

**SÍNTESIS DEL ACETATO DE LINALILO A PARTIR DE LA REACCIÓN  
DE CETENA Y LINALOL**

**MARÍA STELLA NIÑO DURÁN  
HEIDER BARONA SÁNCHEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2005**

**SÍNTESIS DEL ACETATO DE LINALILO A PARTIR DE LA REACCIÓN  
DE CETENA Y LINALOL**

**MARÍA STELLA NIÑO DURÁN  
HEIDER BARONA SÁNCHEZ**

**Tesis de Grado para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**Director  
RAMIRO MARTINEZ REY, Ph. D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2005**

## CONTENIDO

	Pag.
<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA</b>	3
<b>1.1. ACETATO DE LINALILO</b>	3
1.1.1. Generalidades	3
1.1.2. Métodos de obtención	4
1.1.3. Hidrólisis en medio acuoso	7
1.1.4. Usos	8
<b>1.2. INCONVENIENTES EN LA ESTERIFICACIÓN DEL LINALOL</b>	9
<b>1.3. REACCIÓN DE CETENAS CON ALCOHOLES</b>	12
1.3.1. Generalidades	12
1.3.2. Adición nucleofílica de alcoholes	12
1.3.3. Agentes catalíticos	13
1.3.4. Obtención de cetena	15
<b>1.4. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN</b>	18
<b>2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	19
<b>2.1. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR Y CARACTERIZACIÓN</b>	20
2.1.1. Preparación del monolito de sílica funcionalizado	20
2.1.2. Caracterización del catalizador	20
<b>2.2. PRODUCCIÓN DE CETENA</b>	21
2.2.1. Características del reactor	21
2.2.2. Producción en estado estable	23
2.2.3. Determinación de la cantidad de cetena	23
2.2.4. Regeneración del catalizador	24
<b>2.3. PRODUCCIÓN DE ACETATO DE LINALILO</b>	24
2.3.1. Montaje experimental	24

Pág.

2.3.2.	Descripción del experimento	25
2.3.3.	Experiencias preliminares	27
2.3.	<b>METODOLOGÍA DE ANÁLISIS</b>	29
2.3.3.	Diseño Experimental	29
2.3.4.	Cálculo de efectos	31
3.	<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	32
3.3.	<b>EXPERIMENTOS INICIALES</b>	32
3.4.	<b>CUANTIFICACIÓN DE LA CETENA PRODUCIDA</b>	33
3.5.	<b>RESULTADOS DE LAS CORRIDAS REALIZADAS</b>	34
3.5.3.	Resultados del primer bloque	34
3.5.4.	Resultados del segundo bloque	36
3.6.	<b>BLANCO DE LA REACCIÓN</b>	38
3.7.	<b>AVANCE DE LA REACCIÓN</b>	39
3.8.	<b>COMPARACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL ACETATO DE CINC Y EL ÁCIDO P-TOLUENSULFÓNICO.</b>	41
3.9.	<b>INTERVENCIÓN DEL ACIDO ACÉTICO EN LA PRODUCCIÓN DE ACETATO DE LINALILO</b>	42
3.10.	<b>EFFECTO DE LA AGITACIÓN EN EL RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN</b>	43
	<b>CONCLUSIONES</b>	44
	<b>RECOMENDACIONES</b>	46
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	47
	<b>ANEXOS</b>	49

## LISTA DE ANEXOS

	Pag.
<b>ANEXOS</b>	49
<b>Anexo 1.</b> Cálculo de efectos A, B y AB.	50
<b>Anexo 2.</b> Cromatogramas de la experimentación preliminar.	52
<b>Anexo 3.</b> Cromatograma para la determinación del acetato de metilo.	55
<b>Anexo 4.</b> Resultados cromatográficos de las corridas del primer bloque de exploración.	56
<b>Anexo 5.</b> Cromatogramas del primer bloque de exploración.	57
<b>Anexo 6.</b> Resultados cromatográficos de las corridas del segundo bloque de exploración.	59
<b>Anexo 7.</b> Cromatogramas del segundo bloque de exploración.	60
<b>Anexo 8.</b> Cromatograma del blanco de reacción.	62
<b>Anexo 9.</b> Resultados cromatográficos para el avance de la reacción de AL.	62
<b>Anexo 10.</b> Cromatogramas del avance de reacción.	
<b>Anexo 11.</b> Cromatograma de la reacción utilizando el catalizador ácido p-toluensulfónico.	65
<b>Anexo 12.</b> Cromatograma de la reacción con burbujeo de ácido acético.	70

## LISTA DE ESQUEMAS

	Pag.
<b>Esquema 1.</b> Síntesis del acetato de linalilo a partir de anhídrido acético	5
<b>Esquema 2.</b> Ruta industrial para la producción de AL	6
<b>Esquema 3.</b> Síntesis del acetato de linalilo a partir de mirceno	6
<b>Esquema 4.</b> Síntesis del acetato de linalilo a partir de cetena	7
<b>Esquema 5.</b> Rearreglo del linalol	10
<b>Esquema 6.</b> Deshidratación del linalol	11
<b>Esquema 7.</b> Adición nucleofílica de alcoholes con cetena	13
<b>Esquema 8.</b> Red de reacciones disponibles para el ácido acético.	16
<b>Esquema 9.</b> Reacción de ácido acético con hidroxilos superficiales	17

## LISTA DE FIGURAS

	Pag.
<b>Figura 1.</b> Sistema básico del acetato de linalilo	3
<b>Figura 2.</b> Formas alotrópicas del linalol	9
<b>Figura 3.</b> Representación esquemática de la metodología del proyecto	19
<b>Figura 4.</b> Esquema del sistema de producción de cetena.	22
<b>Figura 5.</b> Montaje experimental de la sección de esterificación.	26
<b>Figura 6.</b> Rampa de calentamiento	28
<b>Figura 7.</b> División de la región experimental en bloques	29
<b>Figura 8.</b> Efecto de interacción para la producción de AL en bloque 1.	36
<b>Figura 9.</b> Efecto de interacción para la producción de AL en bloque 2.	38
<b>Figura 10.</b> Masa de AL contra tiempo	40

## LISTA DE TABLAS

	Pag.
<b>Tabla 1.</b> Propiedades físicas del acetato de linalilo	4
<b>Tabla 2.</b> Características técnicas del cromatógrafo	28
<b>Tabla 3.</b> Valores de Temperatura y cantidad de catalizador del bloque 1.	30
<b>Tabla 4.</b> Valores de Temperatura y cantidad de catalizador del bloque 2.	30
<b>Tabla 5.</b> Condiciones de reacción del primer bloque de las corridas iniciales	32
<b>Tabla 6.</b> Condiciones de reacción del segundo bloque de las corridas iniciales	32
<b>Tabla 7.</b> Resultados del tratamiento preliminar	33
<b>Tabla 8.</b> Resultados de la cromatografía para determinar acetato de metilo	34
<b>Tabla 9.</b> Condiciones iniciales del primer bloque de exploración.	34
<b>Tabla 10.</b> Resultados de la corrida No. 1 (C1)	35
<b>Tabla 11.</b> Acetato de linalilo producido en el primer bloque de exploración	35
<b>Tabla 12.</b> Cálculo del efecto de los factores sobre el rendimiento en el bloque 1.	35
<b>Tabla 13.</b> Condiciones iniciales del segundo bloque de exploración.	36
<b>Tabla 14.</b> Resultados de la corrida No. 5	37
<b>Tabla 15.</b> Acetato de linalilo producido en el segundo bloque de exploración	37
<b>Tabla 16.</b> Cálculo del efecto de los factores sobre el rendimiento en el bloque 2.	37
<b>Tabla 17.</b> Resultados del blanco de reacción	39
<b>Tabla 18.</b> Condiciones de reacción para la corrida C8	39
<b>Tabla 19.</b> Resultados de la corrida C8 a diferentes horas de reacción	40
<b>Tabla 20.</b> Resultados de la corrida con el ácido p-toluensulfónico y comparación con el acetato de cinc.	41
<b>Tabla 21.</b> Acetato de linalilo producido por intervención del ácido acético remanente	42
<b>Tabla 22.</b> Efecto de la agitación en la producción de AL	43

**TÍTULO:** SÍNTESIS DEL ACETATO DE LINALILO A PARTIR DE LA REACCIÓN DE CETENA Y LINALOL<sup>?</sup>

**AUTORES:** MARÍA STELLA NIÑO, HEIDER BARONA<sup>??</sup>

**PALABRAS CLAVES:** Síntesis, acetato de linalilo, cetena, linalol, acetato de cinc.

**DESCRIPCIÓN:** La síntesis del acetato de linalilo mediante reacción de cetena y linalol se estudió utilizando el acetato de cinc como catalizador y una corriente de cetena sin purificar obtenida mediante deshidratación catalítica de ácido acético sobre un monolito de sílica funcionalizado en un proceso continuo.

En este trabajo se encontró que la producción de acetato de linalilo tiene sus valores más altos a una temperatura de reacción y cantidades de catalizador en un rango alrededor de 361 K y 0.04 equivalentes de catalizador por litro de solución, obteniéndose rendimientos superiores al 80%. El acetato de cinc mejoró la producción de acetato de linalilo con respecto a los catalizadores convencionales y se logró una notoria reducción de productos secundarios. Los resultados de este estudio también indican que una agitación vigorosa es clave para asegurar el íntimo contacto del catalizador con las especies reaccionantes y así aumentar el rendimiento en la síntesis del acetato de linalilo.

Este proyecto tiene como fin realizar el estudio de un nuevo proceso para la preparación del acetato de linalilo en cual se propone utilizar el acetato de cinc y la reacción de linalol con cetena. Este estudio esta encaminado a la síntesis de compuestos fragantes ampliamente usados en la industria de perfumes, cosméticos y jabones entre otros.

---

<sup>?</sup> TRABAJO DE GRADO

<sup>??</sup> FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS, ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA, DIRECTOR DE PROYECTO: RAMIRO MARTÍNEZ REY, Ph. D.

**TITLE:** SYNTHESIS OF LINALYL ACETATE FROM THE REACTION OF KETENE AND LINALOOL<sup>?</sup>

**AUTHORS:** MARÍA STELLA NIÑO, HEIDER BARONA<sup>??</sup>

**KEY WORDS:** Synthesis, Linalyl Acetate, Ketene, Linalod, Zinc Acetate.

**DESCRIPTION:** The synthesis of linalyl acetate from the reaction of ketene and linalool, has been studied in the presence of zinc acetate and an equimolar ketene – water stream obtained by catalytic dehydration of acetic acid over a functionalized silica monolith.

It was found that the yield of linalyl acetate reached values greater than 80% at 361 K and a catalyst concentration of 0.04 catalyst equivalents per liter of solution. The zinc acetate improved the production of linalyl acetate with respect to the conventional catalysts without producing significant undesirable byproducts in reaction times substantially lower. Furthermore, it is essential to have a vigorous mixing of the reaction mixture to achieve good yields.

Using this process is possible to obtain fragrant compounds, in particular linalyl acetate which is widely used in the cosmetic and soap industries.

---

<sup>?</sup> THESIS WORK

<sup>??</sup> SCHOOL OF PHYSICO-CHEMICAL ENGINEERING, DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING,  
PROYECT DIRECTOR: RAMIRO MARTÍNEZ REY, Ph. D.



## INTRODUCCIÓN

El acetato de linalilo es un éster ampliamente distribuido en la naturaleza, encontrándose en una gran variedad de aceites esenciales, principalmente en los aceites de bergamota y lavanda. De hecho estos aceites deben su calidad al porcentaje de acetato de linalilo presente en sus composiciones. En la industria, es un valioso compuesto debido a sus excelentes propiedades fragantes. Por ello, es ampliamente utilizado en perfumería, cosmética, jabones, ambientadores e incluso en saborizantes.

La síntesis convencional del acetato de linalilo presenta varios inconvenientes. En la esterificación del linalol con anhídrido acético se obtiene ácido acético como producto secundario, que interfiere desfavorablemente el equilibrio y por tanto debe ser constantemente removido de la mezcla, lo cual incrementa los costos a escala industrial. Además se obtienen otros compuestos, producto de la isomerización y ciclización del linalol. Igualmente, en la obtención del acetato de linalilo a partir de mirceno, el ácido clorhídrico utilizado propicia la formación de compuestos altamente corrosivos para los equipos.

Si bien, han existido varios métodos para la síntesis del acetato de linalilo, ninguno ha sido satisfactorio debido a la formación de productos indeseables. La esterificación de alcoholes con cetena ha sido considerada de gran interés como medio alternativo en la producción de acetatos, en especial de aquellos que presentan un alto valor agregado como el acetato de linalilo. Este método en particular es muy significativo puesto que se reduce considerablemente la formación de subproductos. En los trabajos publicados sobre la esterificación del linalol con cetena se han probado diferentes tipos de catalizadores. Reactivos de naturaleza fuertemente ácida y bases han sido los más utilizados. Algunas sales, geles y resinas de intercambio iónico también han tenido una actividad catalítica intensa. Sin embargo, los reactivos fuertes causan la

isomerización, ciclización y deshidratación del linalol. Por lo tanto, los esfuerzos se han encaminado en buscar un agente catalítico idóneo que permita obtener el acetato de linalilo con una mayor pureza.

Este proyecto tiene como fin realizar el estudio de la síntesis del acetato de linalilo mediante reacción del linalol con cetena en presencia del acetato de cinc, teniendo en cuenta su excelente actividad catalítica en otras reacciones con cetena. Para lograr nuestro objetivo, se llevó a cabo la síntesis catalítica de cetena mediante la deshidratación de ácido acético sobre sílica. Este novedoso método desarrollado recientemente, permitió integrar la producción continua de cetena a una aplicación industrial como la síntesis del acetato de linalilo sin la etapa intermedia de purificación.

## 1. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

Dentro del amplio grupo de ésteres orgánicos, encontramos los acetatos, término atribuido a los ésteres del ácido acético. Estos compuestos son sustancias generalmente fragantes que se encuentran en muchos aceites esenciales. Debido a esas propiedades fragantes, muchos acetatos de alcoholes pesados han tenido aplicación en la industria de perfumes. Entre ellos se destaca el acetato de linalilo, el cual tiene una fragancia floral que recuerda el aceite de Bergamota.

Este acetato es el constituyente principal de los aceites esenciales de bergamota y lavanda, de los cuales puede aislarse mediante una cuidadosa destilación fraccionada al vacío. De igual forma, el acetato de linalilo puede obtenerse a partir de otras reacciones, que incluyen el uso de anhídrido acético e hidrocarburos insaturados, entre los más conocidos. Un método alternativo que ha tenido gran interés es la utilización de cetena para la producción del acetato de linalilo

### 1.1. ACETATO DE LINALILO

#### 1.1.1. Generalidades

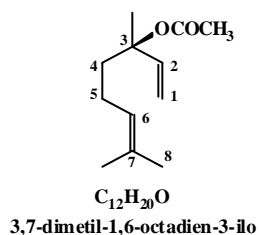


Figura1. Sistema básico del acetato de linalilo

El acetato de linalilo (AL) es un éster del grupo de los terpenos<sup>1</sup> que se produce en la naturaleza como parte de la biosíntesis normal de las plantas, encontrándose en una gran variedad de aceites esenciales. Este acetato es un aceite incoloro que posee un agradable aroma frutal que recuerda el aceite de Bergamota. Constituye más del 40%

del aceite esencial de Bergamota y más del 35% del aceite esencial de Lavanda<sup>2</sup>. También se puede encontrar en otros aceites importantes como el de flores de jazmín, ylang-ylang, salvia silvestre, azahar, entre otros<sup>1</sup>. Se encuentra en la naturaleza en sus dos formas ópticas. Es miscible en ácido acético, etanol, dietil éter, aceites minerales, aceites animales y vegetales, pero ligeramente soluble en agua. Algunas propiedades físico-químicas del (AL) se listan en la tabla 1.

**Tabla1.** Propiedades físicas del acetato de linalilo

Propiedad	Valor
Punto de ebullición a 760 mmHg	220 °C
Gravedad específica a 25 °C	0.898 – 0.904
Solubilidad en agua (a T ambiente)	30 mg/L
Solubilidad en 70% alcohol, V/V	1 : 4
Punto de inflamación (TCC)	84 - 85 °C
Índice de refracción a 20 °C	1.4490 - 1.452
Presión de vapor a 20 °C	0.61 Pa
Densidad relativa de vapor (aire=1)	6.8

Fuente: Millennium Chemicals Inc.

