaje (119 RON vs 81 RON).

**Tabla 2**

*Comparación de los diferentes combustibles.*

<b>COMBUSTIBLE</b>	<b>Densidad energética (MJ/L)</b>	<b>Rango de ebullición (°C)</b>	<b>Densidad (kg·L<sup>-3</sup>)</b>	<b>OCTANAJE (° RON)</b>
Gasolina corriente	32.1	32-225	0.730	81
Alcohol carburante	21.4	78	0.792	110

2,5-dimetilfurano (DMF)	31.5	92	0.890	119
Metanol	16	64.7	0.792	108

---

### **Planta de Energía Termosolar**

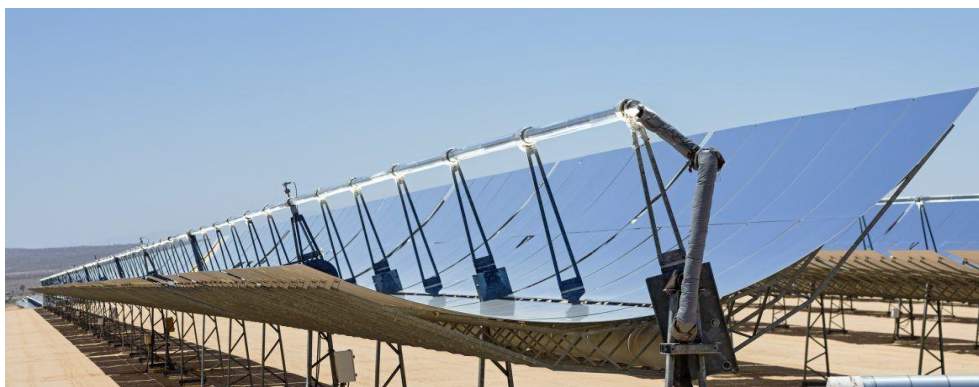
Para garantizar que el proceso de producción de gasolina sintética sea cero emisiones GEI es necesario tener una fuente de energía limpia para que el proceso de generación del hidrógeno, el calentamiento en las reacciones de deshidratación e hidrogenación y la energía necesaria para el proceso esté disponible y no dependa del carbón como pasa actualmente en los procesos de transesterificación del aceite de palma. El uso de colectores solares (CS) los cuales aprovechan el perfil térmico de la energía solar, como los sistemas de tipo Colector Solar de Tubo Parabólico (CSTP), concentran la energía térmica solar por medio de espejos parabólicos (Figura 7) hacia un fluido el cual usualmente contiene sales fundidas en temperaturas que van hasta los 400°C; esta energía se puede usar en procesos químicos o generar energía por medio de un ciclo de vapor turbina tradicional (Prado & Sowmy, 2016, p. 2). En este sentido, la energía termosolar permite la generación de hidrógeno molecular ya que mediante este tipo de sistemas se genera la energía térmica y eléctrica necesaria para el tratamiento de materias primas como la caña de azúcar, por lo cual el reemplazar el uso de combustibles fósiles por biomasa de la caña y el aprovechamiento de los colectores solares como fuente de energía, capaces de efectuar la hidrólisis de la caña para generar el combustible sintético, se convierte en una alternativa prometedora y ambientalmente sostenible (Ministerio de Minas y Energía, 2018). En el 2018 se produjo 24 millones de toneladas de caña y no más de 400 toneladas de alcohol carburante para su uso como combustible, esto

representa menos del 10% de la gasolina producida en ese año en Colombia. En 2019, a partir de los destilados bajos se obtuvieron 84.547 barriles de combustible de gasolina motor, equivalente a 9.8 millones de toneladas de combustible gasolina motor, en este sentido, usar la biomasa de la caña que contiene cerca del 45.13% en celulosa, para los 24 millones de toneladas de caña producida, se pueden lograr teóricamente 10.8 millones de toneladas de celulosa disponible para su deshidratación e hidrogenación en la obtención del biocombustibles a base de furanos, soportando cerca de la producción de gasolina motor del país en 2019 (Ministerio de Minas y Energía, 2019). Dada la importancia del tratamiento de la biomasa de caña de azúcar y su potencial energético para la producción de combustible sintético como DMF, a continuación, se presentan las propiedades químicas de los furanos, así como las rutas catalíticas para la obtención de DMF.

### **Figura 7.**

*Concentrador solar de tubo parabólico 1Gossammer-3M. (Tomado de la página:*

*<https://www.gossamersf.com/solar-power-products.htm>)*



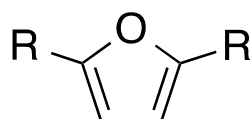
Fuente: Gossamer Innovations (2021)

## Furanos

Los furanos son compuestos heterocíclicos aromáticos de cinco miembros, que incluyen en su estructura un átomo de oxígeno. El nombre *furano* viene del latín *fulfur* que significa “salvado” por ser el salvado de trigo una de sus principales fuentes de obtención (Figura 8). Una característica estructural del furano es que posee seis electrones deslocalizados: cuatro pertenecientes a los dobles enlaces y dos del átomo de oxígeno. Cada carbono aporta un electrón mientras que el oxígeno aporta dos electrones a la nube deslocalizada. Los carbonos son híbridos  $sp^2$ , y su aromaticidad es menor a la de moléculas como el benceno, el tiofeno y el pirrol (Kashparova, 2021, p. 751).

### Figura 8.

*Heterociclo de furano (R representa cualquier sustituyente orgánico)*



En este sentido, los furanos son una familia de compuestos químicos que vienen de varias fuentes naturales, por ejemplo, el HMF está en la miel, alimentos tostados y granos (Figura 9). Este es un producto de la deshidratación de los carbohidratos, y se considera una “molécula plataforma” para la síntesis de una gran variedad de sustancias y materiales valiosos, incluidos monómeros y polímeros.

Existen varios enfoques en el procesamiento de la fracción celulósica y una de las rutas más exploradas involucra las transformaciones catalíticas de celulosa y hemicelulosa en una serie de pasos que incluyen la hidrólisis de los polisacáridos seguida de deshidratación. Esta ruta conduce a la obtención de compuestos de furano sustituidos y estos compuestos se conocen comúnmente

como *biofuranos*. El furfural y el 5-hidroximetilfurfural (HMF) son los biofuranos más comunes que se forman en la deshidratación de pentosa y hexosa, respectivamente (Deng, 2021, p. 113055).

### Figura 9.

*Miel, alimentos tostados y granos son fuente de furanos. (Tomado de la página: <https://www.fdbusiness.com/furan-in-food-efsa-confirms-health-concerns/>)*



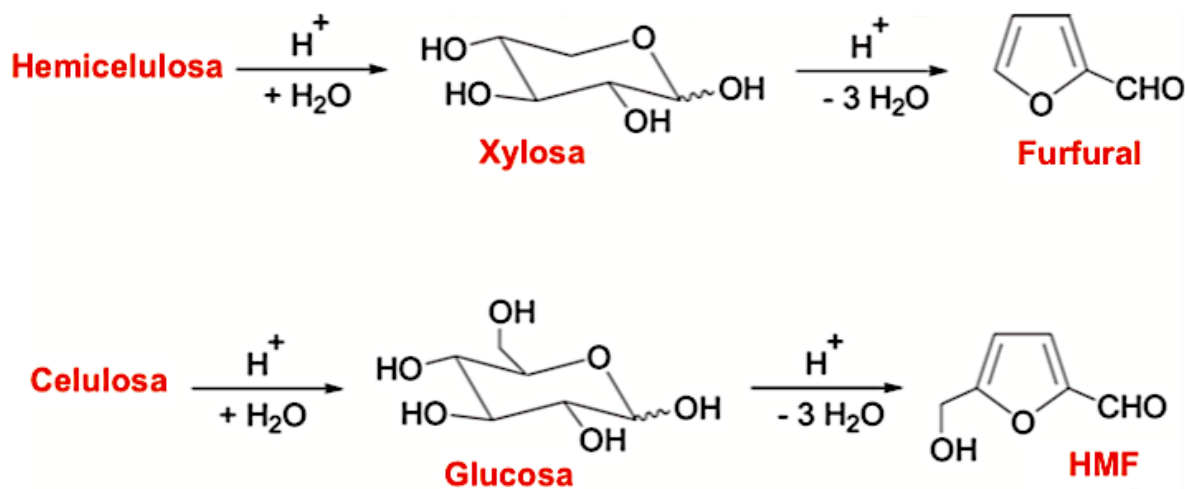
Fuente: Gossamer Innovations (2021)

La hidrólisis ácida seguida de la deshidratación de monosacáridos es una técnica usada ampliamente para producir furanos, empleando una serie de pasos que incluyen la catálisis ácida para producir furfural a partir de hemicelulosa y HMF a partir de celulosa (Figura 10). Los aldehídos derivados del furano tienen una característica y es su inestabilidad pues se polimerizan al estar almacenados y se oxidan al contacto con el aire. Los biofuranos son plataformas químicas las cuales pueden ser convertidas en químicos C4 y C5 tal como alcohol furfurílico, ciclopentanol, ciclopentanona, ácido levulínico,  $\gamma$ -valerolactona, tetrahydrofurano y ácido succinico (Kashparova, 2021, p. 755). De forma similar, los aldehídos C6 de HMF pueden ser convertidos en productos de alto valor agregado como 2,5-ácido furandicarboxílico, 2,5-dimetilfurano (DMF), ácido fórmico y 2,5-diformilfurano. Estos componentes químicos desempeñan un papel muy importante en las

industrias, por ejemplo, la ciclopentanona se usa como precursor de fragancias, en la fabricación de insecticidas y pesticidas (Deng, 2021, p. 113057). El DMF se puede emplear en la industria de perfumes y sabores debido a su sabor herbal y también se considera un combustible renovable y solvente verde, cuyo proceso de síntesis discutirá más adelante.

**Figura 10.**

*Pasos de reacción para la obtención de biofuranos: Furfural y HMF.*



Fuente: Deng (2021)

El 5-hidroximetilfurfural (HMF) y el 2,5-dimetilfurano (DMF) son dos heterocíclicos con resonancia aromática, producidos a partir de procesos de deshidratación de azúcares C6 fructosa o glucosa. El HMF ha sido considerado como un gigante dormido en la química de materiales ya que contiene una estructura química versátil para la síntesis productos combustibles que bien podrían reemplazar químicos derivados de la industria petrolera, y es la base para generar productos como poliamidas, poliéster y poliuretanos (Su, 2009). El 2,5-ácido furandicarboxílico se puede usar como

reemplazo del tereftalato en el Tereftalato de Polietileno (PET), las aminas derivadas de furanos se pueden utilizar en materiales de alta tracción como el kevlar y los polioles de furano para poliuretanos. El 2,5 dimetilfurano ha sido propuesto como alternativa de combustible en motores de combustión en función de su densidad energética, que comparada con la de la gasolina es de 31.5 MJ/L contra 35MJ/L significativamente más alta que la del etanol (23.0MJ/L). Por otro lado el 2,5 DMF presenta un punto de ebullición de 94°C notablemente más alto que el etanol, lo cual afecta el arranque en frío en vehículos con carburador, una densidad de 0.889 g/cm<sup>3</sup> que, comparada con la densidad de la gasolina 0.730g/cm<sup>3</sup> y el etanol de 0.789 g/cm<sup>3</sup>, mejora la velocidad de combinación del 2.5 DMF con la gasolina, contrario al alcohol carburante. El valor de octanaje del 2,5 DMF es de 119 RON, el etanol es de 109 RON pero en la mezcla el efecto de octanaje es similar debido a que el calor de vaporización del etanol es más alto (Rothamer & Jennings, 2012).

### **Síntesis de 5-hidroximetilfurfural (HMF) desde biomasa**

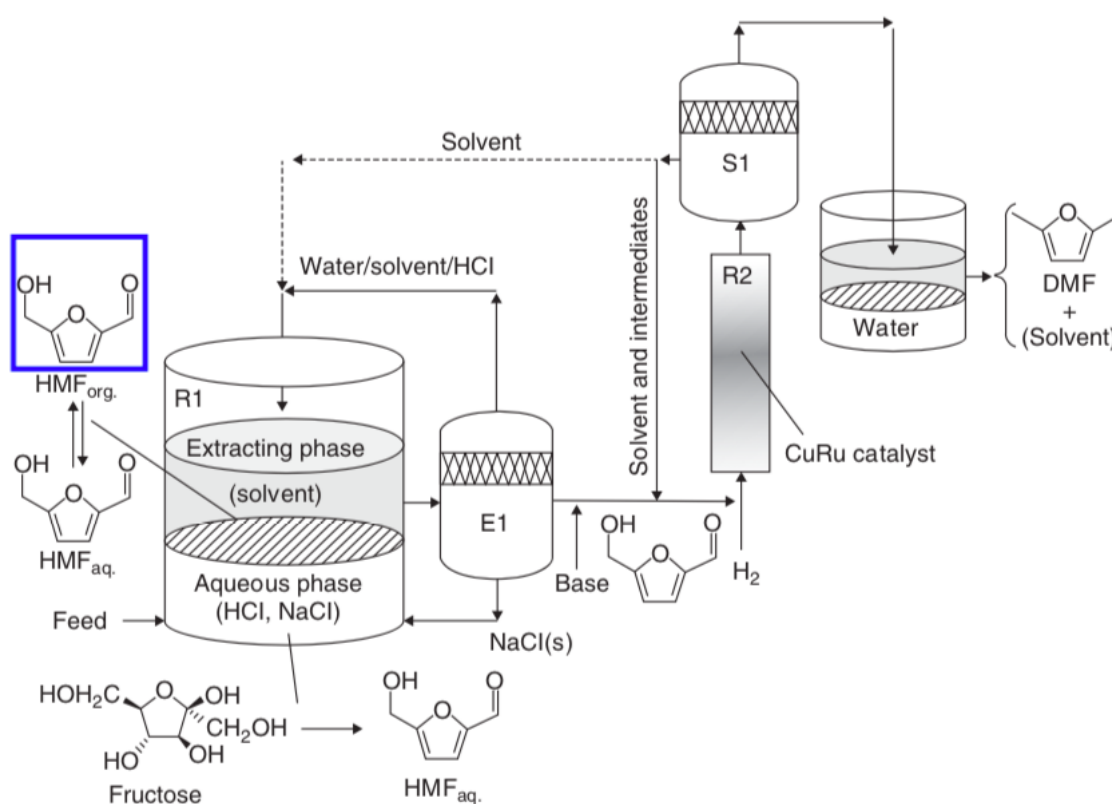
El HMF es un furano versátil y multifuncional, identificado como uno de los más importantes intermediarios para la síntesis de una gran variedad de productos químicos útiles, como el DMF, su estructura se presenta en la Figura 11. Sin embargo, existen diversas barreras para convertir biomasa en HMF de manera rentable y amigable con el medio ambiente. La materia prima para la producción de HMF puede ser fructosa, glucosa y polisacáridos, entre los cuales, la fructosa parece ser mejor que la glucosa ya que la glucosa tiene rutas competitivas que conducen a la formación de subproductos (Xu, 2016).

La eficiencia en el rendimiento de DMF se ve significativamente afectado por la eficiencia en el rendimiento del HMF, que depende en gran medida de los tipos de disolventes y catalizadores

empleados, así como de las condiciones de reacción, como de la temperatura y la presión. En 1895, Kiermayer logró un rendimiento del 20% utilizando fructosa y sacarosa como materia prima, y ácido oxálico como catalizador. Cincuenta años más tarde, Montgomery y Wiggins lograron un rendimiento del 22% de HMF y propusieron un mecanismo de deshidratación que todavía se usa en la actualidad. La figura 11 muestra el diagrama esquemático de conversión de fructosa en HMF y posteriormente en DMF.

**Figura 11.**

*Diagrama de procesos de conversión de fructosa a HMF y DMF.*



Fuente: Xu (2016)



El HMF se produce mediante la deshidratación vía catálisis ácida de fructosa en un reactor bifásico (R1 en la figura 11), que se sumerge en un baño de aceite a temperatura controlada. El reactor bifásico consta de una fase acuosa y una fase de extracción (disolvente). En la fase acuosa se encuentran los catalizadores y las materias primas. Muchos tipos de catalizadores podrían emplearse para la producción de HMF, y generalmente se clasifican como catalizadores de ácidos minerales, ácidos orgánicos y sólidos ácidos y que contienen metales (Xu, 2016). Varios catalizadores conducen a una diferente selectividad de HMF, que se define como los moles de HMF producidos divididos por los moles de fructosa que han reaccionado. Los catalizadores ácidos sólidos son los más fáciles de reciclar y se pueden usar bajo altas temperaturas y de esta manera reducir el tiempo de reacción. También son capaces de ajustar la acidez superficial para mejorar la selectividad de HMF. En la figura 11, el HCl se utilizó como el catalizador. La fase de extracción contiene un disolvente que es soluble en HMF. Para aumentar la selectividad de HMF se utilizan disolventes en la fase de extracción y extraer HMF de la fase acuosa, por ejemplo, 1-butanol, 2-butanol, 1-hexanol, metil isobutil cetona, tolueno y mezclas de 2-butanol, los cuales pueden utilizarse como combustibles en motores de combustión interna. El uso de disolventes adecuados reduce el costo de los pasos de separación adicionales para producir la mezcla final de combustible líquido. Derivado de estos estudios se encontró que el 1-butanol representa una ventaja en el tratamiento de la biomasa, en primer lugar, puede ser producido por la fermentación de carbohidratos derivados de biomasa y en segundo lugar, a diferencia de los disolventes insaturados como el tolueno, el 1-butanol es inerte en la producción de HMF. El HMF se puede separar del solvente de extracción mediante el proceso de evaporación a vacío (E1 en la figura 11), durante el cual se reciclan el disolvente y el catalizador. El HMF extraído se convierte en DMF mediante el proceso de hidrogenólisis (R2 de la figura 11), empleando un catalizador preferiblemente a bases de sales de cobre y rutenio sobre carbono (CuRu/C), en condiciones de 493 K, presión de hidrógeno

de 6,8 bar y una velocidad de agitación de 400 rpm (Montgomery & Wiggins, 1945). El rendimiento obtenido de HMF a partir de fructosa fue del 72% y el de DMF de 58%, considerados buenos rendimientos obtenidos a partir de biomasa.

Los mecanismos de obtención del HMF son variados. En 1956, Peniston P.Q., en conjunto con Food Chemical and Research Laboratories Inc, uso una ruta de deshidratación por medio de ácido sulfúrico en medio agua/butanol empleando un rango de temperaturas de 150-170 °C usando como sustrato inicial sacarosa o fructosa con rendimientos de HMF del 68%. En 1960 a 1969 Garber J.D y Jones R.E. (Merck) por medio de temperaturas de reacción de 256°C a 270°C en medio acuoso, llevaron a cabo la deshidratación empleando ácido levulínico como materia prima a 0.04% con rendimientos de HMF del 30%, posteriormente, usaron un donador de protones como catalizador ( $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ ), bajo las mismas condiciones de reacción y usando diferentes materias primas como glucosa fructosa y sacarosa, alcanzando rangos de eficiencia del 50.8%. En 1963, Hales *et al.* (Atlas Chemical Industries), patentaron la deshidratación de diferentes azúcares como sorbosa, glucosa y sacarosa usando como catalizadores  $\text{AlCl}_3$  o  $\text{CrCl}_3$  en HCl o mezclas de estos usando como solventes dioxano en agua en rangos operativos desde 120°C hasta los más efectivos de 210°C con rendimientos del 40 a 45% con problemas operativos por el uso del solvente.

El uso de dimetil sulfamida (DMSO) como donador en la patente de Gaset *et al.*, en 1986, usando los mismos carbohidratos a una temperatura de 86°C en medio metil isobutil cetona (MIBK)/agua, generó rendimientos de HMF del 89 al 97% pero con riesgo de formación de subproductos tóxicos debido al ataque nucleofílico de los carbonilos del HMF en reacción con el DMSO, estos inconvenientes también se presentaban en los mecanismos de deshidratación catalizados por ácidos minerales, seguidos de la descomposición del catalizador por desactivación del mismo, mediada por el DMSO. En el trabajo de Román-Leshkov *et al.* (2007) y Zhao *et al.*

(2012), se examinaron varios catalizadores, incluidos Ru/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la conversión de HMF a DMF. Estos autores descubrieron que el rutenio es responsable de la hidrogenación, mientras que el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> desempeñaba un papel más importante en la hidrogenólisis de los grupos hidroxilo. En este proceso catalítico no se empleaban productos químicos nocivos ni corrosivos, y el catalizador se puede utilizar hasta cinco veces sin reducciones significativas en sus propiedades catalíticas. Brinder y Raines (2007) emplearon sustratos de biomasa lignocelulósica como materia prima, específicamente, caña de azúcar y bagazo, con dimetilacetamida en presencia de Ioduro de Potasio como catalizador del proceso, logrando un rendimiento del 92% de HMF a las 5 horas de reacción y 100 °C. La tabla 3 resume varios métodos de producción de HMF, incluyendo algunos de los propuestos por los investigadores mencionados previamente.

En este sentido, emplear polisacáridos, celulosa y lignocelulosa directamente como sustrato para la producción de HMF es un proceso prometedor, debido a la disponibilidad de la materia prima a partir de desechos de fuentes naturales.