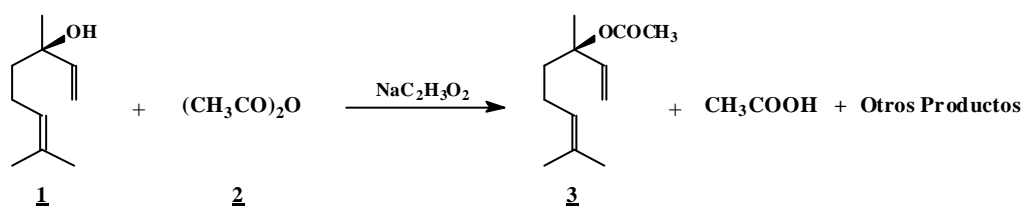
### 1.1.2. Métodos de obtención

Se han realizado varios trabajos de carácter sintético con el fin de establecer el proceso más adecuado para la producción del acetato de linalilo. Una inspección cuidadosa de la literatura revela un modesto número de metodologías frecuentemente utilizadas.

? **Síntesis a partir de anhídrido acético.** El proceso más conocido para la producción del AL es la reacción de anhídrido acético con linalol. Generalmente, el anhídrido acético reacciona más rápidamente con los alcoholes que el ácido acético

bajo las mismas condiciones, por tal razón ha sido considerado un excelente agente para la esterificación de alcoholes pesados. Comúnmente, las reacciones con anhídrido acético son aceleradas por reactivos fuertes como el ácido sulfúrico, cloruro de cinc, cloruro férrico, etc., sin embargo estos catalizadores fuertes pueden causar la isomerización y deshidratación de un alcohol terciario como el linalol<sup>15</sup>. También se han usado bases y ciertas sales que han presentado un efecto catalítico intenso.

En la preparación del AL **3** se partió de la reacción del linalol **1** con anhídrido acético **2** en presencia de acetato de sodio<sup>2</sup>, haciendo reaccionar la mezcla a una temperatura de 100-110°C por varias horas. En la mezcla reaccionante se forman cantidades equimolares de ácido acético, el cual afecta el equilibrio durante la esterificación y por tanto debe ser constantemente retirado de la mezcla, incrementando los costos de operación. La reacción se representa en el esquema 1.

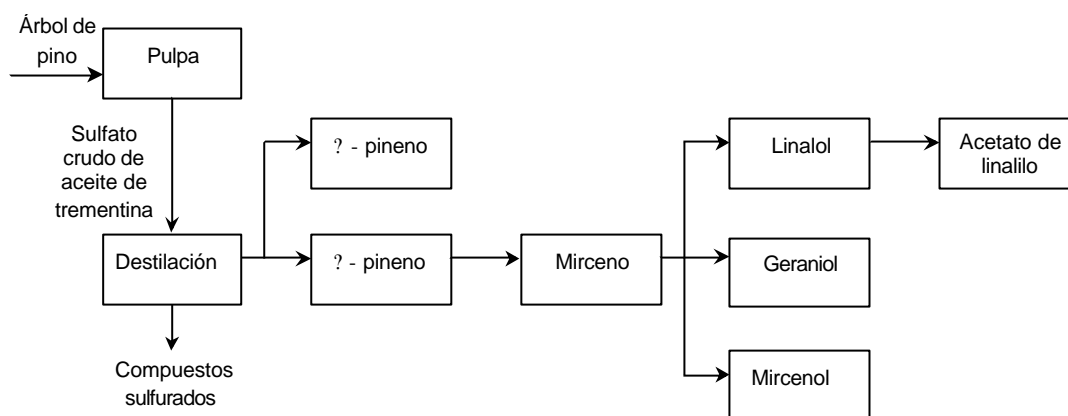


**Esquema 1. Síntesis del acetato de linalilo a partir de anhídrido acético**

Sin embargo, la síntesis del acetato de linalilo mediante la esterificación con anhídrido acético no ha sido la más conveniente debido a la formación de otros productos, propiciados por el consumo del ácido acético formado y al hecho de que se forman cantidades significativas de acetato de geranilo y nerilo mediante rearrreglo intramolecular del linalol. Estas mezclas son tediosas de separar, puesto que sus puntos de ebullición son relativamente cercanos el uno del otro<sup>a</sup>. En la sección 2.2 se describe más detalladamente los inconvenientes en la esterificación del linalol.

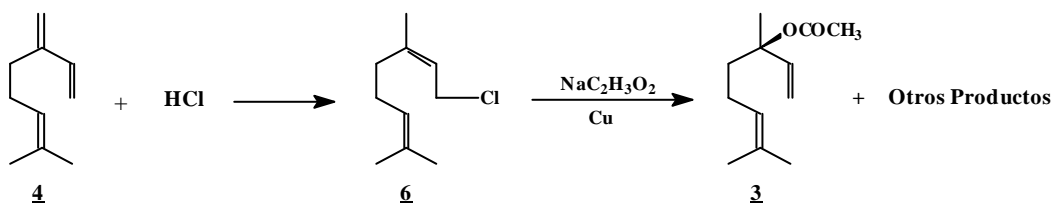
<sup>a</sup> ApSimon, John. The Total Síntesis of Natural Products. Vol 2. John Wiley & Sons, Inc New York, 1973. p. 22

? **Síntesis a partir de Mirceno.** En la actualidad, los grandes productores de aromas químicos en el mundo utilizan el aceite de trementina para sintetizar una gama de productos, entre los cuales se encuentra el mirceno. Este hidrocarburo insaturado tratado cuidadosamente sirve como intermediario en la producción de AL, esquema 2.



**Esquema 2. Ruta industrial para la producción de AL**

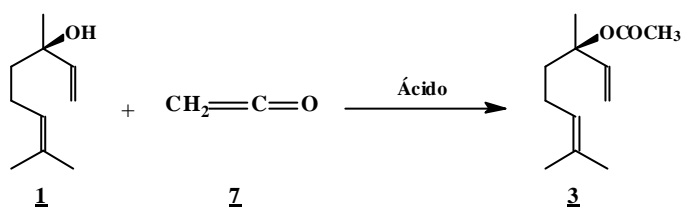
La obtención del AL a partir de mirceno (**4**) había sido estudiado años atrás. En 1963, Webb *et al.*<sup>3</sup> observó que al tratar mirceno con ácido clorhídrico se formaba una mezcla de cloruros primarios: los cloruros de geranilo (**6**) y nerilo. Esta mezcla de cloruros la hizo reaccionar con acetato de sodio en presencia de cobre para obtener el acetato de linalilo,<sup>4,5</sup> esquema 3.



**Esquema 3. Síntesis del acetato de linalilo a partir de mirceno**

Después de fraccionada la mezcla se obtuvo un 3-5% de hidrocarburos terpénicos, 8-10% de cloruro de ?-terpinilo, 75-80% de acetato de linalilo y un 8-10% de una mezcla de acetatos de geranilo y nerilo.

? **Síntesis a partir de cetena.** En los últimos años ha crecido el interés en la producción de acetatos a partir de cetena. Esta reacción resulta ser muy atractiva puesto que la cetena es un poderoso agente acetilante que se une directamente con alcoholes y no propicia la formación de productos secundarios. Este compuesto resulta ser un excelente agente esterificante de algunos alcoholes; sin embargo, en ausencia de catalizadores, la reacción puede llegar a ser muy lenta, especialmente con los alcoholes terciarios<sup>6,7</sup>. Nayler<sup>8</sup> reportó la preparación del acetato de linalilo mediante tratamiento de linalol con cetena (**7**) en presencia de ácido *p*-toluensulfónico, obteniéndose un rendimiento del 86% de acetato de linalilo. Kogami *et al*<sup>9</sup>, también utilizaron catalizadores ácidos para la preparación de acetato de linalilo puro a partir de cetena.



**Esquema 4. Síntesis del acetato de linalilo a partir de cetena**

De las diferentes metodologías desarrolladas para la preparación del acetato de linalilo, la síntesis a partir de cetena es quizás la más conveniente porque es una reacción más selectiva y por consiguiente la formación de productos indeseables se ve reducida. En la sección 2.3.2 se ampliará en detalle este procedimiento. Sin embargo, los catalizadores ácidos o básicos usados hasta ahora en las reacciones con cetena no han sido satisfactorios. Aunque aumentaron la velocidad de reacción se obtuvieron pobres rendimientos del producto ester.

### 1.1.3. Hidrólisis en medio acuoso

El acetato de linalilo se hidroliza a su correspondiente alcohol y ácido acético. En medio ácido (pH = 1.8), el acetato de linalilo rápidamente se hidroliza ( $t_{1/2} < 2.5$  min)

para producir linalol<sup>4</sup>. En un estudio de hidrólisis se encontró que el acetato de linalilo desaparece del medio de prueba a 50°C en 2.4 horas a un pH de 4, 7 y 9 ( $t_{1/2} < 24$  horas)<sup>10</sup>. A un pH de 3, el acetato de linalilo se hidrolizó rápidamente, produciendo linalol,  $\gamma$ -terpineol y geraniol (51, 22 y 8%, respectivamente después de 24 horas). El tiempo de vida media del acetato de linalilo a este bajo pH es de 7 horas aproximadamente<sup>10</sup>. La hidrólisis de ésteres también puede ser catalizada por iones metálicos, por enzimas y por nucleófilos<sup>b</sup>.

#### 1.1.4. Usos

Anualmente son producidas 1000 - 6000 toneladas de acetato de linalilo. En el año 2000 la demanda en el mercado fue de 6500 toneladas. Dentro de los Estados Unidos la cantidad producida, importada y exportada es de 49 toneladas/año<sup>10</sup>. El acetato de linalilo es un valioso intermediario generalmente usado como ingrediente de fragancias y saborizantes. Su campo de aplicación puede variar según el grado de pureza. Así, acetato de linalilo de alta calidad (pureza >99% en peso) es ampliamente usado en perfumería y cosmética por su agradable aroma a bergamota fresca y lavanda. Un producto de menor calidad (pureza <99.0% en peso) puede ser utilizado como modificador en perfumería, donde le confiere un fresco aroma floral a las composiciones con un ligero olor a frutas<sup>c</sup>. El acetato de linalilo con menos del 97% en peso de pureza es un poco más terroso, concentrado y duradero; tiene gran aplicación como modificador de fragancias para jabones, detergentes, ambientadores y productos de limpieza<sup>1, 10</sup>.

De igual forma, el acetato de linalilo es un aditivo alimenticio. Su sabor a frutas es muy similar a la manzana y la pera. Algunos comestibles contienen entre 1.9 (en bebidas no alcohólicas) y 13 ppm (gomas masticables) de acetato de linalilo. También es un aditivo en pinturas de aceite (oleos), de extractos, pesticidas no-

---

<sup>b</sup> Bender, Chem. Rev. 60, 53-113 (1960)

<sup>c</sup> Product Data Sheet By Millennium Chemicals Inc. 2003.

agrícolas y preservativos, además se ha empleado para el tratamiento de superficies y para la reconstitución de algunos aceites naturales o fabricación de aceites esenciales sintéticos entre otras aplicaciones<sup>10</sup>.

## 1.2. INCONVENIENTES EN LA ESTERIFICACIÓN DEL LINALOL

El linalol es un alcohol terpénico<sup>1</sup> terciario insaturado que se encuentra en importantes aceites esenciales como el de lavanda, boronia y menta entre otros. Es un compuesto frecuentemente utilizado en la producción de fragancias florales, además es un intermediario en la producción de la vitamina A y E<sup>4</sup>. Por ser un compuesto terpénico, el linalol se caracteriza por su inestabilidad química. Fácilmente se oxida, se reduce y se polimeriza. Sufre transposiciones intramoleculares y desplazamiento de los enlaces olefínicos<sup>1,2</sup>. Presenta actividad óptica debido a la presencia de un átomo de carbono asimétrico (\*) en su estructura<sup>2</sup> (Figura 2). El doble enlace cerca del carbono terminal es otra fuente de isomerismo.

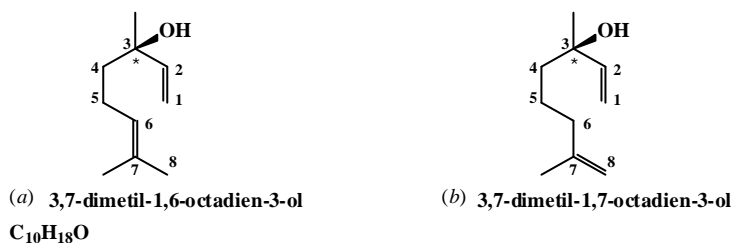
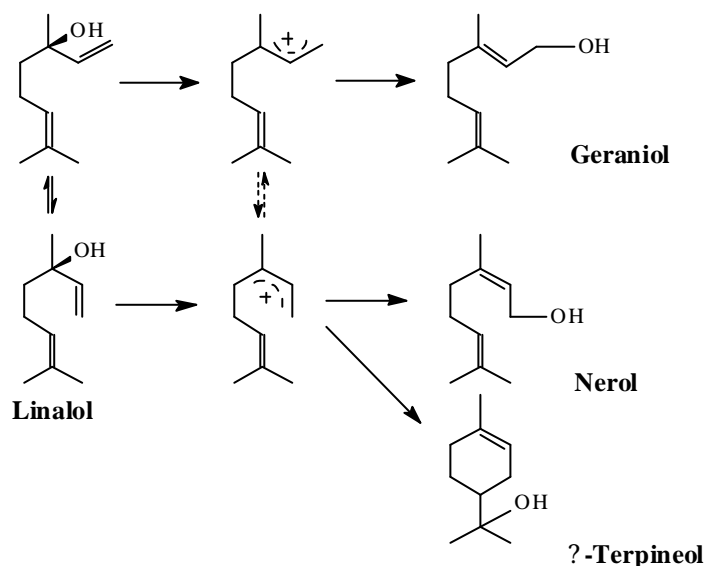


Figura 2. Formas alotrópicas del linalol

La reacción más importante del linalol es su conversión en ester principalmente su acetato. Desde finales del siglo XIX, cuando fue reportado el linalol por primera vez, los investigadores han realizado innumerables estudios sobre este alcohol. Fue en 1895, cuando Tiemann y Semmler, concluyeron que el linalol fácilmente se isomeriza a geraniol bajo la influencia de ácidos<sup>2</sup>.

En general, cuando el linalol es tratado con ácidos o reactivos fuertes, fácilmente se *isomeriza* a los alcoholes primarios geraniol y nerol. Como isómero del linalol, el geraniol se diferencia por su inactividad óptica y un mayor punto de ebullición. El nerol junto a su isómero geraniol son conocidos como formas geométricas<sup>1</sup>. Así mismo, en la esterificación del linalol, una porción del producto contiene ésteres de geraniol y nerol. Generalmente, se utiliza anhídrido acético en esta reacción para obtener estos ésteres. La mezcla resultante también contiene alcoholes terciarios (linalol y  $\gamma$ -terpineol) y sus respectivos ésteres<sup>2</sup>.

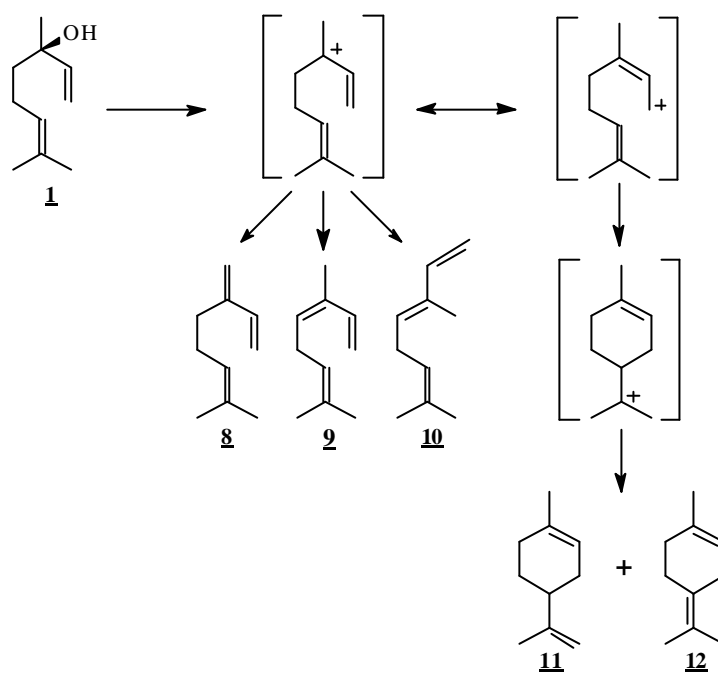
Lo anterior deja en evidencia la facilidad del linalol para formar derivados *cíclicos* como el  $\gamma$ -terpineol bajo la influencia de ácidos<sup>11</sup>. Por ejemplo, la esterificación de linalol con ácido sulfúrico diluido y ácido fórmico a elevada temperatura procedió a la formación de  $\gamma$ -terpineol en su forma dextrorrotatoria<sup>2</sup>. Lo esperado sería obtener un  $\gamma$ -terpineol ópticamente inactivo de esta reacción. Sin embargo, el  $\gamma$ -terpineol formado es ópticamente activo y de signo contrario al linalol usado. En el esquema 5 se ilustra de forma simplificada estas dos transformaciones intramoleculares del linalol.