**Tabla 3**

*Producción de HMF mediante reacciones catalíticas usando varios catalizadores.*

Referencias	Materia prima	Catalizador	Disolvente en el sistema bifásico	Condiciones de operación	Mejor rendimiento de HMF (%)
Binder y Raines. (2007)	Lignocelulosa y biomasa	6.0% mol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (catalizador ácido mineral)	Dimetilacetamida-KI	T=373 K; 5h	92
Moreau <i>et al.</i> (2012)	Fructosa	H-Mordenita (catalizador ácido sólido)	H <sub>2</sub> O-MIBK	T= 438 K; 1h	69

Roman-Leshkov <i>et al.</i> (2007)	Fructosa	HCl	1-butanol 2-butanol 1-hexanol, MIBK, y tolueno	T= 453 K; 4h	89
Zhao <i>et al.</i> (2012)	Fructosa y glucosa	Haluros metálicos en 1-alkil-3-metilimidazonio ([AMIM]Cl)	Cloruros metálicos como: CrCl <sub>2</sub> , CrCl <sub>3</sub> , FeCl <sub>2</sub> , y CuCl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	T= 353-453 K; 3h	80

---

### Producción de 5-hidroximetilfurfural a partir de fructosa

A continuación, se resumen los resultados de la reacción de deshidratación de D-fructosa en la presencia de la Mordenita desaluminada en forma de H<sub>2</sub> a 165 ° C en un disolvente que consiste en agua y MIBK. La conversión de D-fructosa fue del 76% y una selectividad de HMF del 92%. Además, la conversión de D-fructosa y la selectividad de HMF se encuentran relacionadas con el tipo de ácido y sus propiedades, así como el área del soporte catalítico. La velocidad de reacción máxima de D-fructosa fue observada en la H-mordenita en una relación Si/Al de 1:11. Se obtuvo un aumento aproximado del 10% en la selectividad hacia la formación de HMF por extracción simultánea de HMF con MIBK, circulando en contracorriente con un pulso continuo heterogéneo en un reactor de columna. Carlini y Col (2004) informaron las propiedades catalíticas de la sal fosfato de vanadilo VOPO<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O (VOP) para la deshidratación de D-fructosa a HMF en solución acuosa. Se obtuvo un rendimiento de 40.2 y 32.9% de HMF para 6.0 y 30% en peso de solución acuosa de fructosa usando VOP como catalizador durante 0.5 h, respectivamente. Además, otros catalizadores basados en VOP que contienen diferentes iones metálicos trivalentes (Fe<sup>+3</sup>, Cr<sup>+3</sup>, Ga<sup>+3</sup>, Mn<sup>+3</sup> y Al<sup>+3</sup>) también fueron investigados.

Cuando VOP contiene  $\text{Fe}^{+3}$ , se empleó una solución de fructosa al 40% en peso como materia prima, el rendimiento y la selectividad de HMF se incrementó, logrando un 50.4 y 87.3% en 0.5 h, respectivamente. Además, los catalizadores basados en Nb también se usaron en la reacción mostrando una alta eficiencia catalítica, por ejemplo, catalizadores a base de fosfato de niobio  $\text{Nb}_3(\text{PO}_4)_5$  y niobio tratado con ácido fosfórico, exhiben una alta actividad catalítica. Como resultado, 70–80% de selectividad de HMF y una conversión de D-fructosa de 30 a 50% en 100 °C en agua pura y sin ningún disolvente de extracción.

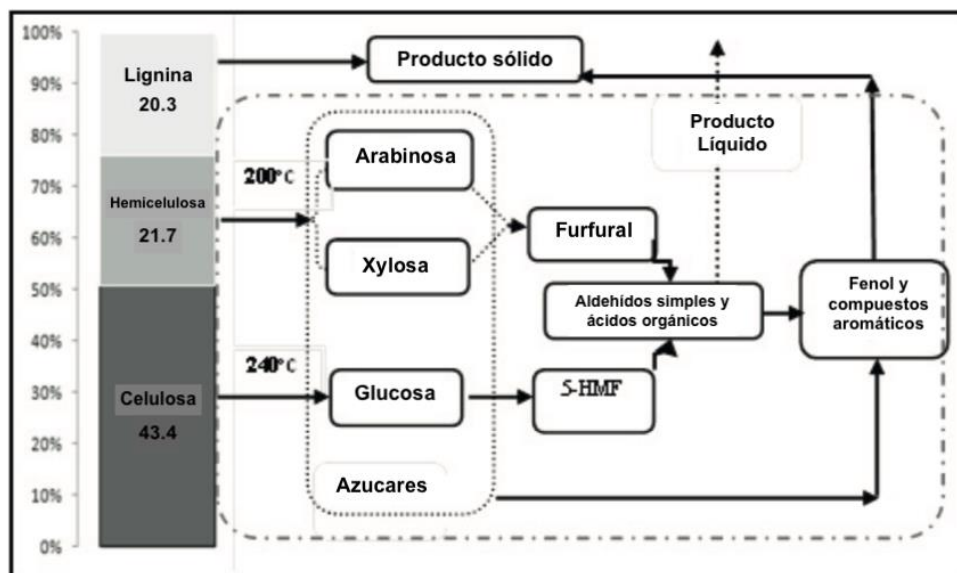
Investigaciones más recientes (Chen, 2020) han demostrado que efectivamente el uso del compuesto VOP da lugar a un rendimiento superior como catalizador en la deshidratación de la fructosa en fase acuosa, debido a la acidez superficial del  $\text{NbOPO}_4$  en líquidos polares. Además, se realizaron experimentos análogos en presencia de catalizadores basados en Zr y Ti con diferentes estructuras. Por ejemplo, cuando se emplea pirofosfato de circonio cúbico ( $\text{C-ZrP}_2\text{O}_4$ ) en la deshidratación, con 6% en peso de solución acuosa de fructosa, se logra un rendimiento de 44.3% de HMF y una selectividad del 99.8% a 100 °C en 0.5 h. Mientras tanto, el fosfato de titanio también exhibe un rendimiento prometedor (un rendimiento del 35,3% de HMF y una selectividad del 96,1%) en condiciones similares a aquellas empleadas con Zr.

Entre varios métodos de conversión de biomasa, se resalta el uso del agua caliente comprimida (HCW, *por sus siglas en inglés*) como uno de los métodos termoquímicos que ha generado un interés generalizado en la última década para la conversión de biomasa (Iryani, 2013). Una ventaja de convertir biomasa lignocelulósica a partir de de residuos agrícolas mediante el tratamiento HCW es que no es necesario secar la materia prima. Por lo tanto, la biomasa húmeda se puede aplicar directamente y se puede ahorrar energía en el proceso de secado. Este proceso se ha aplicado a la obtención de HMF a partir de la glucosa y fructosa del bagazo de caña de azúcar,

debido al interés de Iryani *et al.* en obtener este producto orgánico tan importante para la producción de plásticos renovables, productos químicos finos y combustibles a partir de un residuo orgánico. Estos experimentos muestran que el mayor rendimiento de HMF se encontró a 270 °C (10 min). Además, a temperatura >300 °C y tiempo de reacción prolongado, el rendimiento de producción de HMF disminuye, esto se debe principalmente a la mayor descomposición y polimerización de HMF a ácido fórmico. Este estudio se caracteriza por presentar condiciones de reacción suaves, buen rendimiento en la obtención del HMF (50.2%), y selectividad única hacia este compuesto. Para resumir el mecanismo de conversión del bagazo de caña de azúcar en descomposición en el tratamiento de HCW, la ruta simplificada se presenta en la figura 12.

**Figura 12.**

*Mecanismo simplificado de la conversión de HCW del bagazo de caña de azúcar en HMF y otras sustancias químicas.*



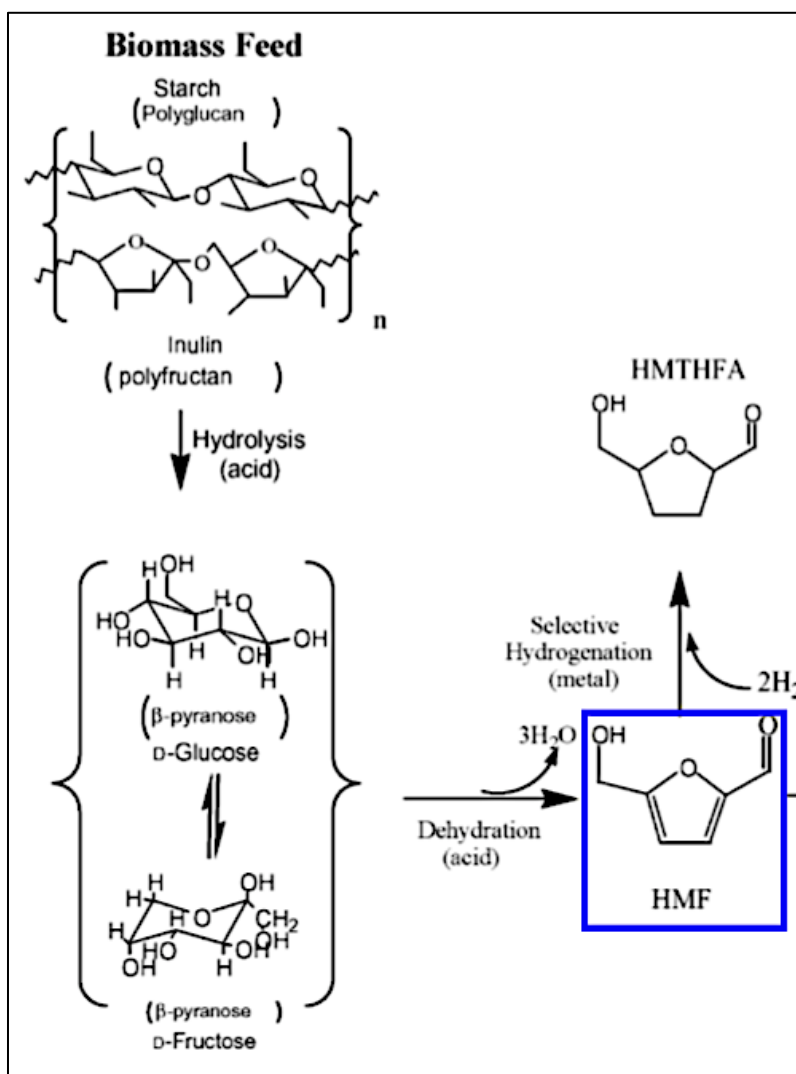
Fuente: Iryani (2013)

Se han realizado numerosos trabajos sobre la aplicación de intercambio iónico con resinas para la síntesis de HMF a partir de azúcares. Nakamura y colaboradores (1980) investigaron una resina de intercambio iónico fuertemente ácida (DIAION® PK-216) en la deshidratación de D-fructosa obteniendo un rendimiento del 80% de HMF. Gaset y colaboradores (1986) produjeron HMF con un rendimiento del 39-80% utilizando la resina Lewatit® SPC-108, geliforme y fuertemente ácida a base de un copolímero de estireno y divinilbenceno, como catalizador. En comparación con el uso de ácidos minerales como catalizadores del proceso en mención, con las resinas se logran algunas mejoras en términos de facilidad y mejores condiciones de reacción del proceso en medio acuoso, sin embargo, la selectividad del HMF ha sido un desafío significativo. Investigaciones con excelentes resultados en este campo han sido presentadas por Chheda & Dumesic (2017), cuyo trabajo consiste en el tratamiento de fructosa usando la resina Diaion® PK216 como catalizador en el sistema bifásico agua-MIBK empleando DMSO como un modificador de fase la acuosa. En estas condiciones, empleando un tiempo de reacción de 18 h y 90 °C, se produjo la conversión del 98% de la fructosa y un 85% de selectividad hacia la formación del HMF. La figura 13 muestra las vías de reacción implicadas en la producción de HMF a partir de polisacáridos (Chheda & Dumesic, 2017). Al principio, la reacción de hidrólisis implica romper los enlaces C-O-C para formar moléculas de carbohidratos más simples, y este proceso se lleva a cabo típicamente a altas temperaturas en presencia de catalizadores de ácidos minerales. La celulosa, que es el componente más abundante de la biomasa, es difícil de hidrolizar debido a su alto grado de cristalinidad. Por el contrario, la hemicelulosa, un precursor de azúcares C5, puede hidrolizarse a temperaturas moderadas utilizando ácidos diluidos. Estos carbohidratos pueden deshidratarse posteriormente por la pérdida de tres moléculas de agua para formar compuestos de furano como HMF y furfural. Las reacciones de deshidratación generalmente se llevan a cabo en

presencia de catalizadores sólidos o ácidos minerales a temperaturas moderadas de 100 °C - 200 °C (Deng, 2021, p. 113058).

**Figura 13.**

*Mecanismo de reacción de conversión de polisacáridos en HMF.*



Fuente: Chheda (2017)



Cottier & Descotes (1991) encontraron que una resina de intercambio iónico en agua genera la conversión de D-fructosa con un resultado satisfactorio en su conversión. Sin embargo, se obtuvo HMF en solo un 28% de selectividad. Se encontró que la baja selectividad de HMF en agua se debía a la presencia de especies de hidronio dentro de los macroporos de las resinas, lo que conduciría a una menor evolución de HMF. Por otra parte, numerosas investigaciones mostraron que una alta selectividad del HMF se puede obtener con DMSO como disolvente bajo moderadas condiciones de funcionamiento. La ventaja del DMSO como disolvente es que es aprótico dipolar y previene la formación de ácido levulinico y humus negro. Su desventaja radica es la dificultad en la separación de DMSO, HMF y agua en el sistema de reacción, así como también, los subproductos tóxicos derivados de la descomposición del disolvente. Lansalot-Matras & Moreau (2003) examinaron la deshidratación de D-fructosa con Amberlyst-15 como catalizador en líquidos iónicos. La reacción se realizó en un reactor de micro lotes a 80 ° C utilizando dos líquidos iónicos disponibles comercialmente, el compuesto hidrofóbico 1-tetrafluoroborato de butil-3-metilimidazolio ( $[BMIM]^+BF_4^-$ ) y el hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio hidrofóbico ( $[BMIM]^+PF_6^-$ ). El mejor rendimiento de HMF fue del 50% después de 3h de reacción con  $[BMIM]BF_4$  como disolvente. Además, el líquido iónico permite la reacción más rápidamente que en DMSO con un rendimiento de HMF cercano al 80% en  $[BMIM]PF_6$ . Ilgen et al (2015) informó un rendimiento del 50% de HMF usando Amberlyst-15 como catalizador en el sistema cloruro de colina (ChCl)/D-fructosa. Además, el efecto de codisolventes como la acetona, DMSO, etanol, metanol, acetato de etilo y CO<sub>2</sub> supercrítico en el sistema de resina/líquido iónico Amberlyst-15 fue investigado en detalle a temperatura ambiente. Con el uso de un medio de reacción acetona-agua se obtuvo un rendimiento de HMF tan alto como 73.4% con un 94.0% de conversión de D-fructosa por calentamiento por microondas a 150 ° C con la presencia de una resina de intercambio catiónico (Dowex 50wx8-100) como catalizador. Después de la reutilización de la resina por cinco

veces, la conversión y la selectividad se mantuvieron casi sin cambios. También se encontró que la adición de acetona al disolvente DMSO mejoró la formación de HMF a partir de D-fructosa.

Watanabe & col (2008), examinaron la producción de HMF de D-fructosa catalizada por  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  bajo irradiación de microondas. En el caso de  $\text{TiO}_2$ , el rendimiento de HMF alcanzó el 38.1% con una conversión de D-fructosa de 83.6% a 200 °C después de 5 min. En este sentido, un rendimiento de 30.5% de HMF y 65% de conversión de D-fructosa se obtuvo en presencia de  $\text{ZrO}_2$  después de 5 min. Shimizu y colaboradores (2009) descubrieron que la eliminación de agua de la mezcla de reacción mediante vacío con una presión de  $0,97 \times 10^5$  Pa, aumenta el rendimiento de HMF con varios catalizadores sólidos (heteropoliácidos, zeolitas y resinas ácidas). Además, el polvo de Amberlyst-15 triturado y tamizado en un tamaño de 0.15–0.053 mm presenta un aumento del 100% en el rendimiento de HMF con alto contenido de fructosa (50% en peso en DMSO), que puede deberse a una eliminación mejorada de agua adsorbida en las partículas de resina de tamaño pequeño.

Carlini y col (2004) encontraron que un rendimiento de 27 o 31% de HMF era obtenido de 12.7% en peso de sacarosa o 6.0% en peso de inulina (un carbohidrato no digerible que está presente en muchos vegetales, frutas y cereales), que se extrae de la raíz de la achicoria (*Cichorium intybus*) y se utiliza como ingrediente en alimentos funcionales), empleando fosfato de niobio como catalizador en medio acuoso. Finalmente, de estos estudios se destaca el trabajo de Chheda y Dumesic (2007) quienes investigaron la conversión de inulina y sacarosa a HMF en presencia de la resina Diaion® PK-216; obteniendo un 69 y 43% de rendimiento de HMF respectivamente en el sistema bifásico agregando una cierta cantidad de NMP en fase acuosa ( $\text{H}_2\text{O}$ : NMP = 4: 6, p/p). Además, con sistemas de fusión altamente concentrados que consisten en  $\text{ChCl}$  y hasta 50% en

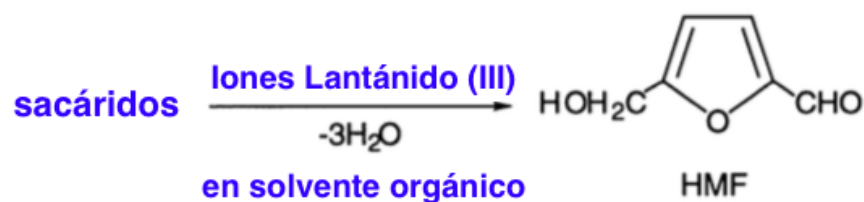
peso de carbohidratos, 9, 27 y 54% de rendimiento de HMF se obtuvieron a partir de glucosa, sacarosa e inulina con la resina Amberlyst-15 como catalizador, respectivamente.

### Catalizadores monometálicos utilizados en la deshidratación de azúcares

La deshidratación de la D-fructosa utilizando elementos de metales de transición es una metodología que surge en la década de 1960. Trapmann y Sethi (1960) encontraron que los metales torio (Th) y circonio (Zr) catalizan la formación de HMF en solución de monosacáridos a un pH ácido de 2.5 para tener protones disponibles para el inicio de la reacción. Ishida & Seri (2000) encontraron que todos los iones lantano (III) ( $\text{La}^{3+}$ ) catalizan la deshidratación de D-glucosa a HMF en DMSO a 100 – 120 °C. En particular, la D-fructosa se convirtió casi cuantitativamente en HMF (93% de rendimiento) sin generar subproductos (Figura 14).

#### Figura 14.

*Uso de iones  $\text{La}^{+3}$  como catalizadores en el tratamiento de azúcares*



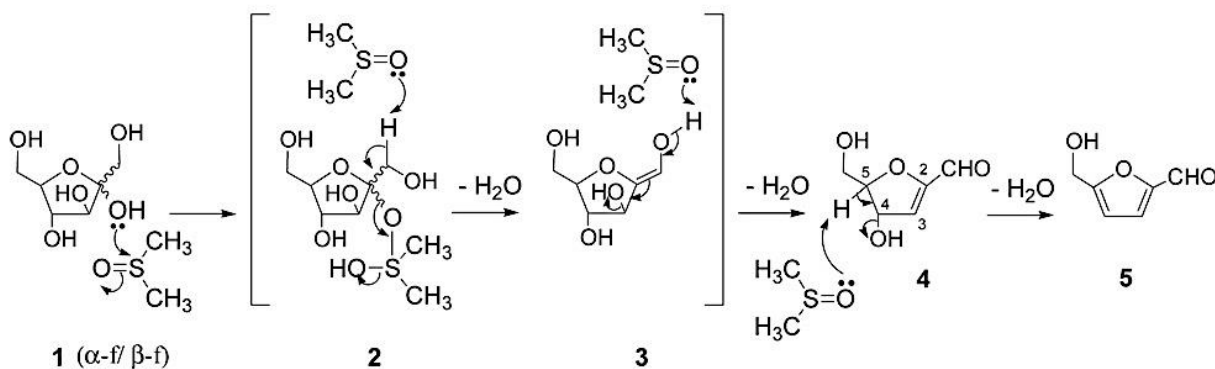
Fuente: Ishida (2020)

Investigaciones posteriores al año 2000 revelaron que todos los iones lantánidos (III) ( $\text{La}^{+3}$  a  $\text{Lu}^{-3}$ ) catalizan eficientemente la deshidratación de hexosas en los medios acuosos a 140 °C para

producir HMF sin formación de ácido levulínico (Chen, 2021). El análisis cinético reveló que el paso determinante de la velocidad no es la formación del complejo entre el ion lantánido (III) y el sustrato, sino, la interacción entre el disolvente (DMSO) y la molécula hexosa (sustrato-disolvente). Para la investigación de la cinética de la reacción, se llevó a cabo el análisis mediante RMN, empleando concentraciones bajas de D-fructosa a temperatura ambiente hasta 150°C (Amarasekara, 2008, p. 4). El mecanismo de reacción que determina la cinética se presenta en la figura 15. Se midió la tasa de desaparición de la D-fructosa y la formación de HMF en función del orden de la reacción. Los electrones del oxígeno en los grupos hidroxilo de la D-fructosa son atraídos por el azufre del disolvente, lo cual genera desestabilización del enlace C-O por interacción con el S=O del DMSO (Intermediario 1, figura 15). El grupo S=O atrae los hidrógenos del carbono alfa del hidroxilo, lo cual desencadena la desestabilización del anillo formando un doble enlace y generando tautómeros (Intermediarios 2 y 3, figura 15). Estos tautómeros se estabilizan con la liberación de dos hidroxilos y formando dobles enlaces; a lo largo del proceso se retiran tres moléculas de agua dando lugar a la formación del HMF. Los intermediarios identificados por RMN son dihidrofurano-2-aldehído y 5-hidroximetil-4,5-dihidrofurano-2-carbaldehído (Amarasekara , 2008) como se observa en la figura 15.