Esquema 5. Rearreglo del linalol

De forma similar, el linalol se *deshidrata* al ponerse en contacto con ácido sulfúrico concentrado a elevadas temperaturas promoviendo la formación de una gama de hidrocarburos terpénicos. Mitzner *et al*<sup>12</sup> reportó la deshidratación en condiciones de catálisis ácida del linalol (**1**) posiblemente mediante el mecanismo mostrado en el esquema 6. Como productos de la reacción se obtuvieron los hidrocarburos mirceno (**8**) (32%), cis-ocimeno (**9**) (13.7%), trans-ocimeno (**10**) (25.5%), dipenteno (**11**) (23.3%) y terpinoleno (**12**) (5%).

Según lo expuesto, es muy difícil que el acetato de linalilo pueda obtenerse en forma pura por los métodos convencionales de esterificación debido a las diferentes reacciones promovidas por el linalol.



Esquema 6. Deshidratación del linalol

### 1.3. REACCIÓN DE CETENAS CON ALCOHOLES

#### 1.3.1. Generalidades

Las cetenas son compuestos que se describen por la fórmula general  $R_1R_2C=C=O$ . Generalmente son compuestos inestables y no pueden ser transportadas por grandes trayectos o almacenarse por largos períodos de tiempo<sup>13</sup>. Normalmente son consumidas *in situ*. La mayoría de las aplicaciones industriales de la cetena involucran un proceso de dos pasos en el cual el paso inicial es la producción de cetena y el segundo es la derivación de cetena a productos industriales más útiles y estables.

#### 1.3.2. Adición nucleofílica de alcoholes

La cetena es susceptible al ataque nucleofílico debido a la alta carga positiva sobre el  $\alpha$ -carbono, siendo ésta la reacción característica de las cetenas. La cetena monomérica  $H_2C=C=O$  reacciona con compuestos que contienen átomos de hidrógeno activos, tal como alcoholes, tioles, fenoles, ácidos carboxílicos y aminas, de tal forma que al reaccionar con cetena se forma el correspondiente derivado del ácido carboxílico<sup>13</sup>. En la reacción de cetenas con estos reactivos, el ataque nucleofílico sobre el  $\alpha$ -carbono generalmente va acompañado por la transferencia de un protón al  $\alpha$ -carbono<sup>d</sup>. La mayoría de estas adiciones no son de importancia práctica, pues existen mejores formas para obtener tales compuestos. Sin embargo, se pueden destacar notablemente la fabricación de anhídrido acético a partir de la reacción de cetena con ácido acético y la preparación de algunos ésteres de importancia comercial.

Los alcoholes reaccionan con cetena para producir ésteres. Un método alternativo en la producción de acetatos que en particular es muy significativo con respecto a los

---

<sup>d</sup> Nguyen, M. T.; Hegarty, A. F. J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, p. 1552-1557.



hidroxilo con cetena. Cantidades apropiadas de estos catalizadores se encuentran en el rango de 0.2–1.0% <sup>7</sup>. Por lo general, las reacciones de esterificación con catalizadores se suelen verificar a temperaturas próximas a los 100 °C. En ausencia de catalizadores, se acostumbra trabajar a temperaturas cercanas a los 250 °C, a fin de conseguir una velocidad de reacción razonable<sup>e</sup>.

Morey<sup>16</sup> encontró que el ácido sulfúrico actuaba como un excelente catalizador para la reacción entre cetena y alcoholes. Más tarde, Quadbeck<sup>17</sup> publicó el uso de ácido sulfúrico como catalizador para la esterificación de alcoholes polihidroxílicos y glicerol con cetena. Sin embargo, Schulz y Matthias<sup>18</sup> evidenciaron que la preparación de ésteres mediante reacción de alcoholes con cetena en presencia de ácido sulfúrico no reportaba buenos rendimientos debido a la formación de productos secundarios resinosos. Cohen y Khramov<sup>19</sup> encontraron que podían obtenerse ésteres con altos rendimientos por reacción de cetena y alcohol en una serie de reactores utilizando ácido sulfúrico como catalizador y un solvente. Schulz y Matthias<sup>18</sup> también reportaron que los sulfuros metálicos son buenos catalizadores para obtener ésteres de ácido acético mediante reacción de cetenas con alcoholes.

? **Sales de cinc de ácidos carboxílicos.** En varios casos, las sales de cinc de ácidos carboxílicos, como el acetato de cinc, han mostrado tener gran efectividad catalítica en las reacciones con cetena. McCain *et al*<sup>19</sup> reportaron la reacción de cetena con aldehidos en presencia de sales de cinc de ácidos carboxílicos para producir poliésteres sin la intermediación de  $\gamma$ -lactonas. Aunque no es claro el mecanismo para la conversión directa de cetena y aldehidos en presencia de estos catalizadores, McCain sostiene que el acetato de cinc probablemente no actúa como ácido de Lewis en la reacción. Igualmente propone una posibilidad mecanística para esta reacción que involucra la inserción de cetena dentro del catalizador de cinc para formar un compuesto alquílico de cinc. El alquilo de cinc se uniría a la molécula de

---

<sup>e</sup> McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology. McGraw-Hill, Inc. New York, 1960. Vol. 5, p. 75.

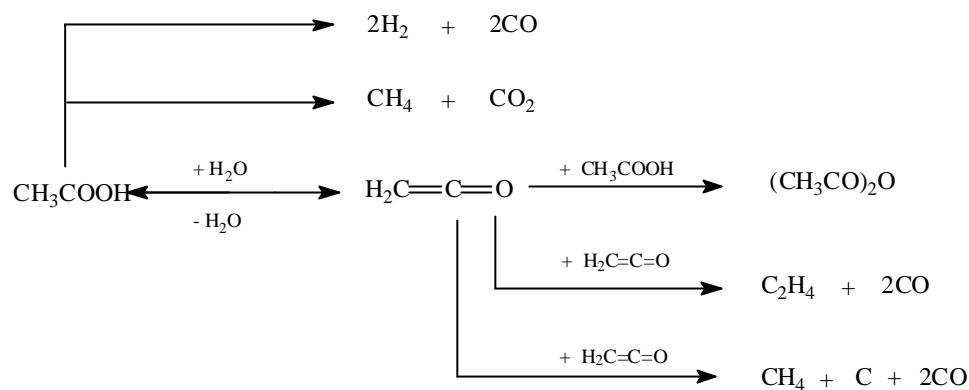
aldehído, como en la reacción de Reformasky, para formar un alcóxido de cinc. La inserción de cetena dentro del alcóxido podría re-formar el alquilo de cinc, el cual podría continuar la polimerización.

#### **1.3.4. Obtención de cetena**

En general las cetenas pueden ser producidas por pirólisis de compuestos con el grupo funcional  $\text{CH-C=O}$  el cual está presente en ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres, cetonas, etc. Sin embargo algunos de estos métodos en la práctica industrial se ven limitados. Martínez<sup>14</sup> reporta una excelente revisión de los métodos disponibles para la producción de cetenas.

Industrialmente la cetena puede prepararse por pirólisis del ácido acético. En este proceso, el ácido acético es evaporado y luego es pasado continuamente a través de un reactor multi-espiral radiante a presión reducida a 740-760°C. El trietil fosfato es inyectado dentro del vapor de ácido acético. Luego se adiciona el amoníaco a la corriente de gas saliente del horno para neutralizar el ácido fosfórico formado a partir del trietil fosfato y además para prevenir la recombinación de cetena y agua<sup>13</sup>. Las reacciones ocurridas disponibles para el ácido acético en la pirólisis se muestran en el esquema 8.

La corriente obtenida del reactor contiene cetena, agua, ácido acético, anhídrido acético y 7% vol. de otros gases (principalmente monóxido de carbono, dióxido de carbono, etileno y metano). Finalmente, la mezcla de gas es enfriada para condensar y remover el agua, el ácido que no reaccionó y el anhídrido acético. La corriente gaseosa de cetena es inmediatamente tratada con ácido acético para formar anhídrido acético o se dimeriza a dicetena.



**Esquema 8. Red de reacciones disponibles para el ácido acético.**

En 2002, Martínez<sup>14</sup> desarrolló una nueva metodología para la síntesis catalítica de cetena a partir de la deshidratación de ácidos carboxílicos sobre sílica. Este método ha sido seleccionado para la producción de cetena en el presente trabajo. El ácido carboxílico empleado es el ácido acético.

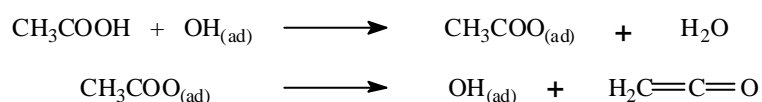
En este procedimiento, Martínez propone el uso de un catalizador monolítico para la producción de cetena. Los catalizadores monolíticos han sido usados en muchas aplicaciones tomando ventaja de sus características de transferencia de masa y calor. La esencia de los monolitos es la presencia de capas límites muy delgadas en las cuales la resistencia a la difusión interna es pequeña. Esta característica crea una oportunidad para controlar la selectividad de muchas reacciones complejas mediante la manipulación del tiempo de contacto<sup>f</sup>. Comparados con los catalizadores en polvo, la porosidad interconectada de los monolitos permite altas velocidades de flujo a más bajas caídas de presión. Para el caso de los monolitos cerámicos espumosos, la distribución del alimento es óptima y las condiciones de flujo son prácticamente las mismas a través del monolito debido a la aleatoriedad de los pasajes individuales.

<sup>f</sup>HICKMAN, D. A.; SCHMIDT, L. D. *En* J. Catal. **1992**, *136*, p. 300.

Esto reduce la posibilidad de aparición de sitios calientes resultantes de la mala distribución característica de un lecho de catalizador en polvo al azar<sup>14</sup>.

Sin embargo, los monolitos convencionales se caracterizan por la baja área superficial y la ausencia de grupos hidroxilo, los cuales sirven como sitios activos para la disociación de ácidos carboxílicos sobre la superficie de sílica<sup>14</sup>. Una patente<sup>20</sup> publicada revela un procedimiento experimental para depositar sílica hidratada sobre un monolito de sílica ordinario por hidratación de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) con solución de ácido clorhídrico. El objetivo de este procedimiento es proveer la concentración de hidroxilos superficiales necesaria para maximizar la producción de cetena.

La deshidratación del ácido acético para producir cetena involucra la reacción inicial del ácido con los hidroxilos presentes en la superficie del monolito de sílica a una temperatura de 700 K para formar carboxilatos superficiales y agua, seguido por la subsecuente descomposición de estos carboxilatos para producir la correspondiente cetena y para regenerar los grupos hidroxilo<sup>g</sup>, ver esquema 9.



**Esquema 9. Reacción de ácido acético con hidroxilos superficiales**

Las cetenas fácilmente se combinan con los ácidos carboxílicos no consumidos para formar anhídridos ó con el agua producida regenerar el ácido carboxílico. A altas temperaturas las cetenas se pueden descomponer a través de reacciones homogéneas para formar hidrocarburos más estables, monóxido de carbono y coque<sup>14</sup>. Las reacciones se muestran en el esquema 8.

<sup>g</sup> LIBBY, M. C.; WATSON, P. C.; BARTEAU, M. A. *En* Ind. Eng. Chem. Res. **1994**, 33 (12), p. 2904-2912

#### **1.4. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN**

El diseño de nuevas rutas sintéticas o la modificación de las ya existentes, para la obtención de ésteres como el acetato de linalilo, refleja claramente un interés sintético por este tipo de compuestos de relevante importancia en la industria de fragancias.

De esta forma abordamos la síntesis del acetato de linalilo, tomando como punto de partida la reacción de cetena con linalol en presencia de acetato de cinc, teniendo como precedente la excelente actividad catalítica de este compuesto en otras reacciones con cetena. Para cumplir con esta tarea, se pretende producir la cetena en condiciones de estado estable mediante la deshidratación catalítica de ácido acético sobre el monolito de sílica funcionalizado según la metodología propuesta en una investigación patente recientemente desarrollada<sup>20</sup>.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación se muestran las diferentes etapas utilizadas para el estudio de la síntesis del acetato de linalilo a partir de la reacción del linalol con cetena obtenida por síntesis catalítica, tal como se observa en el esquema 3.

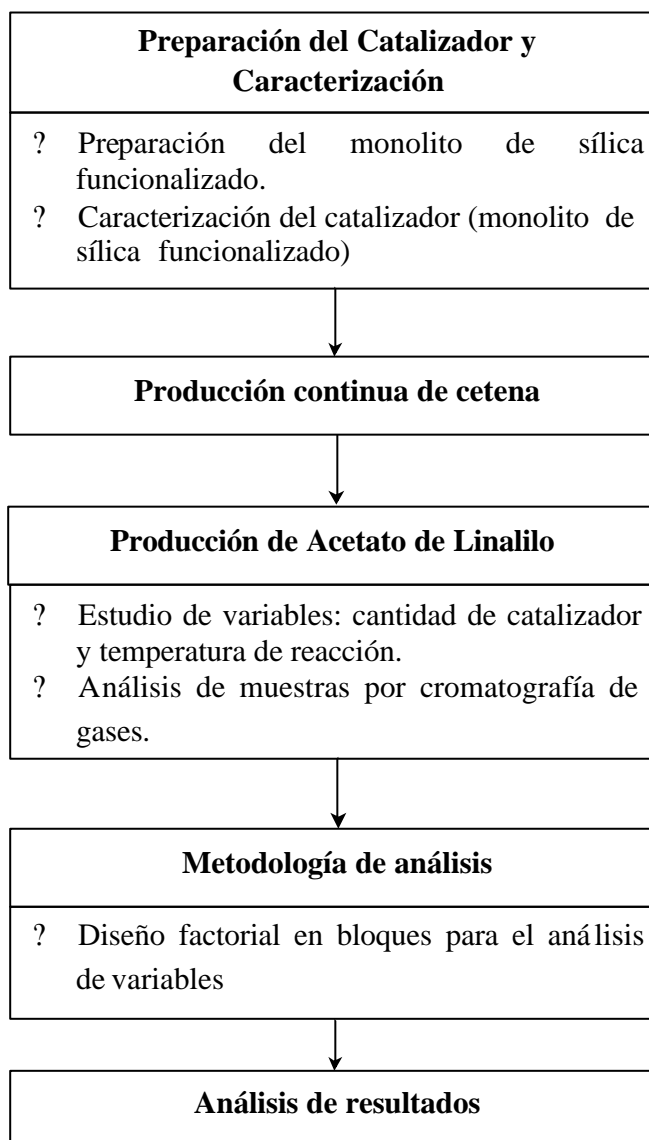


Figura 3. Representación esquemática de la metodología del proyecto

## **2.1. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR Y CARACTERIZACIÓN**

### **2.1.1. Preparación del monolito de sílica funcionalizado**

El soporte del catalizador es un monolito de sílica reticulado de baja área superficial (Vesuvius Hi-Tech Ceramics, Inc.) con un diámetro de 20 mm x 10 mm de alto y aproximadamente con 45 poros por pulgada lineal. Para incrementar la actividad superficial, se depositó hidratada sobre el monolito de sílica mediante la descomposición ácida del ortosilicato de tetraetilo (TEOS) como lo indica el siguiente procedimiento patentado<sup>20</sup> :

- ? Llevar a ebullición el monolito crudo en un balón aforado con agua desionizada durante 8 horas.
- ? Secar el monolito en un horno a 393 K por 2 horas.
- ? Depositar 6 ml de TEOS (Aldrich, 99.999%) a temperatura ambiente en un vaso de vidrio de 40 ml y mezclar con una barra magnética recubierta en teflón. Luego adicionar 10 ml de una solución (2:1) de HCl (Aldrich, 37%, ACS reactant) en agua manteniendo el mezclado. Cuando la solución empiece a gelificar, introducir el monolito en la solución y suspender el mezclado. Dejar el monolito en el vaso por 2 horas.
- ? Poner el monolito en un horno a 403 K por 15 horas.
- ? Antes del experimento, adecuar el monolito en el reactor de cuarzo y calentar con una corriente de nitrógeno ( 300 sccm ) a 673 K por lo menos durante 1 hora.

### **2.1.2. Caracterización del catalizador**

El área superficial del monolito corriente y del monolito de sílica funcionalizado fue determinada por el método BET (Micromeritics 2010 ASAP). El análisis arrojó un área superficial de menos de 2 m<sup>2</sup>/g para el monolito corriente, mientras que el monolito de sílica funcionalizado incrementó su área superficial a 50 m<sup>2</sup>/g.