### **Figura 15.**

*Intermediarios en la reacción de conversión de D-fructosa a HMF*



Fuente: Amarasekara (2008)

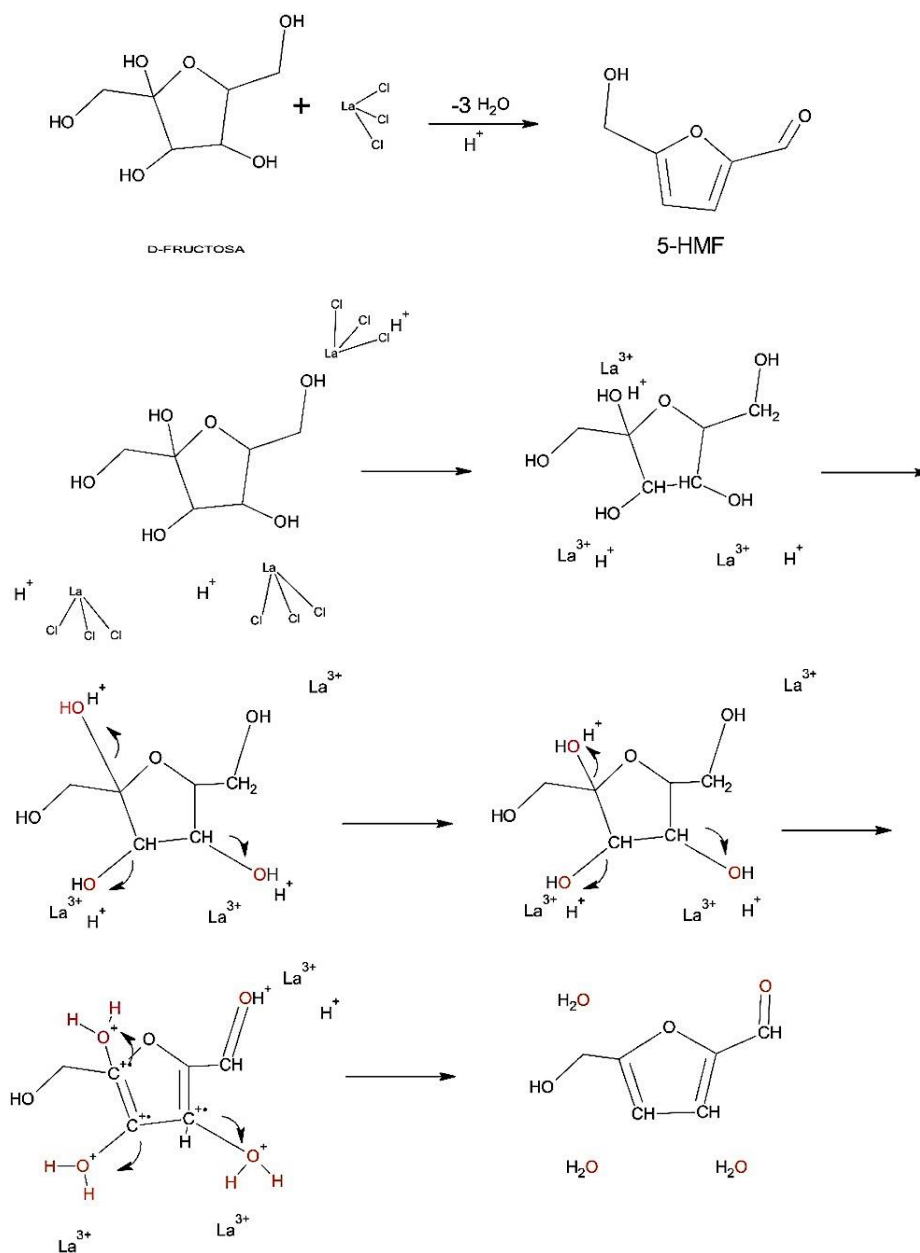
En la figura 16 se presenta el mecanismo de reacción de la deshidratación de D-fructosa empleando un catalizador de  $LaCl_3$ ; este mecanismo procede de forma muy similar al mecanismo presentado en la figura 13, ya que este inicia a partir del oxígeno del grupo hidroxilo del carbono 5 en la D-fructosa, formándose un grupo carbonilo, el carbocatión alfa forma el doble enlace que genera tautómeros del anillo, hasta que se estabilizan formando enlaces dobles y favoreciendo la obtención del HMF.

Recientemente, se han informado algunos avances significativos en el uso de catalizadores monometálicos en el tratamiento de biomasa (Bohre, 2022); por ejemplo, se ha informado de deshidratación de hexosas empleando haluros metálicos en 1-etil-3-metilimidazolio cloruro ( $[EMIM]^+Cl^-$ ). Estos son catalizadores de deshidratación muy eficientes, entre los cuales el  $CrCl_2$  fue excepcionalmente efectivo, dando lugar a aproximadamente el 70% rendimiento de HMF a partir de D-fructosa y glucosa. En la deshidratación de glucosa, el anión  $CrCl_3$  juega un papel fundamental en la transferencia de protones, y promueve la isomerización de glucosa a fructosa en ( $[EMIM]^+Cl^-$ ) como disolvente.

Se resalta el trabajo desarrollado por Chidambaram *et al* (2010) empleando un sistema líquido iónico carbono-Cr/N-heterocíclico como sistema para la deshidratación de hexosas. Como resultado se obtuvo HMF como único producto (después de la extracción con éter dietílico) con alto rendimiento siendo del 96% para D-fructosa y 85% para glucosa. Este sistema catalítico permite una alta carga de sustrato y el catalizador puede ser reciclado al menos cuatro veces. El mismo grupo de investigación encontró que el  $WCl_6$  también puede promover eficientemente la deshidratación de fructosa en cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio-tetrahidrofurano ( $[BMIM]Cl^-$  THF) a través de un sistema bifásico, logrando un rendimiento del 72% de HMF a 50 °C durante 4 h. Por su parte, Huang *et al* (2014) reportaron el uso de  $SnCl_4$  para convertir eficientemente glucosa a HMF en 1-etil-3- tetrafluoroborato de metilimidazolio ( $[EMIM]BF_4$ ), mediante la formación del complejo quelato de cinco miembros unido al átomo metálico Sn y la glucosa, jugando un papel clave en la formación de HMF.

### **Figura 16.**

*Mecanismo de deshidratación de D-Fructosa (Amarasekara,, 2008)*



Finalmente, Ståhlberg y Col (2011) informaron el uso  $\text{CrCl}_3$  y su eficiencia como catalizador para la conversión de glucosa a HMF en cloruro de alquil imidazolio, obteniendo 60, 31, 43 y 46% de rendimiento de HMF empleando fructosa, glucosa, sacarosa e inulina respectivamente en un sistema que contiene  $\text{CH}_3\text{Cl}$  como disolvente y hasta 50% en peso de carbohidratos. Además, la conversión de celulosa en un solo paso a HMF se ha realizado con éxito empleando como catalizador un sistema de cloruros metálicos ( $\text{CuCl}_2$  y  $\text{CrCl}_2$ ) en  $[\text{EMIM}]^+\text{Cl}^-$

como disolvente, obteniendo un rendimiento de  $55,4 \pm 4,0\%$  de HMF. En la misma tendencia, Amonette & Zhang (2019) lograron una conversión del 89% de celulosa para la producción de HMF en presencia de  $\text{CrCl}_2$  en la mezcla  $[\text{EMIM}]^+\text{Cl}^-$  y agua. Estos estudios son la base para la comprensión de las rutas catalíticas para la formación de derivados de mayor valor agregado por su uso como biocombustibles, como es el caso del DMF, sobre el cual se profundizará en el siguiente apartado.

### **Síntesis de 2,5-dimetilfurano a partir de 5-hidroximetilfurfural**

El 2,5-dimetilfurano (DMF) es uno de los compuestos a base de furano conocido por ser una plataforma química y una solución ecológica ideal en el camino para encontrar combustibles alternativos y tratar de minimizar la escasez cada vez mayor de los combustibles fósiles, así como para reducir los impactos negativos y peligrosos en el clima y en el medio ambiente. En comparación con el etanol, el DMF posee una mayor densidad de energía, mayor RON, mayor temperatura de ebullición y menor solubilidad acuosa (Hoang, 2021). Más interesante aún, la mezcla de DMF con gasolina comercial es más eficiente que la de bioetanol como biocombustible, además, el DMF es inmisible en agua (Bohre, 2022). Estas propiedades físicoquímicas del DMF han inspirado a varios investigadores a explorar tecnologías avanzadas, sostenibles y altamente eficientes en su producción. Uno de los mayores retos en este campo, consiste en mejorar la eficiencia de conversión de DMF y minimizar la formación de subproductos; el catalizador generalmente se adiciona en el proceso de reacción con una concentración razonable, que se optimiza para alcanzar la mejor eficiencia. Por lo tanto, se cree que los sistemas catalíticos juegan un papel fundamental en la producción de DMF a partir de diversas fuentes de materias primas como biomasa lignocelulósica/celulósica, glucosa, fructosa, HMF y 5-clorometilfurfural (Hoang,



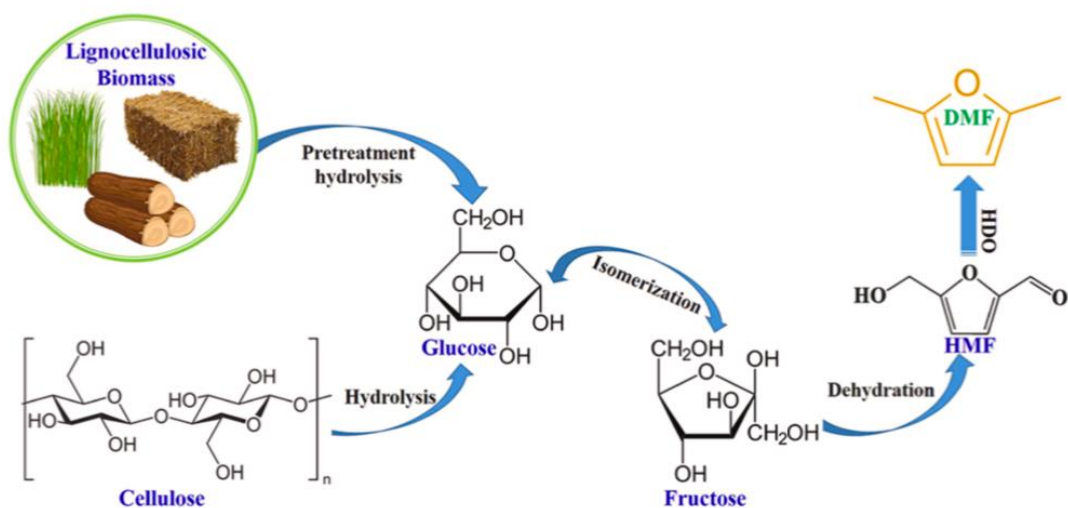
2021). No obstante, la síntesis de DMF a partir de biomasa debe pasar por procesos intermedios, que consisten en la formación de HMF. Finalmente, el HMF se considera un precursor para sintetizar DMF por vía catalítica. En este sentido, la síntesis de DMF a partir de HMF es la metodología más utilizada y tiene una eficiencia de conversión selectiva más alta que la de biomasa celulósica/lignocelulósica, glucosa y fructosa (Bohre, 2022). De hecho, se han desarrollado muchos tipos de catalizadores para el proceso de conversión de HMF en DMF mediante la hidredoxigenación selectiva (Chen, 2021). Normalmente se ha encontrado que los sistemas catalíticos basados en metales de transición simples (como Pt, Ru, Mo, Cu) o catalizadores bimetalicos (como Ni-Co, Cu-Ru, Pt-Au) son candidatos potenciales para lograr un alto rendimiento de DMF. Además, los sistemas de catalizadores bifuncionales también podrían aplicarse a la producción de DMF ya que estos sistemas contienen tanto el componente desoxigenante como el metal para la hidrogenación (Hoang, 2021). Por lo tanto, y como se informó en la sección 6 destinada a la biomasa de caña de azúcar, es una tarea inevitable en la actualidad, producir monosacáridos y polisacáridos para obtener DMF con un alto rendimiento y tratar de combatir los problemas ambientales maximizando la estructura de los recursos energéticos. Como se puede ver en la Figura 17, el desarrollo del DMF y los derivados tradicionales, se logra a través de una ruta de conversión de biomasa logrando su producción en masa y registrando procesos para transformar cantidades abundantes de lignocelulosa como materia prima en DMF.

Los productos de hidrogenación de 5-HMF, 2,5-BHF y 2,5-DMF (Figura 18) son productos químicos especializados, la producción eficiente de estos compuestos mediante reacciones de deshidratación e hidrogenación catalítica es extremadamente exigente, La reducción del grupo aldehído del HMF (-CHO) requiere un control cuidadoso de las condiciones con el fin de obtener el BHF en buenas selectividades, este último puede ser obtenido sobre catalizadores de hidrogenación

convencionales, como el Níquel Raney y diferentes catalizadores metálicos soportados en alúmina (cobre, platino, paladio, cobalto, cromo, molibdeno en agua a alta presión de hidrógeno y alta temperatura.

**Figura 17.**

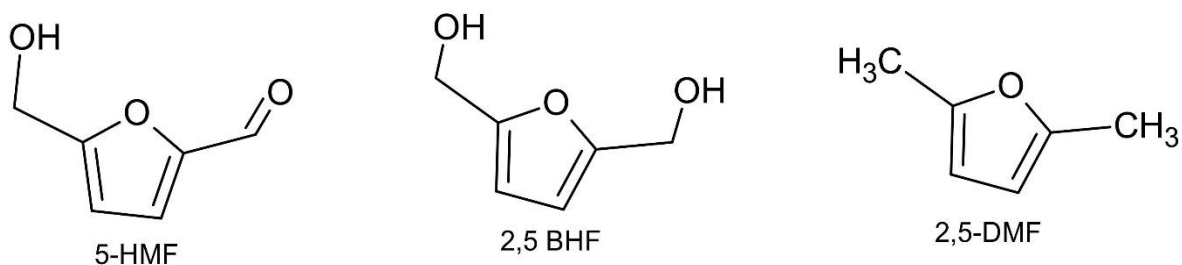
*Obtención de DMF desde biomasa*



Fuente: Hoang (2021)

**Figura 18**

*Estructura de las moléculas de 5-HMF, 2,5-BHF y 2,5-DMF*



Fuente: Autor

En la Tabla 4 se presentan los estudios más relevantes reportados en la literatura, debido a que presentan las mejores conversiones de HMF para la síntesis selectiva de DMF pasando por BHF. Se destaca el trabajo realizado por Chatterjee *et al*, 2014, en el cual se obtiene el DMF con una selectividad del 100%, empleando un catalizador de Paladio soportado en carbono, el sistema de dióxido de carbono supercrítico en agua (ScCO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) como disolvente, 80 °C durante 2 horas de reacción y una presión de 10 bar de H<sub>2</sub>. Así mismo, se resalta el trabajo de Thananathanachon *et al*, en el cual se emplea un catalizador a base de Pd/C, ácido fórmico como donador de hidrógeno, THF como disolvente, 150 °C durante 2 horas de reacción logrando una conversión del 100% del HMF y una selectividad >95% hacia DMF.

**Tabla 4***Comparación de las rutas de conversión de DMF a HMF*

<b>Catalizador</b>	<b>Disolvente</b>	<b>Fuente de H<sub>2</sub></b>	<b>T(°C) /t (h)</b>	<b>[HMF] (Peso%)</b>	<b>Conversión DMF (%)</b>	<b>REFERENCIA</b>
PtCoHCS	1-BuOH	H <sub>2</sub> (10 bar)	180/2	100	98	Wang et al., 2014
Ni-W <sub>2</sub> C/AC	THF	H <sub>2</sub> (10 bar)	180/3	100	96	Huang et al., 2014
Pd/C	THF	Acido fórmico	150/2	100	>95	Thananatthanachon, Rauchfuss et al., 2010
Pd/C	[EMIM]Cl <sup>-</sup> MeCN	H <sub>2</sub> (62 bar)	120/1	47	32	Chatterjee et al., 2014
Pd/C	ScCO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> (10 bar)	80/2	100	100	Chatterjee et al., 2014
CuRu/C	1-BuOH	H <sub>2</sub> (6.8 bar)	220/-	-	70	(Roman leshkov 2007)
Ru/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	THF	H <sub>2</sub> (7 bar)	130/24	100	94	(Zu et al ., 2014)
Ru-HT	2-Propanol	H <sub>2</sub> (10 bar)	220/4	100	58	(Hansen et al ., 2012)
Cu-PMO	Sc metanol	Metanol	260/3	100	48	(Hansen et al., 2012)

La exploración de catalizadores bimetálicos, como el CuRu/C, modifican la selectividad para producir DMF. Los catalizadores bimetálicos tienen propiedades muy diferentes a los sistemas monometálicos, ya que la geometría y composición de sus nanopartículas (como por ejemplo en el sistema PtCo) resultan altamente efectivas en la hidrogenación selectiva de enlaces C=O en HMF en lugar de los enlaces C=C del anillo furano (Wang, 2014). Estas nanopartículas presentan tamaños de 3.6 nm en esferas huecas de carbono, generándose primero las nanopartículas de platino encapsuladas y posteriormente incorporando en su estructura el ion cobalto, para posteriormente ser tratadas a 500°C bajo atmosfera de hidrógeno y argón, lo cual genera el recubrimiento y la generación de las nanopartículas de cobalto formando en el sistema PtCo. Este catalizador (PtCoHCS) genera un rendimiento de hasta el 98% de DMF en condiciones de 180°C a 2 horas de reacción con un 100% de conversión de HMF, como se presenta en la Tabla 1 (Wang et al., 2014).

El catalizador bimetálico basado en carburo de níquel-tungsteno, genera un rendimiento del 96% de DMF, cuando la reacción se realiza a a 180°C durante 3 horas (Huang et al., 2014)

El uso del disolvente [EMIM]Cl/MeCN en el sistema catalítico, es el que presenta un menor rendimiento de DMF en comparación con los demás medios de reacción, este necesita una presión de 62 bar de hidrógeno logrando una conversión moderada del 47% del HMF y selectividades de DMF del 32%; se destaca de este último sistema, la oportunidad de reutilizar el catalizador hasta seis veces sin cambios significativos en el rendimiento (Chatterjee et al., 2014).

Se destaca también la hidrogenólisis catalítica de HMF para producir DMF mediante el uso de catalizadores de metales nobles como CuRu/C con ayuda de ácido clorhídrico y NaCl, cuya función es la de aumentar la polaridad de la solución y permitir la extracción del disolvente, a temperatura de 423 K, con solventes como 1-butanol, 2-pentanol, 2-butanona y metil-THF, en una solución del 30% de fructosa (Roman *et al*, 2009). A continuación, se convierte en DMF sobre

un catalizador a base de cromato de cobre (II) ( $\text{CuCrO}_4$  convierte selectivamente el HMF sin hidrogenación del anillo de furano o descomposición del anillo). El rendimiento de DMF logrado bajo esta metodología es del 61%, sin embargo, las trazas de iones cloruro en el solvente desactivan el catalizador llevando el rendimiento al 6%. Para aliviar este efecto, el grupo de investigación desarrolló el catalizador rutenio-cobre ( $\text{CuRu/C}$ ) soportado en carbono, este es resistente a la desactivación debido a que el cobre y el rutenio son inmiscibles en el sistema y el cobre tiene una energía superficial mas baja que el rutenio, la mezcla de estos crea una sistema de dos fases, con un radio de 3:1 Cu-Ru/C, alcanzando bajo esta sinergia rendimientos de DMF del 71% y la recuperación de una mayor cantidad de DMF en 1-butanol, incrementando el rendimiento en un 81% (Roman *et al.*, 2007).

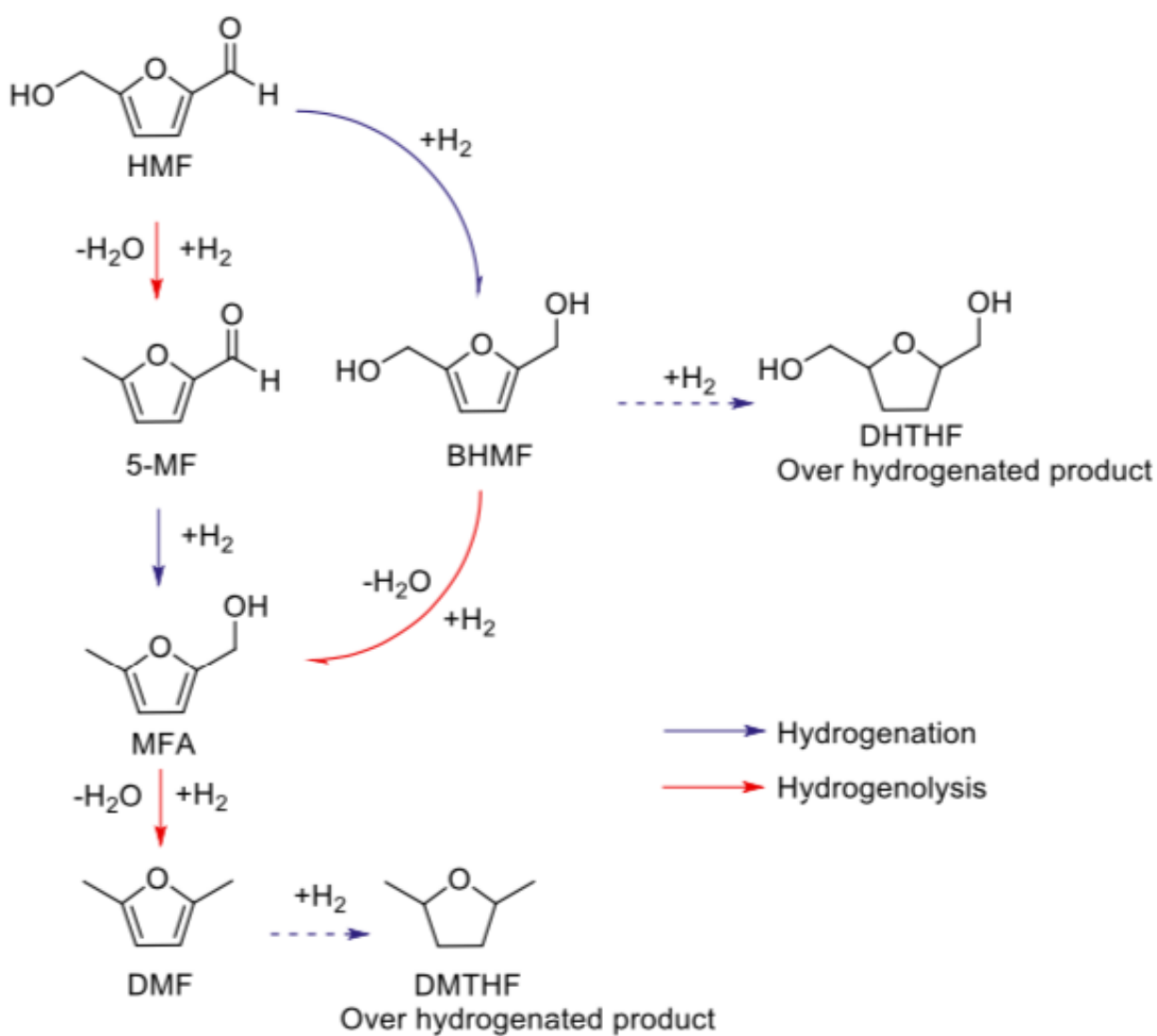
## **Hidrogenólisis**

Como se ha mencionado en los apartados anteriores, el DMF se puede transformar catalíticamente a partir de HMF. El HMF derivado de la deshidratación de monosacáridos se considera el intermediario más prometedor, importante y versatil para un amplio espectro de productos químicos de valor agregado en biorefinería de biomasa. Por lo tanto, la producción de DMF a partir de sacáridos o HMF a través de la hidrogenación selectiva e *hidrogenólisis*, se ha informado ampliamente en la última década y se han estudiado catalizadores metálicos soportados para este proceso (Tzeng, 2020). La *hidrogenólisis* es una reacción química donde el enlace simple carbono-carbono o carbono-heteroátomo es separado por hidrógeno, tal y como se muestra en la Figura 19. Allí se presenta la hidrogenólisis del HMF mediante la ruptura del enlace C-O que une al grupo hidroxilo en la molécula para formar el compuesto 5-metilfurfural (5-MF); este compuesto es hidrogenado para formar el compuesto furánico meti-furfurilalcohol (MFA), este último es un