## **2.2. PRODUCCIÓN DE CETENA**

### **2.2.1. Características del reactor**

El reactor es un tubo de cuarzo con una longitud de 48 cm y diámetro interno de 22 mm. El monolito de sílica funcionalizado fue puesto dentro del reactor utilizando una pequeña cantidad de lana de cuarzo entre el monolito y el tubo de cuarzo para sujetarlo. En los extremos del tubo se adaptaron dos conectores MDC Kwik-Flange para permitir el acople del tubo de cuarzo con el tubing de ¼" en acero inoxidable. El reactor se colocó en un horno cilíndrico (longitud de la zona de calentamiento = 40 cm) donde el control de temperatura fue realizado por un controlador PID (Autonics TZ4ST). El monolito de sílica fue colocado a 12 cm del extremo de la salida del reactor. Se instaló una termocupla tipo k para medir la temperatura en la cara del monolito expuesta a la salida del reactor. Todas las líneas que llevaban reactivos y productos fueron construidas de acero inoxidable 316 y fueron calentadas mediante una resistencia eléctrica para evitar la condensación del ácido acético y el agua. El esquema del equipo se ilustra en la figura 4.

Se utilizó nitrógeno como gas de arrastre. El flujo de nitrógeno con presión de 50 psi fue controlado por medio de un controlador de masa (Brooks, 5850E). El nitrógeno pasa a través de una válvula entrecruzada de 4 pasos hacia un burbujeador de vidrio que contiene ácido acético (Fisher). La válvula de 4 pasos permite desviar el gas en dos direcciones diferentes. En una posición de la válvula, el nitrógeno es desviado para purgar el reactor mientras el burbujeador queda aislado. En la otra posición, el flujo de nitrógeno entra al burbujeador y al mismo tiempo el flujo de nitrógeno saturado con ácido acético se dirige hacia el reactor. La temperatura en el burbujeador fue controlada mediante un controlador PID (Autonics TZ4ST). Durante la experimentación se fijó una temperatura de 306 K en el burbujeador.

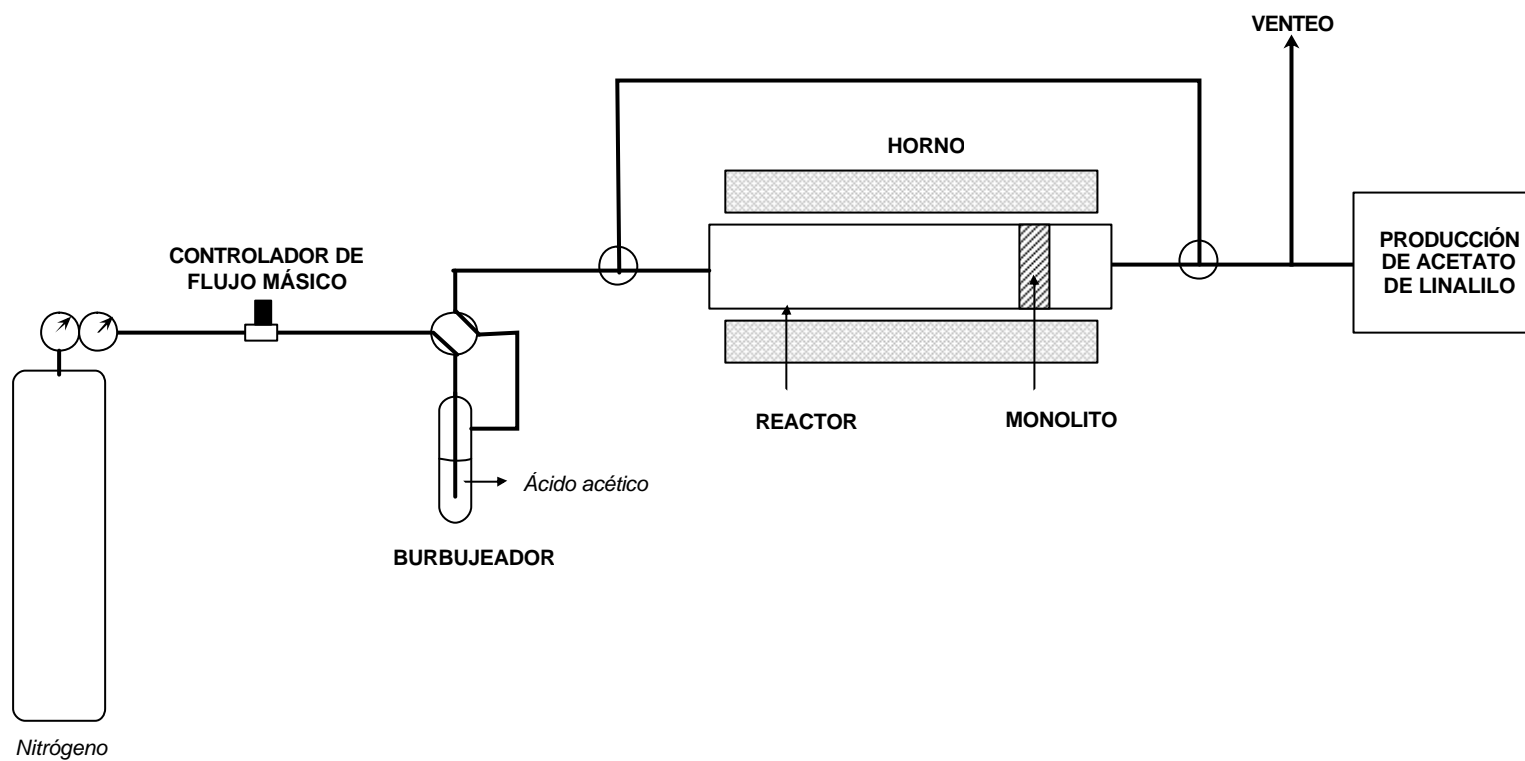


Figura 4. Esquema del sistema de producción de cetena.

### **2.2.2. Producción en estado estable**

La experimentación en estado estable fue desarrollada en tres pasos consecutivos. Primero, se inicia el calentamiento del horno y el burbujeador. Se realizó el calentamiento escalonado empezando en 322 K hasta llegar a la temperatura de reacción de 600 K para el reactor y desde 298 K hasta 306 K para el burbujeador. Luego se inició el calentamiento de las tuberías que conducen el reactivo y los productos, utilizando las resistencias eléctricas posicionadas en 50 V que les garantizaron una temperatura de 393 K. La corriente de nitrógeno ingresa al sistema de reacción a una presión de 50 psi y un flujo de 300 sccm; inicialmente se evita pasar el nitrógeno por el burbujeador y por el reactor, mediante una corriente de derivación existente en el sistema y una válvula de 4 vías (Swagelok ¼"); esto permite limpiar las tuberías y líneas del sistema. Posteriormente el nitrógeno se hace pasar a través del burbujeador mientras se pasa por la corriente de derivación del reactor; esto permite saturar las líneas con el ácido acético y permite también determinar la concentración del reactivo en la corriente de alimentación. Para el ácido acético la fase vapor fue saturada con el ácido aproximadamente en 15 minutos. Finalmente el flujo de nitrógeno pasa a través del burbujeador y luego al reactor, para llevar a cabo la reacción. El estado estable para la producción de cetena se alcanza 10 minutos después. Para el control del flujo de cetena producida se utilizó una válvula de tres vías (Hooke de ¼") la cual en la primera posición envía el flujo de cetena a una trampa de gas hasta que el sistema alcance el estado estable. La segunda posición de la válvula envía la corriente de cetena a la sección de esterificación.

### **2.2.3. Determinación de la cantidad de cetena**

Para determinar la cantidad aproximada de cetena producida se decidió realizar un tratamiento preliminar. Se acopló en la sección de esterificación un vaso de reacción con 50 ml de metanol. Se burbujeó la cetena dentro del metanol para producir acetato de metilo. La mezcla fue analizada por cromatografía de gases (CG) para determinar

la cantidad de acetato producido. La relación de la cetena con el acetato de metilo es de 1:1; por lo tanto por una mol de cetena se produce una mol de acetato de metilo.

#### **2.2.4. Regeneración del catalizador**

Después de 20 horas de experimentación, el monolito de funcionalizado adquiere una apariencia oscura debido a la deposición de coque. Mediante calentamiento del monolito en una corriente de aire a 700 K durante 8 horas puede removerse completamente el carbono. De esta forma, el catalizador regenerado recupera su actividad inicial<sup>14</sup>.

### **2.3. PRODUCCIÓN DE ACETATO DE LINALILO**

#### **2.3.1. Montaje experimental**

Para llevar a cabo la reacción de cetena con linalol se requiere un montaje experimental constituido por dos secciones:

1. Producción continua de cetena
2. Sección de esterificación

La sección de producción continua de cetena provee el flujo continuo de cetena requerido para la producción de acetato de linalilo en la sección de esterificación. Este procedimiento ya ha sido descrito en la sección 3.2.2. La sección de esterificación esta constituida por un reactor (fase líquida y burbujeo de gas) y un tren de condensación, ver figura 5. El reactor es un vaso de vidrio de 40 ml provisto de una cabeza con 4 cuellos o entradas. Por el cuello central se insertó un tubo de vidrio de ¼” para permitir la entrada del flujo de cetena. Se utilizó una unión ultratorr (Swagelok) para hacer el acople entre el tubo de vidrio y la tubería de acero inoxidable procedente de la sección de producción de cetena. El tubo de vidrio se sujetó al cuello con un adaptador ubicándolo a 1.5 cm de la base del reactor. En otra

entrada se instaló un refrigerante para favorecer el retorno de líquido condensable al reactor. Mediante un adaptador en la parte superior del condensador se adecuó una trampa de dióxido de carbono sólido (a  $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) para recolectar compuestos ligeros. Se adaptó una termocupla tipo K en otra entrada para medir la temperatura en el sistema reaccionante. Para tomar muestras de la mezcla se colocó un adaptador de vidrio por la otra entrada. El contenido del reactor fue agitado con una barra magnética recubierta en teflón. Se utilizó una plancha de calentamiento y de agitación modelo RCT-Basic S1\*03.011429\*. El control de la temperatura en el reactor fue realizado por un controlador on/off (Ohmron E5CK). Todas las conexiones vidrio-vidrio fueron recubiertas con cinta de teflón para prevenir la contaminación de la mezcla.

Los gases que se producen en la zona de reacción se condensan utilizando el refrigerante en espiral (40 cm de longitud). El líquido de enfriamiento de este condensador es agua a una temperatura alrededor de los 277 K que está almacenada en un tanque de enfriamiento y es transportada al condensador a través de una bomba de inmersión (Little Giant Pump Company, Model NK-2, 115 VAC, 60 Hz, 1,7 A).

### **2.3.2. Descripción del experimento**

Para la producción de acetato de linalilo se estudió el efecto del catalizador acetato de zinc (Aldrich, 98%). Se cargó el reactor con una cantidad conocida de linalol (Aldrich, 97%), inmediatamente se adicionó el catalizador (aproximadamente 0.2-1.0% en peso basado en la cantidad de linalol); luego se procedió con la agitación y el calentamiento de la mezcla a una temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$ . Una vez cargada la fase líquida del reactor, se inició la producción de cetena de una manera estable como se describió en la sección 2.2.2. Después de que los reactivos alcanzaron la temperatura deseada, se permitió la entrada de cetena a la sección de esterificación. Durante la reacción se tomaron muestras de la mezcla con una jeringa por medio del adaptador de vidrio.

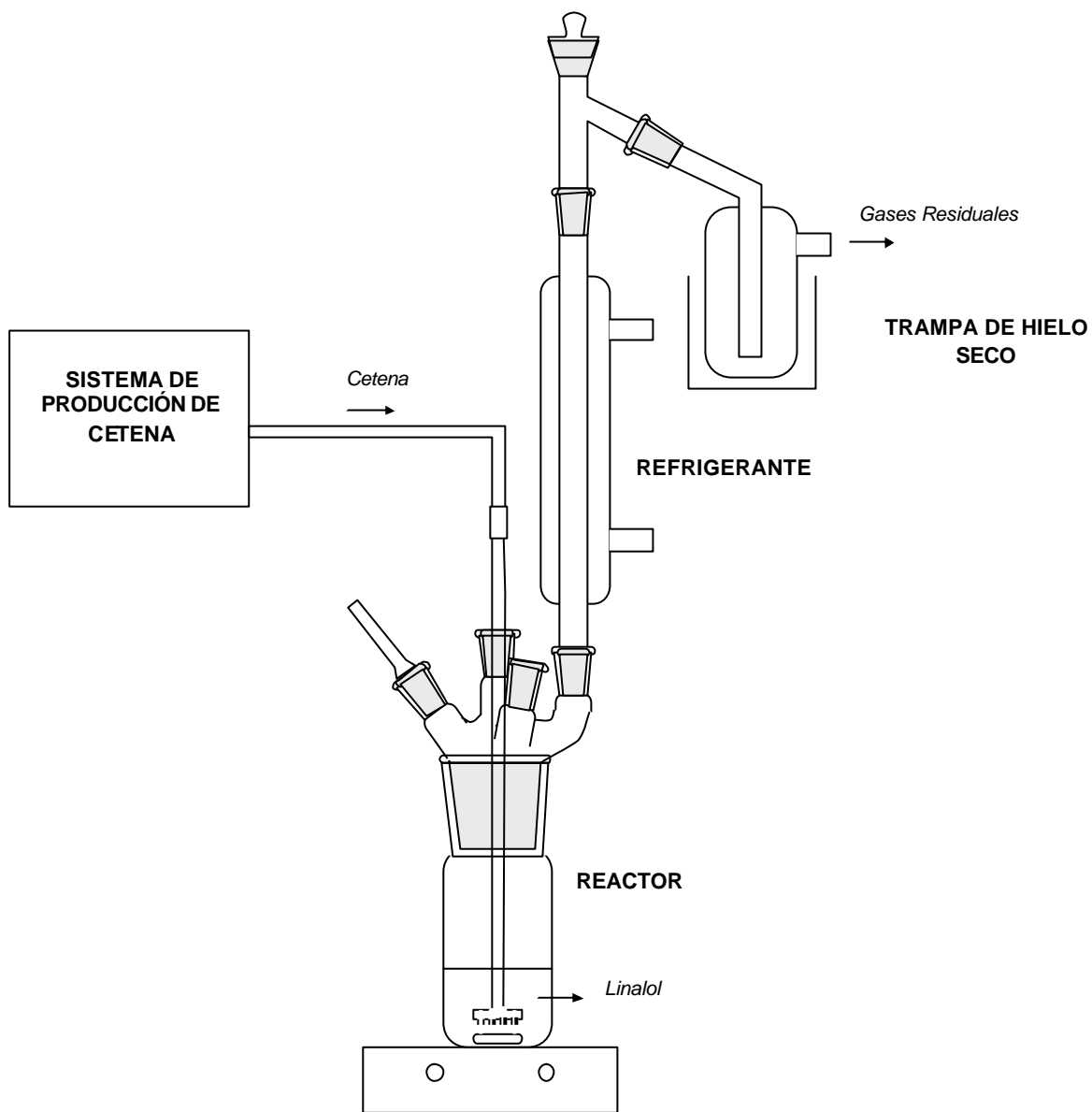
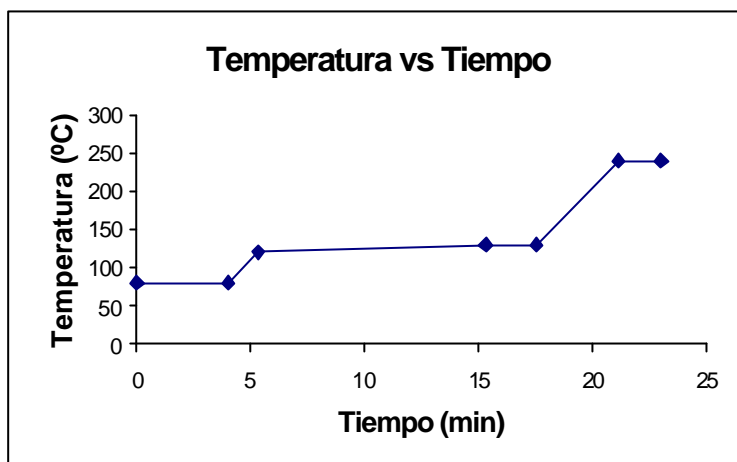


Figura 5. Montaje experimental de la sección de esterificación.