compuesto polar el cual genera puentes de hidrógeno intermoleculares con el agua, los cuales aumentan la capacidad de esta molécula a permanecer en estado líquido, logrando puntos de ebullición muy altos como en los compuestos MF y BHMF. El compuesto MFA experimenta hidrogenólisis (ruptura del enlace C-OH) dando lugar a la formación del DMF (Figura 19).

**Figura 19.**

*Hidrogenólisis de HMF a DMF.*



Fuente: Tzeng, 2020

El proceso de hidrogenólisis se puede llevar a cabo en condiciones de alta temperatura 400 a 500K y presión entre 14 a 300 bar de H<sub>2</sub>, con la presencia de un catalizador que puede ser Ru, Pd, Pt, Ni y Cu con gran área superficial activa se puede generar el reemplazo de enlaces C-C y C-O por enlaces C-H (Figura 18). Los metales presentan la ventaja de que en su superficie pueden retener la molécula orgánica para que sobre esta se genere la reacción de hidrogenólisis; los metales de transición presentan una capacidad de orientar y generar la ruptura de estos enlaces debido a su orbital *d* parcialmente lleno, propiciando diversas interacciones entre el metal y el compuesto orgánico. La catálisis con metales de transición ha desempeñado un papel importante en la industria de sustancias orgánicas y organometálicas, los metales más destacados en procesos de hidrogenólisis son paladio, platino, cobre níquel y rutenio (Tajvidi *et al.*, 2014). En la tabla 5, se presentan las propiedades de los productos obtenidos de la hidrogenación e hidrogenólisis de HMF, correspondientes al 5-metilfurfural, 2,5-dimetilfurano, 2,5-bis(hidroximetil)furano y ácido levulínico. De estos compuestos, se destaca la entalpía de combustión del DMF (31,5 MJ/L), su punto de ebullición de 92°C, su insolubilidad en agua, su octanaje (119 RON) y peso molecular (96.13 g/mol), propiedades fisicoquímicas que lo hacen firme candidato para ser un biocombustible alternativo a la gasolina o bioaditivo oxigenado, mejorando el índice de octano (Tzeng, 2020).

**Tabla 5**

*Propiedades de los productos y subproductos de la hidrogenólisis de HMF*

<b>Derivado del furfural</b>	<b>Peso molecular</b>	<b>Punto ebullición</b>	<b>Solubilidad agua</b>	<b>Octanaje (RON)</b>	<b>Entalpía de combustión (megajulios/litro)</b>
5-metilfurfural (5-MF)	110 g/mol	187°C	insoluble	N/D	N/D



5-metil furfural alcohol (5-MFA) 1.07g/cm <sup>3</sup>	112 g/mol	80°C	insoluble	N/D	N/D
2,5-dimetilfurano (DMF) 1.1 g/cm <sup>3</sup>	96.13 g/mol	92°C	Insoluble	119	31,5
2,5-bis (hidroximetil) furano (BHMF)	128.1 g/mol	275°C	insoluble	N/D	N/D
5-hidroximetilfurfural (HMF 1.29 g/cm <sup>3</sup> )	126.11 g/mol	291°C	Ligeramente soluble	N/D	26.5
ácido levulínico 1.14g/cm <sup>3</sup>	116.11 g/mol	245°C	Soluble	56	23.7

---

## Conclusiones

El análisis de los artículos publicados en el periodo comprendido entre el 2002 al 2022, acerca de las diferentes rutas catalíticas existentes para la producción eficiente de 5-hidroximetilfurano y su conversión a 2,5-dimetilfurano (biocombustible), a partir de hexosas provenientes de biomasa de caña de azúcar, permite concluir que los sistemas catalíticos basados en metales de transición, como Pt, Ru, Mo, Cu, o catalizadores bimetálicos como Ni-Co, Cu-Ru, Pt-Au, son candidatos potenciales para efectuar procesos de hidrogenación e hidrogenólisis eficientes, logrando con ello un alto rendimiento (80–100%) en la formación de DMF. Además, los sistemas de catalizadores bifuncionales también podrían aplicarse a la producción de DMF ya que estos sistemas contienen tanto el componente desoxigenante como el metal para la hidrogenación

La energía termosolar permite la generación de hidrógeno molecular ya que mediante este tipo de sistemas se genera la energía térmica y eléctrica necesaria para el tratamiento de materias primas como la caña de azúcar, por lo cual el reemplazar el uso de combustibles fósiles por biomasa de la caña y el aprovechamiento de los colectores solares como fuente de energía, capaces de efectuar la hidrólisis de la caña para obtener el combustible sintético, se convierte en una alternativa prometedora y ambientalmente sostenible.

Colombia presenta un alto potencial en la obtención de DMF a partir de biomasa de caña de azúcar, de la cual, hasta el 2021, se disponían 24.3 millones de toneladas al año, sumado a la posibilidad de emplear el bagazo de la caña el cual es un desecho susceptible de ser aprovechado energéticamente. Gracias al uso de biocombustibles, se han dejaron de emitir a la atmósfera 2,73 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> eq y 681 toneladas de material particulado, por lo que la implementación de tecnologías para la transformación de biomasa en productos de valor agregado como el HMF y DMF, representa una alternativa de rápida implementación para la transición hacia

métodos de obtención de energía más sostenibles, que promuevan el cuidado al medio ambiente, (reducción los GEI) y a la salud humana.

Dentro de las rutas catalíticas más eficientes reportadas en la literatura para la conversión de HMF a DMF, se destacan aquellas que por su eficiencia energética logran convertir el 100% de HMF en DMF de forma cuantitativa; en este sentido, se concluye que el uso de los sistemas de paladio soportados en carbono, empleando disolventes como el dióxido de carbono supercrítico en agua ( $\text{ScCO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ) o THF, temperaturas entre los 80-150 °C y tiempos de reacción de 2 horas, haciendo uso de presión de 10 bar de  $\text{H}_2$  o ácido fórmico como fuente de hidrógeno, con llevan, en cualquiera de los casos, a la conversión del 100% del HMF y una selectividad >95% hacia DMF.

La producción de biocombustibles como DMF a partir de materias primas de biomasa lignocelulósica, están desempeñando un papel clave en la sustitución de los combustibles fósiles para producir energía. Como se puede observar en esta monografía, se han realizado muchas investigaciones para analizar y evaluar el proceso de síntesis de HMF y su conversión a DMF a partir de biomasa lignocelulósica disponible y renovable en un proceso de uno o dos pasos con varios sistemas catalíticos y condiciones de reacción con el objetivo de lograr un alto rendimiento de DMF. La evaluación de la aplicabilidad del DMF para motores de encendido por chispa existentes también se revisó para identificar las fortalezas y debilidades del DMF en comparación con la gasolina y etanol.

## **Recomendaciones**

La tecnología de los motores térmicos es viable para la descarbonización; por medio del uso de biomasa es posible la generación de gasolina sintética, empleando plantas termosolares para generar la energía térmica que requiere el proceso. Colombia tiene una amplia experiencia de mas de 10 años en producción de biocombustibles, como etanol carburante y biodiesel empleados en la síntesis de combustibles mas complejos de mayor densidad energética y octanaje. El cultivo de caña en Colombia tiene áreas de crecimiento como en el Magdalena medio que posee las condiciones hídricas, la temperatura y la posición geográfica para producir la cantidad extra de combustible que se requiere para los vehículos motorizados en el país.

## Referencias Bibliograficas

- Aguilar y Rivera, N. (2007). *Bioetanol de la caña de azúcar. Avances en investigación Agropecuaria*, 11 (3), 25-39.
- Amarasekara, A. S., Williams, L. D., & Ebede, C. C. (2008). *Mechanism of the dehydration of d-fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150 C: an NMR study*. *Carbohydrate research*, 343(18), 3021-3024.
- Asocaña (2021) *Balance azucarero mensual con información desde enero de 2000 hasta septiembre de 2021*. Sitio web: [www.asocana.org](http://www.asocana.org)
- Binder, J. B., & Raines, R. T. (2010). *Fermentable sugars by chemical hydrolysis of biomass*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(10), 4516-4521.
- Bohre, A.; Modak, A.; Chourasia, V.; Jadhao, P.; Sharma, K.; Pant, K. 2022. *Recent advances in supported ionic liquid catalysts for sustainable biomass valorisation to high-value chemicals and fuels*. *Chem. Eng. J.* 450 : 1-21.
- Carlini, C., Patrono, P., Galletti, A. M. R., & Sbrana, G. (2004). *Heterogeneous catalysts based on vanadyl phosphate for fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde*. *Applied Catalysis A: General*, 275(1-2), 111-118.
- Castellanos, N., Rojas, P. (2022). *Estudio de procesos catalíticos eficientes aplicados a la biomasa para el aprovechamiento energético de residuos agrícolas en Colombia*. *Química e Industria*: 27 (15), 17-24.
- Chatterjee, M., Ishizaka, T., & Kawanami, H. (2014). *Hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural in supercritical carbon dioxide–water: a tunable approach to dimethylfuran selectivity*. *Green Chemistry*, 16(3), 1543-1551.