Al final del experimento, la válvula entrecruzada retorna a su posición dejando aislado el burbujeador. El nitrógeno pasa directamente por el reactor y la sección de esterificación por lo menos durante 5 minutos, deteniéndose la producción de cetena, luego se apagó la manta eléctrica. Finalmente, la mezcla del reactor y los productos dentro de la trampa fueron almacenados en recipientes de vidrio y fueron analizadas en un cromatógrafo de gases (Hewlett – Packard, HP 6890 Series II Plus (GC SYSTEM)). Las condiciones para la operación del cromatógrafo (rampa de calentamiento) son presentados en la figura 6 y las características del cromatógrafo se presentan en la tabla 2. Las mezclas para cromatografía de gases fueron preparadas adicionando 1  $\mu$ l de la muestra recogida, utilizando heptano (Merck, 98%, análisis) como solvente y aforando a 1ml. Para realizar el análisis cuantitativo se utilizó el porcentaje de área de los picos del compuesto que se obtienen del cromatograma. Este porcentaje de área es aproximadamente igual a un porcentaje en volumen de AL en la mezcla reaccionante. De esta forma se obtiene el volumen producido de AL. Para obtener la masa, se multiplicó este volumen por la densidad del compuesto.

### **2.3.3. Experiencias preliminares**

Con el fin de determinar el comportamiento del sistema de producción de cetena, se llevaron a cabo experiencias preliminares en la región de exploración. Para ello se utilizó el montaje previamente diseñado y se acopló al sistema de producción de cetena. Las tuberías que transportaron la cetena desde la salida del reactor hacia la sección de esterificación median 3.5 m aproximadamente. Una vez realizadas las experiencias se decidió acortar la distancia de las tuberías a 50 cm debido a los bajos resultados obtenidos en la producción de acetato de linalilo.



**Figura 6. Rampa de calentamiento**

**Tabla 2.** Características técnicas del cromatógrafo

	Especificaciones
EQUIPO	Hewlett – Packard, HP 6890 Series II Plus ( GC SYSTEM)
COLUMNA	DB-WAX (J? W Scientific), fase estacionaria: polietilenglicol Dimensiones: 30 m x 0,32 mm x 0,25? m Modo de flujo constante: 1.5 ml/min de gas de arrastre.
GASES	Gas de arrastre en columna: Helio Gases del detector: Nitrógeno (makeup), hidrógeno y aire Todos los gases son AGAFANO de alta pureza (99,995%)
INYECTOR	Tipo: Split/Splitless (inyección manual) Relación de Split: 80:1 Temperatura: 250°C
HORNO	Programación de temperatura, 50 °C por 4,5 minutos 50 °C (4,5 min.) hasta 250 °C a 15 °C/min 250°C (8 min.)
DETECTOR	FID , Temperatura: 250°C Flujo de gas nitrógeno (makeup): 40 ml/min Flujo de gas aire: 400 ml/min Flujo de gas hidrógeno : 40 ml/min

## 2.4. METODOLOGÍA DE ANÁLISIS

### 2.4.1. Diseño experimental

Se corrió un diseño factorial  $2^2$  en bloques<sup>21</sup> para explorar la región experimental y permitir detectar el mejor tratamiento. Se identificaron los factores de influencia y se seleccionaron los niveles en cada factor para determinar así la región de exploración. El diseño factorial  $2^2$  tiene solo dos factores, A y B, cada uno con dos niveles. Sea la temperatura el factor A, el nivel alto con 368 K y el nivel bajo con 353 K. La cantidad de catalizador constituye el factor B; con dos niveles de interés 0.2 y 0.6%. Los rangos se escogieron según lo propuesto en la literatura<sup>7</sup>.

La región de exploración se dividió en bloques con el fin de estudiar la interacción de éstos y su efecto en la producción de acetato de linalilo, ver figura 7. De manera que el bloque 1 está compuesto por los valores más bajos tanto de cantidad de catalizador como de temperatura y sus valores intermedios. El bloque 2 contiene los valores más altos del rango de trabajo. Además las corridas (C1-C7) se programaron en forma aleatoria. Los valores se presentan en las tablas 1 y 2.

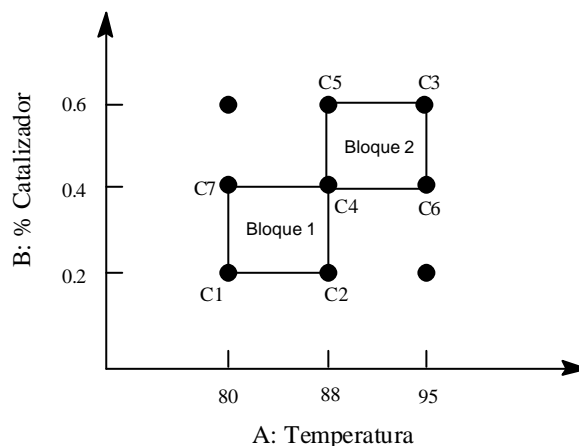


Figura 7. División de la región experimental en bloques

**Tabla 3.** Valores de Temperatura y cantidad de catalizador del bloque 1.

Corrida	FACTORES		A	B
	A: Temperatura	B: %Catalizador*		
1	80	0.2	-	-
2	88	0.2	+	-
3	80	0.4	-	+
4	88	0.4	+	+

**Tabla 4.** Valores de Temperatura y cantidad de catalizador del bloque 2.

Corrida	FACTORES		A	B
	A: Temperatura	B: %Catalizador*		
1	88	0.4	-	-
2	95	0.4	+	-
3	88	0.6	-	+
4	95	0.6	+	+

Para realizar la comparación de los resultados obtenidos en las corridas de laboratorio se utilizó como parámetro el rendimiento fraccional, que se calcula según la ecuación (1).

$$\text{Rendimiento fraccional} = \frac{\text{Masa de AL producido}}{\text{Masa de AL teórico}} \quad (1)$$

Los parámetros del rendimiento fraccional se determinaron con las ecuaciones (2) y (3). El porcentaje de área pertenece a los picos del compuesto mostrados en el cromatograma. La relación entre las moles de cetena y las moles de AL producidas es 1:1, por tanto las moles de cetena que entran al sistema son iguales a las moles teóricas de AL.  $V_{mtra}$  es el volumen recogido de la muestra.

$$\text{Masa de AL producido} = (\% \text{Área} * V_{mtra}) * \rho_{AL} \quad (2)$$

$$\text{Masa de AL teórico} = \text{moles de AL teóricas} * PM \quad (3)$$

#### **2.4.2. Cálculo de efectos**

En este diseño hay tres efectos de interés. Se calcularon los dos efectos principales (A y B) y el efecto de interacción (AB), ver metodología anexo 1. Luego se realizaron las gráficas respectivas para realizar el análisis de cada bloque y así determinar la mejor combinación dentro de la zona de experimentación.

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la experimentación de acuerdo con la metodología expuesta en el capítulo anterior para la síntesis del acetato de linalilo.

#### 3.1. EXPERIMENTOS INICIALES

Como tratamiento preliminar del trabajo se realizaron las corridas experimentales en la región de exploración con el objeto de determinar el comportamiento del sistema de producción de cetena. Encontrándose una gran deficiencia en la producción de la misma y por ende una deficiencia en la producción de AL. Las condiciones de reacción de cada bloque de exploración de esta experiencia inicial se pueden ver en las tabla 5 y 6. Los resultados obtenidos se listan en la tabla 7. Los cromatogramas se presentan en el anexo 2.

**Tabla 5.** Condiciones de reacción del primer bloque de las corridas iniciales

	C1	C2	C7	C4
Peso del catalizador (g)	0.0344	0.0344	0.0531	0.0603
Volumen de linalol (ml)	20	20	15	15
Temperatura ( °C )	80	88	80	88
Tiempo de reacción (h)	1	1	1	1

**Tabla 6.** Condiciones de reacción del segundo bloque de las corridas iniciales

	C1	C2	C7	C4
Peso del catalizador (g)	0.0750	0.0531	0.0750	0.0537
Volumen de linalol (ml)	15	15	15	15
Temperatura ( °C )	88	95	88	95
Tiempo de reacción (h)	1	1	1	1

**Tabla 7.** Resultados del tratamiento preliminar

Corrida	% AL producido
C1	6.8476
C2	6.6577
C3	18.9972
C4	12.6337
C5	20.6122
C6	20.1831
C7	16.1195

El problema se atribuyó a la utilización de un montaje diseñado previamente para otras pruebas experimentales. La tubería que transportaba la cetena desde la salida del reactor hasta el punto de entrada en la sección de esterificación era aproximadamente de 3.5 m. Este recorrido permitió la pérdida de cetena puesto que es un compuesto muy reactivo y tiende a descomponerse rápidamente. Razón por la cual la cetena no debe ser transportada por largos trayectos y debe ser consumida inmediatamente. Se decidió acortar la distancia a 50 cm para su ingreso a la sección de esterificación. Esta modificación mejoró notoriamente la producción de AL como se podrá observar en la sección 4.3.

### **3.2. CUANTIFICACIÓN DE LA CETENA PRODUCIDA**

Después de la modificación realizada en el trayecto de la tubería que proporciona la cetena a la sección de esterificación, se decidió repetir la experimentación en la región explorada.

Inicialmente, se llevó a cabo la cuantificación de la cetena de acuerdo con el procedimiento descrito en el numeral 3.2.3. Para ello, se determinó la cantidad de acetato de metilo presente en el producto de reacción mediante cromatografía de gases. Esta cantidad es equivalente a la cantidad de cetena presente en la corriente de entrada a la sección de esterificación..

**Tabla 8.** Resultados de la cromatografía para determinar acetato de metilo

Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato de metilo	0.9965	45	<b>0.4484</b>
Metanol	96.2939	45	43.3322
Otros	2.7096	45	1.2183
Cetena producida			
Moles de cetena			0.0056
Flujo de cetena (g/h)			<b>0.2367</b>

Al final de la experiencia, se encontró que el flujo de cetena producido es de 0.2367 g/h, utilizando un flujo de arrastre de 300 sccm a una temperatura de reacción de 600 K y una temperatura en el burbujeador de 306 K. Los resultados del cromatograma se listan en la tabla 8 y el cromatograma en el anexo 3.

### 3.3. RESULTADOS DE LAS CORRIDAS REALIZADAS

Una vez modificada la tubería y cuantificada la cetena se procedió a repetir las corridas iniciales en condiciones similares. A continuación se muestran los resultados del diseño factorial  $2^2$  en bloques propuesto en la metodología del capítulo precedente, sección 3.4.1.

#### 3.3.1. Resultados del primer bloque

En la tabla 9 se presentan las condiciones iniciales de cada una de las combinaciones propuestas de acuerdo con la división por bloques de la zona de exploración.

**Tabla 9.** Condiciones iniciales del primer bloque de exploración.

	C1	C2	C7	C4
Peso del catalizador (g)	0.0260	0.0257	0.0526	0.0566
Volumen de linalol (ml)	15	15	15	15
Temperatura ( °C )	80	88	80	88
Tiempo de reacción (h)	1	1	1	1

A manera de ejemplo se presentan los resultados de la cromatografía de la corrida C1 en la tabla 10. En el anexo 4 se recopilan todos los resultados de la cromatografía de las demás corridas. Para ver los cromatogramas revisar el anexo 5.

**Tabla 10.** Resultados de la corrida No. 1 (C1)

Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	5.9171	16.5	0.4272
Linalol	86.9879	16.5	15.8356
Otros	7.095	16.5	0.2370
<b>Rendimiento</b>			
Masa de AL (g)			0.3824
Gramos teóricos de AL			1.1056
Rendimiento fraccional %			34.58

Los resultados de la producción de acetato de linalilo en cada una de las combinaciones del primer bloque se muestran en la tabla 11.

**Tabla 11.** Acetato de linalilo producido en el primer bloque de exploración

	C1	C2	C7	C4
Volumen de AL (ml)	0.4272	0.6557	0.3167	0.3835
Masa de AL (g)	0.3824	0.5868	0.2835	0.3432
Gramos teóricos de AL	1.1056	1.1056	1.1056	1.1056
Rendimiento fraccional %	34.58	53.07	25.64	31.04

**Tabla 12.** Cálculo del efecto de los factores sobre el rendimiento en el bloque 1.

	Efecto A	Efecto B	Efecto AB
Rendimiento (%AL)	2.9871	-3.8719	-1.6355

Del análisis de los efectos principales (A y B) se puede observar que la temperatura (factor A) es un factor determinante en la producción de AL. Sin embargo es prudente analizar la interacción AB para una mayor claridad de lo que puede ocurrir, ver figura 8. Al aumentar la temperatura, el rendimiento se incrementa si se utiliza el nivel bajo de catalizador. Por tanto se concluye que para maximizar la producción se

requieren niveles altos de temperatura pero bajos niveles de catalizador. De acuerdo con los resultados, el mejor tratamiento es la corrida No. 2.

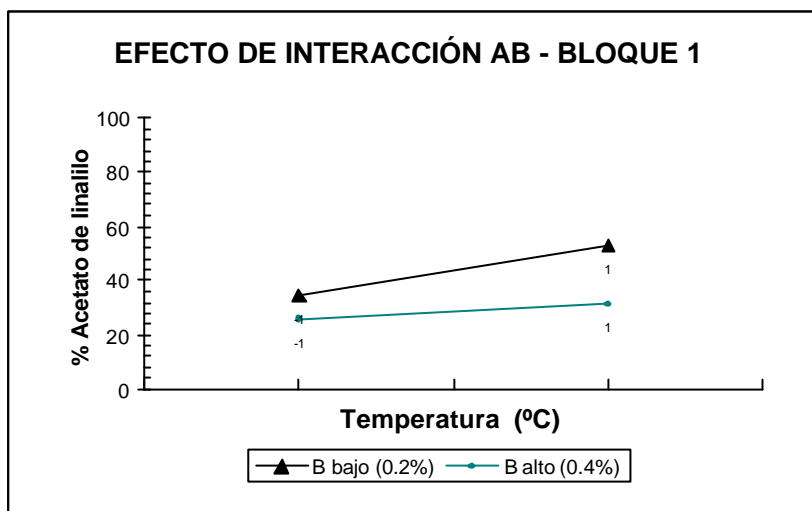


Figura 8. Efecto de interacción para la producción de AL en bloque 1.

### 3.3.2. Resultados del segundo bloque

En la tabla 13 se presentan las condiciones iniciales de cada una de las combinaciones propuestas para el segundo bloque de exploración.

Tabla 13. Condiciones iniciales del segundo bloque de exploración.

	C5	C3	C6	C4
Peso del catalizador (g)	0.075	0.075	0.0575	0.0566
Volumen de linalol (ml)	15	15	15	15
Temperatura ( °C )	88	95	95	88
Tiempo de reacción (h)	1	1	1	1

A manera de ejemplo se presentan los resultados de la cromatografía de la corrida C5 en la tabla 14. En el anexo 6 se recopilan todos los resultados de la cromatografía de las demás corridas y en el anexo 7 los respectivos cromatogramas.

**Tabla 14.** Resultados de la corrida No. 5

Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	6.6379	16.5	1.0966
Linalol	92.5501	16.5	15.2902
Otros	0.812	16.5	0.1131
Rendimiento			
Masa de AL (g)			0.9815
Gramos teóricos de AL			0.1056
Rendimiento fraccional %			88.7714

Los resultados de la producción de acetato de linalilo en cada una de las combinaciones del segundo bloque se muestran en la tabla 15.

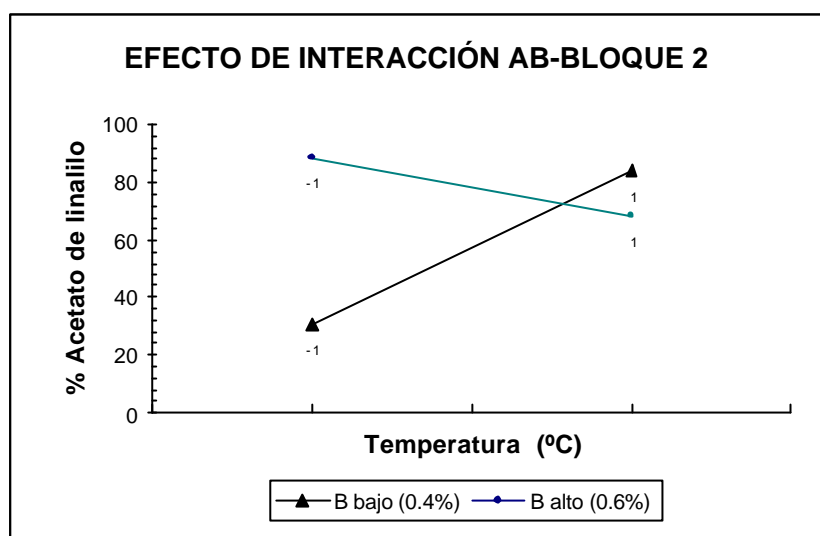
**Tabla 15.** Acetato de linalilo producido en el segundo bloque de exploración

	C5	C3	C6	C4
Volumen de AL (ml)	1.0966	0.8433	1.0332	0.3835
Masa de AL (g)	0.9815	0.7548	0.9247	0.3432
Gramos teóricos de AL	0.1056	0.1056	0.1056	1.1056
Rendimiento fraccional %	88.7714	68.2701	83.6386	31.0487

**Tabla 16.** Cálculo del efecto de los factores sobre el rendimiento en el bloque 2.

	Efecto A	Efecto B	Efecto AB
Rendimiento (%AL)	4.0110	5.2942	-9.1364

Del análisis de los efectos principales (A y B) se puede observar que la cantidad de catalizador (factor B) es un factor determinante en la producción de AL. Sin embargo es prudente analizar la interacción AB para una mayor claridad de lo que puede ocurrir, y así determinar que tan fuerte puede ser la influencia del catalizador, ver figura 9. Se aprecia que la mayor producción se logra a altos niveles de catalizador con el nivel bajo de temperatura. De acuerdo con los resultados, el mejor tratamiento es la corrida No. 5.



**Figura 9. Efecto de interacción para la producción de AL en bloque 2.**

Una vez analizados los dos bloques de interés se determinó que el mejor tratamiento en toda la región experimental fue la corrida No. 5. La gráfica de los efectos (figura 9) nos muestra que el efecto del catalizador es de alguna manera opuesto al efecto producido por la temperatura. Posiblemente, esto sea debido a que la influencia en la velocidad de reacción se lleva a cabo de modos diferentes dependiendo de cada factor. Por un lado, aumentar la temperatura aumenta la energía cinética para poder superar la barrera de la energía de activación, mientras que con el catalizador lo que se pretende es disminuir esta barrera, con lo cual se hace más fácil el proceso de transformación, pudiéndose en algunos casos llevarse a cabo incluso a temperatura ambiente.

### 3.4. BLANCO DE LA REACCIÓN

Se decidió llevar a cabo la reacción sin el uso de catalizador para determinar la influencia del mismo en la producción del AL. El blanco se determinó en las condiciones del mejor tratamiento (C5). Los resultados del blanco se muestran en la tabla 17 y el cromatograma en el anexo 8.

**Tabla 17.** Resultados del blanco de reacción

Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	5.2353	15	0.7853
Linalol	93.4916	15	14.0237
Otros	1.2729	15	0.1909
<b>Rendimiento</b>			
Masa de AL (g)			0.7028
Gramos teóricos de AL			0.1056
Rendimiento fraccional %			63.5682

Con base en los resultados, se observa que la cantidad de catalizador si influye en la producción de AL, pero no es el factor determinante. Con esto se confirma que no hay un factor preponderante en la producción de AL sino que es la interacción la que mejora el rendimiento.

### 3.5. AVANCE DE LA REACCIÓN

A la luz de los resultados, se decidió determinar el tiempo de reacción donde se obtiene la mayor producción de acetato de linalilo. Para ello, se extrajeron muestras de 1 ml del sistema de reacción a intervalos de tiempo regulares con el objetivo de observar el punto en el cual se obtiene la mayor producción de acetato de linalilo. Posteriormente, cada muestra fue sometida a análisis cromatográfico para establecer la cantidad de AL presente. Las condiciones de reacción se muestran en la tabla 18.

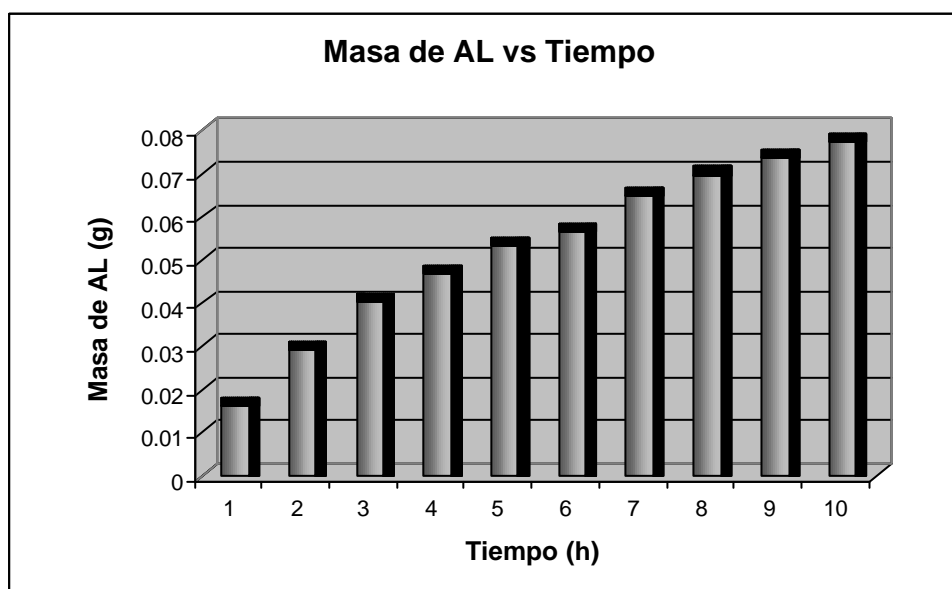
**Tabla 18.** Condiciones de reacción para la corrida C8

	C8
Peso de catalizador (g)	0.0749
Volumen de linalol (ml)	15
Temperatura (°C)	80
Tiempo de reacción (h)	10

Los resultados de la corrida se listan en la tabla 19. Según lo mostrado en ella, el seguimiento de la reacción determinó que la mayor producción de acetato de linalilo se presenta en la primera hora de reacción. Con el paso de las horas el incremento en el volumen de AL producido se va reduciendo considerablemente. Los resultados de la cromatografía para cada muestra tomada y los respectivos cromatogramas se presentan en los anexos 9 y 10 respectivamente.

**Tabla 19.** Resultados de la corrida C8 a diferentes horas de reacción .

Tiempo (h)	Masa de AL (g)	Volumen (ml) de AL en el tiempo
1	0.0165	0.0187
2	0.0295	0.0304
3	0.0404	0.0451
4	0.0468	0.0524
5	0.0536	0.0599
6	0.0568	0.0635
7	0.0652	0.0729
8	0.0700	0.0783
9	0.0741	0.0828
10	0.0776	0.0868



**Figura 10.** Masa de AL contra tiempo

### 3.6. COMPARACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL ACETATO DE CINCO Y EL ÁCIDO P-TOLUENSULFÓNICO.

Con el propósito de reforzar la utilidad del acetato de cinc como catalizador en la reacción de cetena con linalol, se decidió llevar a cabo una experiencia adicional con un catalizador convencional. El catalizador utilizado fue el ácido p-toluensulfónico. Se comparó el sistema de reacción con ácido p-toluensulfónico en las mismas condiciones de trabajo del mejor tratamiento obtenido de la región experimental (C5). La cantidad del catalizador (ácido p-toluensulfónico) tomada fue equimolar a la cantidad de acetato de cinc utilizado. Los resultados se listan en la tabla 20. El cromatograma se puede revisar en el anexo 12.

**Tabla 20.** Resultados de la corrida con el ácido p-toluensulfónico (P-TS) y comparación con el acetato de cinc.

Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	1.3620	14	0.1906
Linalol	43.0039	14	6.0205
Otros	55.6341	14	7.7887
Comparación			
		Con ácido P-TS	Con acetato de cinc
Masa de AL (g)		0.1706	0.9815
Gramos teóricos de AL		0.1056	0.1056
Rendimiento fraccional %		<b>15.43</b>	<b>88.77</b>

Analizando los rendimientos que presentan los dos sistemas de reacción, se observó que el sistema con acetato de cinc supera ampliamente el rendimiento del sistema de reacción con el ácido p-toluensulfónico. Según los datos de la literatura<sup>8</sup>, la reacción catalizada con el ácido p-toluensulfónico alcanza un rendimiento de AL del 86%. Sin embargo al realizar el experimento no se alcanzaron tales cifras. En conclusión, la actividad catalítica del ácido p-toluensulfónico es deficiente en las mismas condiciones de reacción con acetato de cinc. Se alcanzó un 15.43% de AL comparado con el 88.77% de AL obtenido utilizando el acetato de cinc.

El bajo rendimiento obtenido con el ácido p-toluensulfónico evidenció que promueve una gran cantidad de reacciones secundarias con el linalol, es decir, es un catalizador muy activo pero muy poco selectivo hacia el acetato de linalilo. Por otro lado, el acetato de cinc presenta gran selectividad para producir el AL dando lugar a una reacción mucho mas limpia y con una cantidad sustancialmente mayor del producto deseado.

### 3.7. INTERVENCIÓN DEL ACIDO ACÉTICO EN LA PRODUCCIÓN DE ACETATO DE LINALILO

Con el fin de determinar la cantidad de acetato de linalilo producida por reacción del linalol con ácido acético remanente, se decidió realizar una nueva experimentación. Se burbujeó ácido acético al sistema de esterificación bajo las mismas condiciones de reacción del mejor tratamiento encontrado (C5). Los resultados de esta experiencia se observan en la tabla 21.

**Tabla 21.** Acetato de linalilo producido por intervención del ácido acético remanente

Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	0.1394	16.5	0.0230
Linalol	96.1973	16.5	15.8725
Otros	3.6633	16.5	0.6044
<b>Rendimiento</b>			
Masa de AL (g)			0.0205
Gramos teóricos de AL			32.5749
Rendimiento fraccional %			<b>0.063</b>

Con los resultados mostrados se evidencia que la actividad catalítica del ácido acético sobre la reacción con linalol es prácticamente nula. Se alcanzó un 0.063% de AL producido por reacción. Este hecho permite confirmar que la cetena es la gran promotora de la casi totalidad del AL producido. Al igual que ratifica al acetato de cinc como el catalizador idóneo para la reacción de cetena con linalol. Esto impulsa

a seguir el estudio de este catalizador debido a su buen desempeño en este tipo de reacción. En el anexo 13 se aprecia el respectivo cromatograma.

### **3.8. EFECTO DE LA AGITACIÓN EN EL RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN**

El sistema propuesto fue sometido a un análisis para establecer la relación existente entre la intensidad de agitación y la producción de acetato de linalilo, para tal fin se tomaron los experimentos realizados en las mismas condiciones de temperatura y cantidad de catalizador, pero haciendo un incremento considerable en la velocidad de agitación. Se establecieron dos grupos, un grupo A para los experimentos llevados a cabo con agitación de 550 rpm y un grupo B para los experimentos realizados con una agitación de 1100 rpm. Los resultados se muestran en la tabla 22. Según los resultados reportados en ella, se observa que una mayor velocidad en la agitación aumenta la superficie de contacto entre las especies reaccionantes mejorando notoriamente la producción de acetato de linalilo.

**Tabla 22.** Efecto de la agitación en la producción de AL.

Corrida	Grupo A	Grupo B
C1	6.8476	34.5877
C2	6.6577	53.0786
C3	18.9972	68.2701
C4	12.6337	31.0487
C5	20.6122	88.7714
C6	20.1831	83.6386
C7	16.1195	25.6421

## CONCLUSIONES

- ? Se sintetizó el acetato de linalilo a partir de la reacción de linalol con cetena utilizando como catalizador de la reacción el acetato de cinc, el cual había sido sugerido en otras reacciones con cetena.
  
- ? Se llevó a cabo la síntesis de la cetena mediante la deshidratación del ácido acético sobre el monolito de sílica previamente funcionalizado. Se utilizó un flujo de arrastre de 300 sccm a una temperatura de reacción de 600 K y una temperatura en el burbujeador de 306 K, obteniéndose un flujo de 0.2367 g de cetena / h.
  
- ? Se encontró que la mayor producción de acetato de linalilo en la región explorada se presenta en el intervalo de temperaturas de 85 - 95°C y de catalizador entre 0.4 - 0.6% en peso.
  
- ? Al hacer el estudio de las variables temperatura y cantidad de catalizador se encontró que el efecto del catalizador es hacer más fácil el proceso de transformación a baja temperatura. La relación óptima entre las variables se halla a baja temperatura y altos niveles del catalizador.
  
- ? Al estudiar el acetato de cinc como catalizador, los resultados de la síntesis mostraron que es selectivo hacia la producción del acetato de linalilo, ya que la formación de productos secundarios fue baja. En las mismas condiciones de reacción se sintetizó el AL con un catalizador convencional como el ácido p-toluensulfónico, obteniéndose un 15.43% de AL comparado con un 88.77% de AL obtenido con el acetato de cinc.

- ? Se evidenció que la actividad catalítica del ácido acético en la esterificación del linalol en presencia de acetato de cinc fue prácticamente nula. Se obtuvo un 0.063% de AL como producto de reacción.
  
- ? Se observó que es de vital importancia mantener una agitación vigorosa para asegurar el íntimo contacto entre las fases reaccionantes y la homogeneidad de la mezcla. Este hecho se notó al comparar los rendimientos con dos niveles de agitación (550 y 1100 rpm).
  
- ? Se comprobó que la cetena debe ser consumida inmediatamente para evitar las pérdidas del reactivo por las tuberías, ya que es un compuesto muy reactivo y tiende a descomponerse rápidamente cuando es transportada por largos trayectos. El sistema de producción continua de cetena por síntesis catalítica permite tener una disponibilidad de reactivo fresco, hecho de gran importancia debido a los inconvenientes que conlleva almacenar o transportar esta peligrosa sustancia.

## **RECOMENDACIONES**

- ? Optimizar el proceso de producción de cetena por síntesis catalítica para reducir las pérdidas del reactivo por las tuberías.
- ? Continuar con el estudio de la síntesis del acetato de linalilo buscando optimizar las condiciones del proceso tales como la temperatura, la cantidad de catalizador y la velocidad de agitación.
- ? Realizar el estudio cinético para intentar predecir el comportamiento de la reacción del sistema propuesto.
- ? Diseñar un sistema de burbujeo mas eficiente para lograr una mayor dispersión del reactivo y así mejorara el contacto entre las dos fases.

## BIBLIOGRAFÍA

1. GÜENTER, E. The Essential Oils, Vols. 1, 2. Van Nostrand Co., Inc. Nueva York, 1949.
2. BEDOUKIAN, Paul. Perfumery Synthetics and Isolates. Van Nostrand, Nueva York, 1950. p. 283-295.
3. WEBB, R. L. U.S. Patent 3,076,839, 1963. *Chem. Abs.* 1963, 60, 3020 a.
4. Bolletín of The Terpene Consortium. Test Plan for Terpenoid Tertiary Alcohols and Related Esters, 2001.
5. BOOTH, Albert B. En Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; 2th ed., John Wiley & Sons: New York, 1965; Vol 19; p. 818-825.
6. LEYES, Charles E. En Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; 2th ed., John Wiley & Sons: New York, 1965; Vol 8; p. 313-336.
7. LACEY, R. N. En Advances in Organic Chemistry: Methods and Results. Vol II. Interscience Publishers, Inc., New York, 1960. p. 213-263.
8. NAYLER, P. Brit. 878,680, 1959. *Chem. Abs.* 1962, 56, 8862 d.
9. KOGAMI, K; KUMANOTANI, J., KUWATA T. *Chem. Abs.* 68 : 77666 h
10. Screening Information Data Set Initial Assessment Report by OECD, 2002. [www.oecd.org](http://www.oecd.org)
11. CORI, O.; CHAYET, L.; PEREZ, L.; BUNTON, C. A.; HACHEY, D. J. En *Org. Chem.* 1986, 51, p. 1310-1316.

12. MITZNER, B. M.; LEMBERG, S.; THEIMER, E. T. En *Can. J. Chem.* 1966, 44, p. 1090-1092.
13. ABAECHERLI, C.; MILLER, R. J. En *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; 4th ed., John Wiley & Sons: New York, 1991; Vol 14; 954-978.
14. MARTINEZ R., Ramiro. *Catalytic Synthesis of Ketenes on Silica Monoliths at Short Contact Times*. Ph.D thesis: University of Delaware. 2001. p. 155 – 180.
15. GROGGINS, P. H. *Unit Processes in Organic Synthesis*. Cuarta Edición. McGraw-Hill Book Company, Inc, New York, 1952. P.596-649.
16. MOREY, G. H. *En Ind. Eng. Chem.* 1939, 31, p.1129.
17. QUADBECK, G. *Angew. Chem.* 1956, 68 Jahrgang (11), p. 361-370.
18. SCHULZ, G.; Matthias, G. U.S. Patent 3,679,739, 1972.
19. McCAIN, J. H., MARCUS, E. En *J. Org. Chem.* 1970, 35 (7), p. 2414.
20. MARTINEZ, R. HUFF, M.C., BARTEAU, M.A. *Poggoda, U.S. Patent 6,232,504*. 2001.
21. GUTIERREZ, Humberto, DE LA VARA, Román. *Análisis y diseño de Experimentos*. México. McGraw Hill. 2004. p200.