- Chen, C. (2021). *2,5-Furandicarboxylic acid production via catalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural: Catalysts, processes and reaction mechanism*. Journal of Energy Chemistry. (54) p. 528.
- Chen, N., Zhu, Z., Su, T., Liao, W., Deng, C., Ren, W., Lü, H. (2020). *Catalytic hydrogenolysis of hydroxymethylfurfural to highly selective 2,5-dimethylfuran over FeCoNi/h-BN catalyst*. Chemical Engineering Journal, 381, 122755.
- Chheda, J. N., & Dumesic, J. A. (2007). *An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates*. Catalysis Today, 123(1-4), 59-70.
- Chaves Solera, M. A. R. C. O. S. (2004). *La caña de azúcar como materia prima para la producción de alcohol carburante (No. 662.6692 C617c)*. Liga Agrícola Industrial de la Caña de Azúcar, San José (Costa Rica). Dirección de Investigación y Extensión de la Caña de Azúcar.
- Chidambaram, M., & Bell, A. T. (2010). *A two-step approach for the catalytic conversion of glucose to 2, 5-dimethylfuran in ionic liquids*. Green Chemistry, 12(7), 1253-1262.
- Cottier, L., Descotes, G., Viollet, E., Lewkowski, J. y Skowroński, R. (1995). *Oxidación de 5-hidroximetilfurfural y derivados a furanaldehídos con pares radicales de óxido de 2, 2, 6, 6-tetrametilpiperidina-cooxidante*. Revista de química heterocíclica, 32 (3), 927-930.
- Deng, F. & Amarasekara, A. (2021). *Catalytic upgrading of biomass derived furans*. Ind Crops Prod, 159, 113055-113065.
- Escalante, H., Orduz, J., Zapata, H., Cardona, M., Duarte, M. (2010). *Atlas del Potencial Energético de la Biomasa Residual en Colombia*. Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga, Colombia. (b) Portafolio: "Colombia tiene potencial para producir energía con biomasa". Sitio web:

<http://www.portafolio.co/economia/infraestructura/colombia-tiene-potencial-para-producir-energia-con-biomasa-505377>

- García-Estrada, Y., Salgado-García, S., Bolio-López, G. I., Córdova-Sánchez, S., Lagunes-Espinoza, L. C., Falconi-Calderón, R., & Veleza, L. (2017). *Métodos para extraer celulosa de la paja de caña de azúcar (Saccharum spp.)*. *Agroproductividad*, 10(11), 54-60.
- Gaset A., Rigal L., Pailassa G., Salome J.-P., Fleche G. (1986), *US 4590283*, 1986.
- Haworth, W. N., & Jones, W. G. M. (1944). 183. *The conversion of sucrose into furan compounds. Part I. 5-Hydroxymethylfurfuraldehyde and some derivatives*. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (0), 667-670. <https://doi.org/10.1039/JR9440000667>
- Hansen, T. S., Barta, K., Anastas, P. T., Ford, P. C., & Riisager, A. (2012). *One-pot reduction of 5-hydroxymethylfurfural via hydrogen transfer from supercritical methanol*. *Green Chemistry*, 14(9), 2457-2461.
- Herron, S.; Zoelle, A.; Summers, W. M.(2014) *Cost of Capturing CO<sub>2</sub> from Industrial Sources*; DOE/NETL-2013/1602, 2014.
- Hoang, A., Nizetic, S., & Ölcer, A. (2021). *2,5-Dimethylfuran (DMF) as a promising biofuel for the spark ignition engine application: A comparative analysis and review*. *Fuel*, 285, 119140-119150.
- Huang, Y. B., Chen, M. Y., Yan, L., Guo, Q. X., & Fu, Y. (2014). *Nickel–Tungsten Carbide Catalysts for the Production of 2, 5-Dimethylfuran from Biomass-Derived Molecules*. *ChemSusChem*, 7(4), 1068-1072.
- ICONTEC (2019). *Etanol Anhidro Combustible Desnaturalizado Obtenido A Partir De Biomasa, Para Mezclar Con Gasolinas Motor, Empleado Como Combustible En Vehículos Con Motores De Combustión Interna De Encendido Por Chispa*, (NTC 5308)

- International Energy Agency (2022). *Global energy and climate model: Scenario analysis of future energy trends*. Sitio web: <https://www.iea.org/reports/global-energy-and-climate-model>
- Jae, J., Zheng, W., Lobo, R. F., & Vlachos, D. G. (2013). *Production of dimethylfuran from hydroxymethylfurfural through catalytic transfer hydrogenation with ruthenium supported on carbon*. *ChemSusChem*, 6(7), 1158-1162.
- Kashparova, V., Chernysheva, D., Klushin, V., Andreeva, V., Kravchenko, O., & Smirnova, N. (2021). *Furan monomers and polymers from renewable plant biomass*. *Russ. Chem. Rev.*, 90 (6), 750-784.
- Kazi, F., Patel, A., Serrano, J., Dumesic, J., & Anex, R. (2011). *Techno-economic analysis of Dimethylfuran (DMF) and Hydroxymethylfurfural (HMF) production from pure fructose in catalytic processes*. *Chemical Engineering Journal - CHEM ENG J*, 169, 329-338. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.018>
- Kiermayer, J. (1895). *Über ein furfuolderivate aus lavulose*. *Chem. Ztg.* 19, 216-220.
- Lansalot-Matras, C., & Moreau, C. (2003). *Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids*. *Catalysis Communications*, 4(10), 517-520.
- Lyu, X., Botte, G.G. (2021). *Investigation of factors that inhibit furfural production using metal chloride catalysts* (403), p. 126271.
- Luo, J., Lee, J. D., Yun, H., Wang, C., Monai, M., Murray, C. B., ... & Gorte, R. J. (2016). *Base metal-Pt alloys: A general route to high selectivity and stability in the production of biofuels from HMF*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 199, 439-446.
- Messori, A.; Fasolini, A.; Mazzoni, R. 2022. *Advances in catalytic routes for the homogeneous green conversion of the Bio-based platform 5-hydroxymethylfurfural*. *ChemSusChem*. 15 : 1-18.



- Ministerio de Justicia y del Derecho *Resolución 40730 de 2019*, 20 de Septiembre de 2019 (Colombia).
- Ministerio de Minas y Energía. *Resolución 40185 de 2018*, 27 de febrero de 2018 (Colombia).
- Ministerio de Minas y Energía. *Boletín Estadístico de Minas y Energía 2016 – 2018*. República de Colombia Ministerio de Minas y Energía 2018 (Colombia)
- Ministerio de Justicia y del Derecho *Resolución 40111 de 2021*, 9 de Septiembre de 2021 (Colombia).
- Montgomery, R., & Wiggins, L. F. (1945). 77. *The anhydrides of polyhydric alcohols. Part IV. The constitution of dianhydro sorbitol*. Journal of the Chemical Society(Resumed), 390-393.
- Nakamura, Y., & Morikawa, S. (1980). *The dehydration of D-fructose to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde*. Bulletin of the chemical society of Japan, 53(12), 3705-3706.
- Qi, X., Watanabe, M., Aida, T. M., & Smith Jr, R. L. (2008). *Catalytical conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating*. Catalysis Communications, 9(13), 2244-2249.
- R.T.A. Prado, D.S. Sowmy *Innovations in passive solar water heating systems Adv Sol Heat Cool*, 1 (2016), pp. 117-150.
- Rigal, L., Gorrichon, J.-P., Gaset, A., & Heughebaert, J.-C. (1985). *Optimization of the conversion of d-fructose to 5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde in a water-solvent-ion exchanger Triphasic system—Part I. Investigation of the main effects of the major parameters and of their interactions on the reaction*. Biomass, 7(1), 27-45. Sitio web: [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(85\)90015-0](https://doi.org/10.1016/0144-4565(85)90015-0)

- Román-Leshkov, Y., Barrett, C. J., Liu, Z. Y., & Dumesic, J. A. (2007). *Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates*. *Nature*, 447(7147), 982-985.
- Román-Leshkov, Y., & Dumesic, J. A. (2009). *Solvent effects on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic systems saturated with inorganic salts*. *Topics in Catalysis*, 52(3), 297-303.
- Rothamer, D., & Jennings, J. (2012). *Study of the knocking propensity of 2,5-dimethylfuran–gasoline and ethanol–gasoline blends*. *Fuel*, 98, 203–212. Sitio web:  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.049>
- Seri, K. I., Inoue, Y., & Ishida, H. (2000). *Highly efficient catalytic activity of lanthanide (III) ions for conversion of saccharides to 5-hydroxymethyl-2-furfural in organic solvents*. *Chemistry Letters*, 29(1), 22-23.
- Shimizu, K. I., Uozumi, R., & Satsuma, A. (2009). *Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods*. *Catalysis Communications*, 10(14), 1849-1853.
- Ståhlberg, T., Fu, W., Woodley, J. M., & Riisager, A. (2011). *Synthesis of 5-(hydroxymethyl) furfural in ionic liquids: paving the way to renewable chemicals*. *ChemSusChem*, 4(4), 451-458.
- Su, Y., Brown, H. M., Huang, X., Zhou, X., Amonette, J. E., & Zhang, Z. C. (2009). *Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical*. *Applied Catalysis A: General*, 361(1), 117-122. Sitio web:  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.04.002>
- Tajvidi, K., Hausoul, P. J., & Palkovits, R. (2014). *Hydrogenolysis of Cellulose over Cu-Based Catalysts—Analysis of the Reaction Network*. *ChemSusChem*, 7(5), 1311-1317.

- Trapmann, H., Sethi V.S., Arch. Pharm. (1966). *Über die Einwirkung von Thorium- und Zirkonium-Ionen auf Aldosen*. Archiv der Pharmazie, 299, 657-662
- Thananathanachon, T., & Rauchfuss, T. B. (2010). Efficient production of the liquid fuel 2, 5-dimethylfuran from fructose using formic acid as a reagent. *Angewandte Chemie*, 122(37), 6766-6768.
- Tong, X., Ma, Y., & Li, Y. (2010). Biomass into chemicals: *Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes*. *Applied Catalysis A: General*, 385(1), 1-13.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.06.049>
- Tzeng, T., Lin, Y., Pao, W., Chen, J., Nuguid, R & Chung, P. (2020). *Understanding catalytic hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to 2,5-dimethylfuran (DMF) using carbon supported Ru catalyst*. *Fuel Process. Technol*, 199, 106225-106235.
- Unidad de Planeación Minero- Energética (“UPME”) *Establecer Recomendaciones en Materia de Infraestructura de Recarga para la Movilidad Eléctrica en Colombia para los Diferentes Segmentos: Buses, motos, mototaxis, BRT. Producto 3: Documento Final*  
Solicitud Pública de Ofertas No. 010 – 2019 Bogotá D.C., diciembre 10 de 2019.
- Van Dam, H. E., Kieboom, A. P. G., & Van Bekkum, H. (1986). *The conversion of fructose and glucose in acidic media: formation of hydroxymethylfurfural*. *Starch-Stärke*, 38(3), 95-101.
- Wang, G. H., Hilgert, J., Richter, F. H., Wang, F., Bongard, H. J., Spliethoff, B., & Schüth, F. (2014). *Platinum–cobalt bimetallic nanoparticles in hollow carbon nanospheres for hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural*. *Nature materials*, 13 (3), 293-300.
- Xu, H., & Wang, C. (2016). *A comprehensive review of 2,5-dimethylfuran as a biofuel candidate*.  
<https://doi.org/10.1002/9783527685318.ch5>

- Zang, G., Sun, P., Yoo, E., Elgowainy, A., Bafana, A., Lee, U., & Supekar, S. (2021). *Synthetic Methanol/Fischer–Tropsch Fuel Production Capacity, Cost, and Carbon Intensity Utilizing CO<sub>2</sub> from Industrial and Power Plants in the United States*. Environmental Science & Technology.
- Zu, Y., Yang, P., Wang, J., Liu, X., Ren, J., Lu, G., & Wang, Y. (2014). *Efficient production of the liquid fuel 2, 5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural over Ru/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 146, 244-248.