## **ANEXOS**

## Anexo 1. Cálculo de efectos A, B y AB.

### Diseño factorial $2^2$

Con un diseño factorial  $2^2$  se estudia el efecto de dos factores considerando dos niveles en cada uno. Cada réplica de este diseño consta de cuatro combinaciones o tratamientos que se pueden denotar de diferentes maneras. En la tabla 1A se muestran diferentes formas de denotar los cuatro tratamientos que conforman el diseño factorial  $2^2$ .

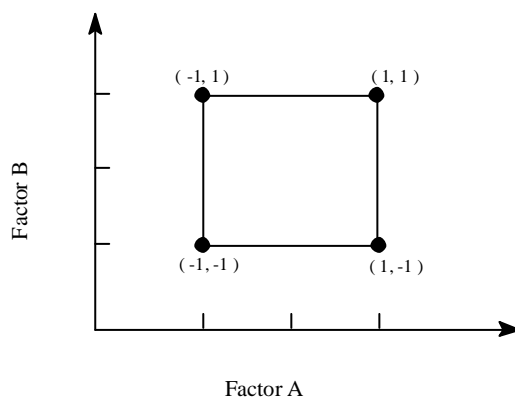
Tabla 1A. Notación de los factores en un diseño factorial  $2^2$

Corrida	Combinación de tratamientos	A	B	Notación de Yates
1	A baja, B baja	-	-	(1)
2	A alta, B baja	+	-	a
3	A baja, B alta	-	+	b
4	A alta, B alta	+	+	ab

### Representación gráfica

El diseño factorial  $2^2$  se representa geográficamente por los vértices del cuadrado de la figura 1A. Cada vértice representa un unto de diseño o tratamiento. El área limitada por este cuadrado se conoce como región experimental y en principio las conclusiones que se obtengan del experimento solo tienen validez sobre esta región<sup>21</sup>.

Figura 1A. Representación Geométrica



## Cálculo de los efectos

En este diseño hay tres efectos de interés: los dos efectos principales (A y B) y el efecto de interacción (AB). Con el uso de la notación de Yates como los totales de las  $n$  repeticiones en cada de los puntos de diseño, se tiene que en el nivel alto del factor A se mide  $a$  y  $ab$  y en el nivel bajo del mismo se observa  $b$  y  $(1)$ . La media en el nivel alto de A es entonces  $(a + ab) / 2n$  y en el nivel bajo es  $(b + (1)) / 2n$ , donde la constante  $2n$  sale del hecho de que en cada nivel del factor se están sumando  $2n$  datos, que son la mitad de los datos del experimento. De aquí que el efecto A se calcule como

$$\text{Efecto A} = \frac{1}{2n} [a + ab - b - (1)] = \frac{[a + ab]}{2n} - \frac{[b + (1)]}{2n}$$

Y el efecto B es

$$\text{Efecto B} = \frac{1}{2n} [b + ab - a - (1)] = \frac{[b + ab]}{2n} - \frac{[a + (1)]}{2n}$$

En la parte derecha de estas expresiones se hace evidente que los efectos son diferencias de medias. En sentido geométrico, el efecto A equivale a promediar los datos del lado derecho del cuadrado de la figura 1A y restarles el promedio de los datos del lado izquierdo; mientras que párale efecto B se promedian los datos de lado de arriba y se les resta la media de los datos del lado de abajo.

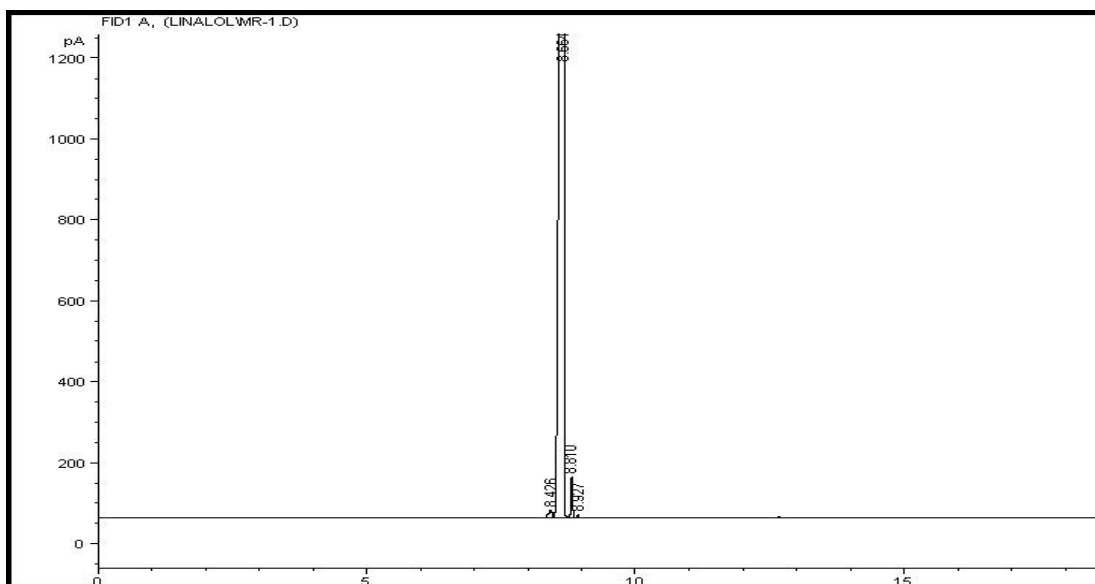
El efecto de interacción entre los factores A y B esta dado por la diferencia entre el efecto A en el nivel alto de B y el efecto A en el nivel bajo de B, estos es,

$$\text{Efecto AB} = \frac{1}{2n} [ab + (1) - a - b] = \frac{[ab - b]}{2n} - \frac{[a - (1)]}{2n}$$

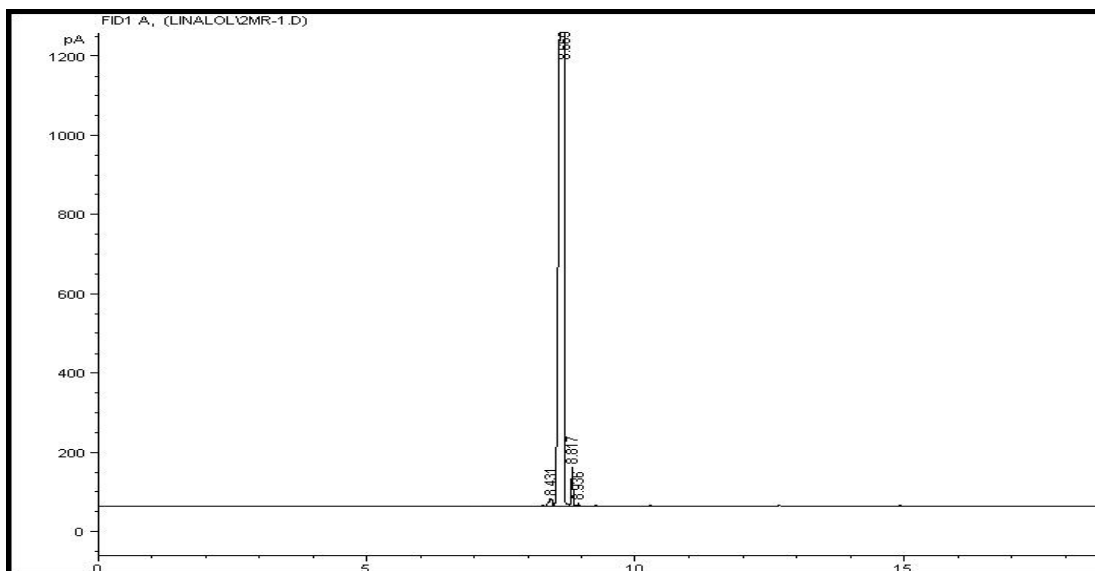
que también es una diferencia de medias. Geométricamente, la interacción es la diferencia entre las medias de las diagonales del cuadrado de la figura 1A.

## Anexo 2. Cromatogramas de la experimentación preliminar

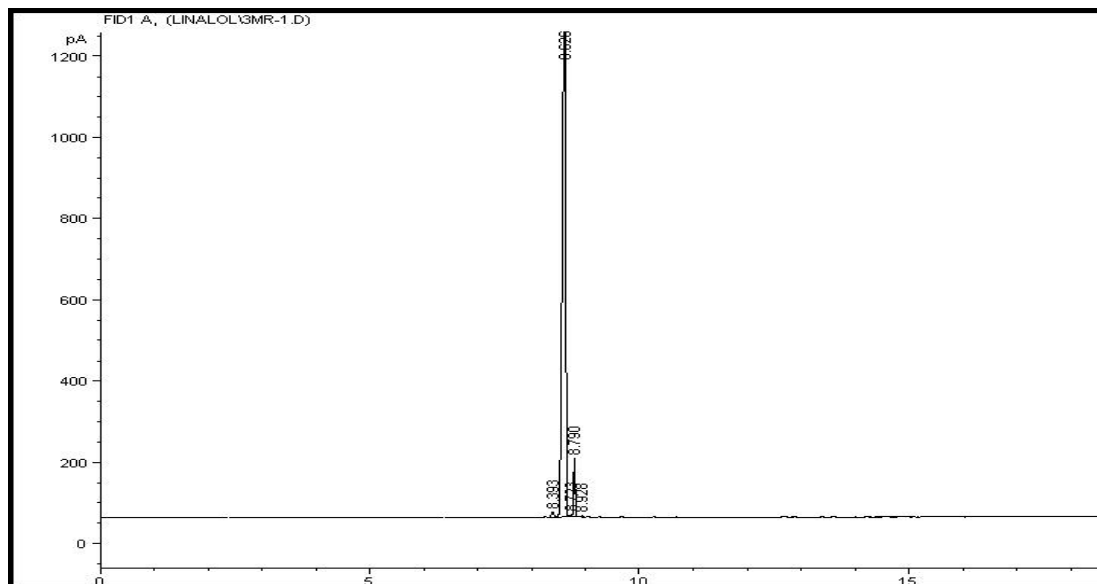
### 2A. Cromatograma C-1



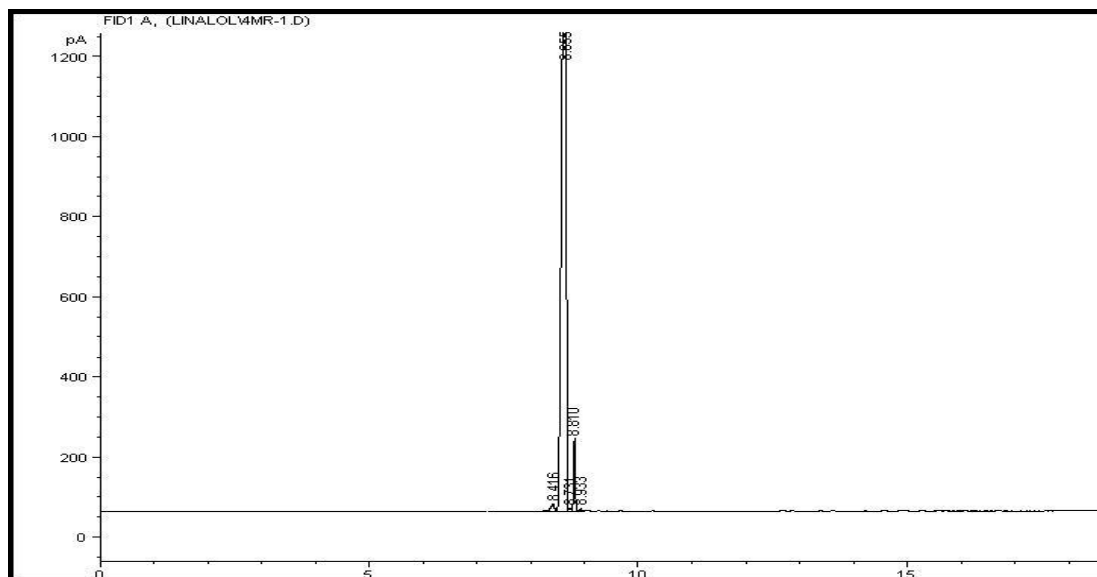
### 2B. Cromatograma C-2



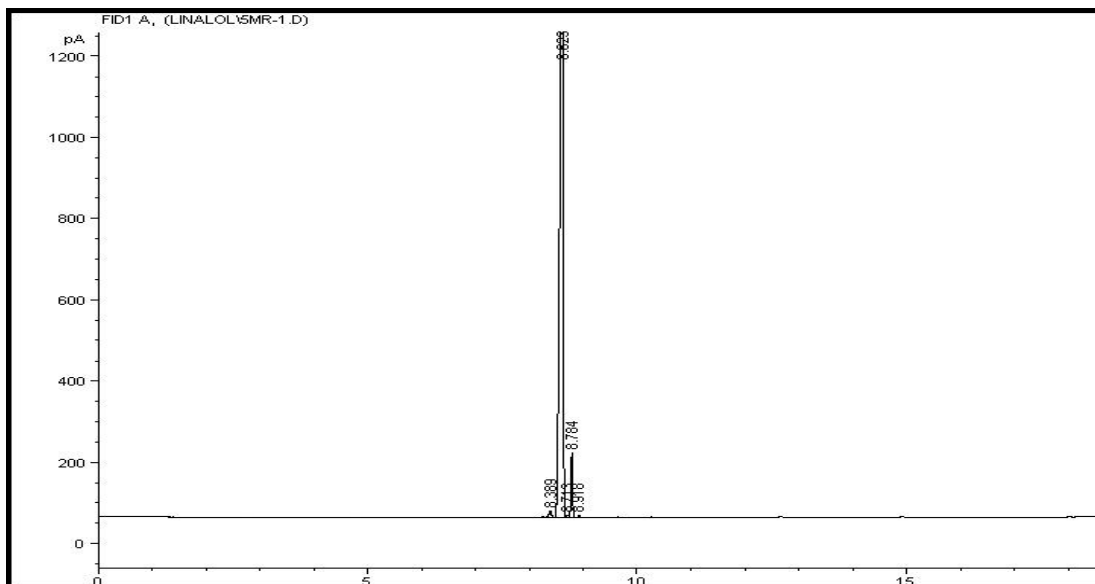
## 2C. Cromatograma C-3



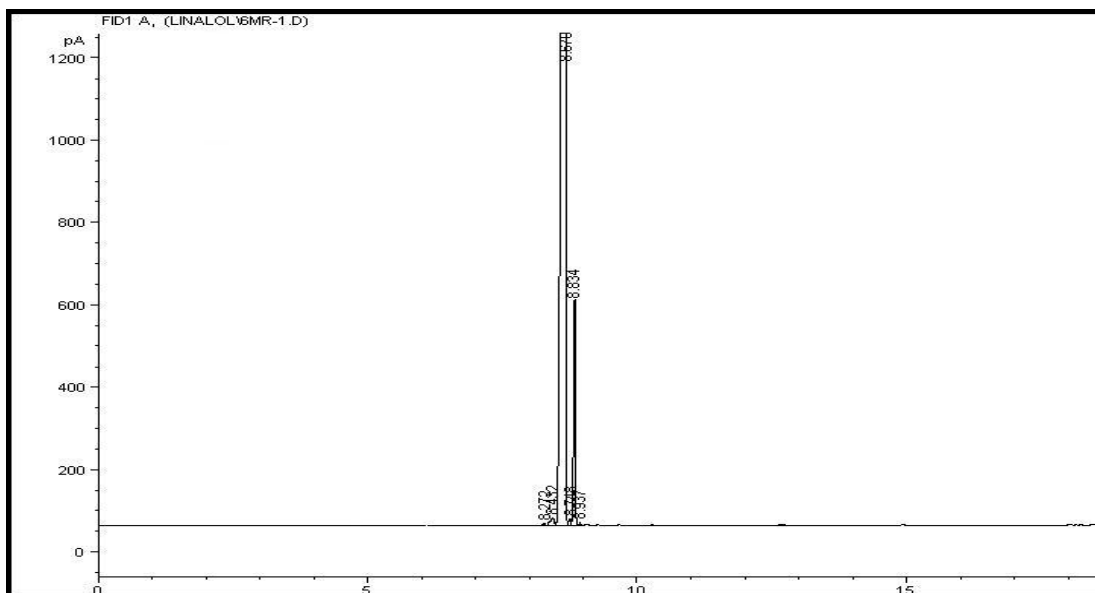
## 2D. Cromatograma C-4



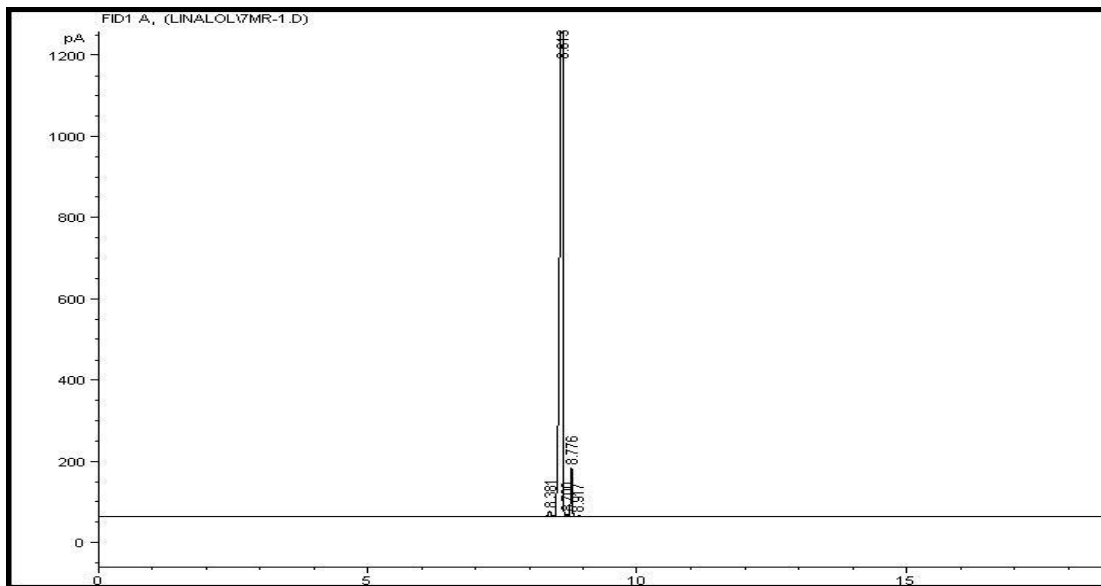
## 2E. Cromatograma C-5



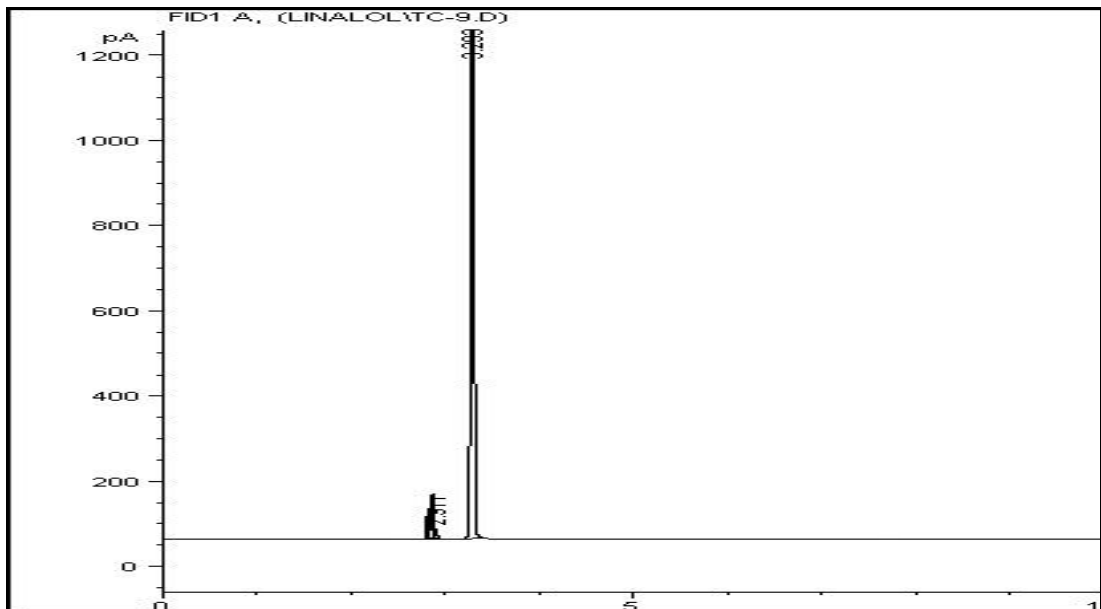
## 2F. Cromatograma C-6



## 2G. Cromatograma C-7



## Anexo 3. Cromatograma para la determinación del acetato de metilo



**Anexo 4.** Resultados cromatográficos de las corridas del primer bloque de exploración

**4A.** Resultados de la corrida No. 2 (C2)

Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	9.4029	16.5	0.6557
Linalol	83.6280	16.5	15.6307
Otros	6.9691	16.5	0.2135
<b>Rendimiento</b>			
Masa de AL (g)			0.5868
Gramos teóricos de AL			1.1056
Rendimiento fraccional %			53.0786

**4B.** Resultados de la corrida No. 7 (C7)

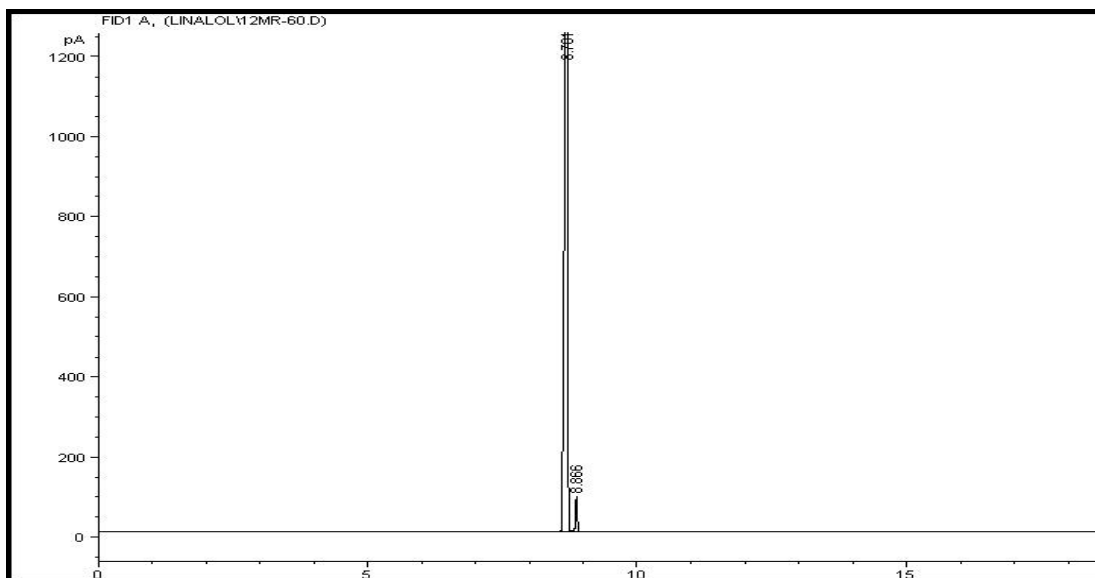
Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	5.5688	16.5	0.3167
Linalol	87.3601	16.5	15.9177
Otros	7.0711	16.5	0.2654
<b>Rendimiento</b>			
Masa de AL (g)			0.2835
Gramos teóricos de AL			1.1056
Rendimiento fraccional %			25.6421

**4C.** Resultados de la corrida No. 4 (C4)

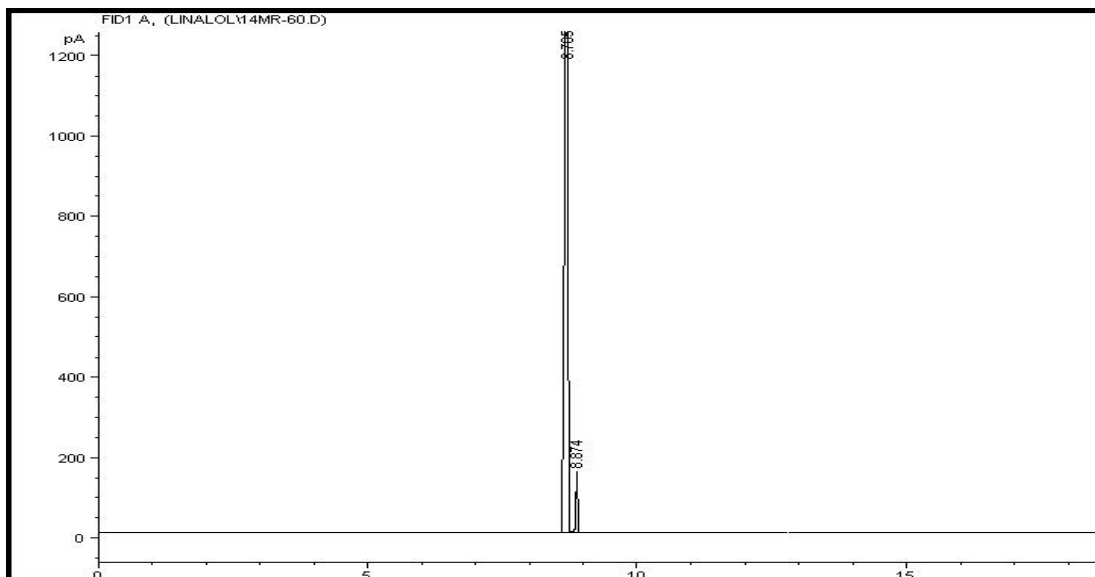
Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	6.8792	16.5	0.3835
Linalol	87.3760	16.5	15.9070
Otros	5.7448	16.5	0.2094
<b>Rendimiento</b>			
Masa de AL (g)			0.3432
Gramos teóricos de AL			1.1056
Rendimiento fraccional %			31.0487

## Anexo 5. Cromatogramas del primer bloque de exploración

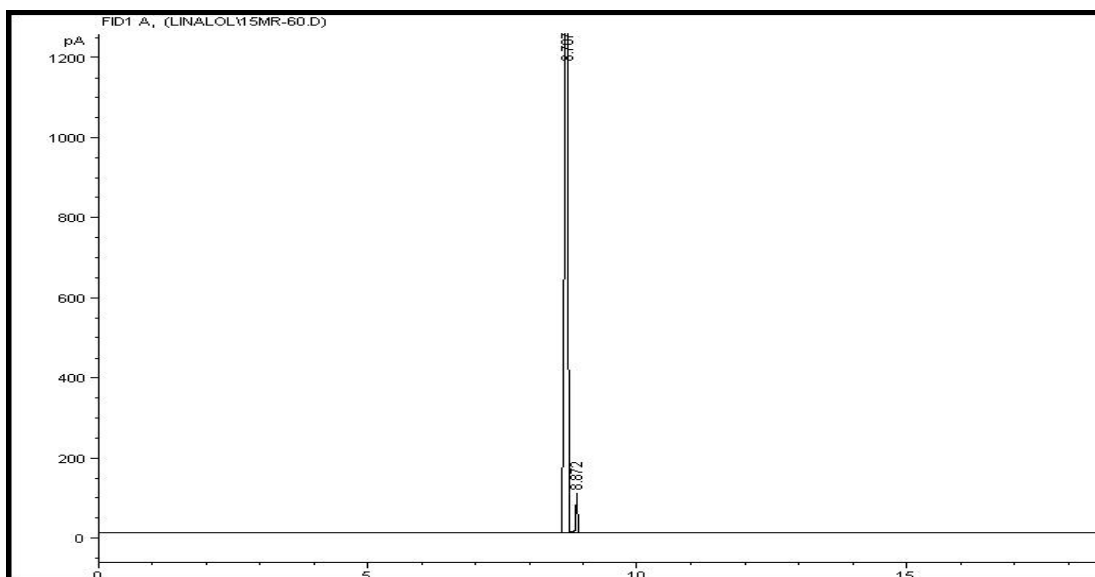
### 5A. Cromatograma C-12



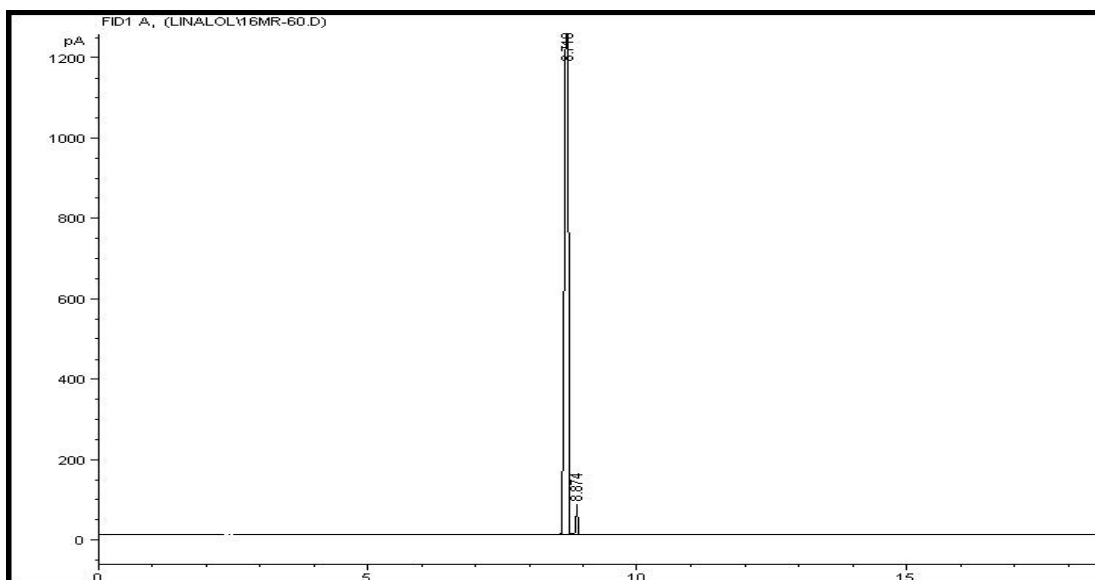
### 5B. Cromatograma C-14



### 5C. Cromatograma C-15



### 5D. Cromatograma C-16



**Anexo 6.** Resultados cromatográficos de las corridas del segundo bloque de exploración

**6A.** Resultados de la corrida No. 3 (C3)

Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	12.4512	16.5	0.8433
Linalol	81.0995	16.5	15.5866
Otros	6.4493	16.5	0.0699
<b>Rendimiento</b>			
Masa de AL (g)			0.7548
Gramos teóricos de AL			0.1056
Rendimiento fraccional %			68.2701

**6B.** Resultados de la corrida No. 6 (C6)

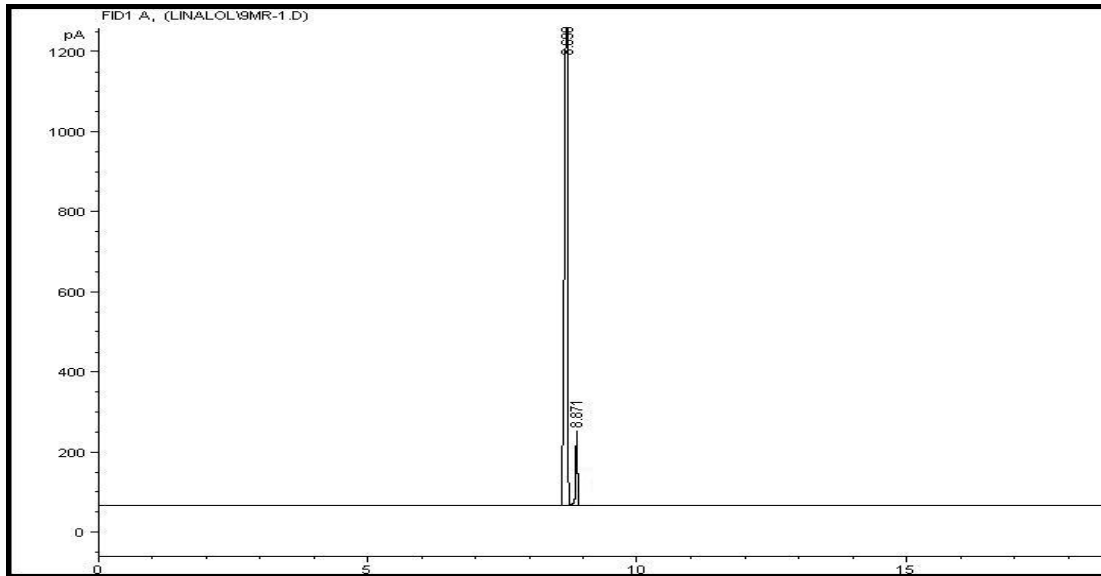
Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	15.2464	16.5	1.0332
Linalol	79.6334	16.5	15.3692
Otros	5.1202	16.5	0.0974
<b>Rendimiento</b>			
Masa de AL (g)			0.9247
Gramos teóricos de AL			0.1056
Rendimiento fraccional %			83.6386

**6C.** Resultados de la corrida No. 4 (C4)

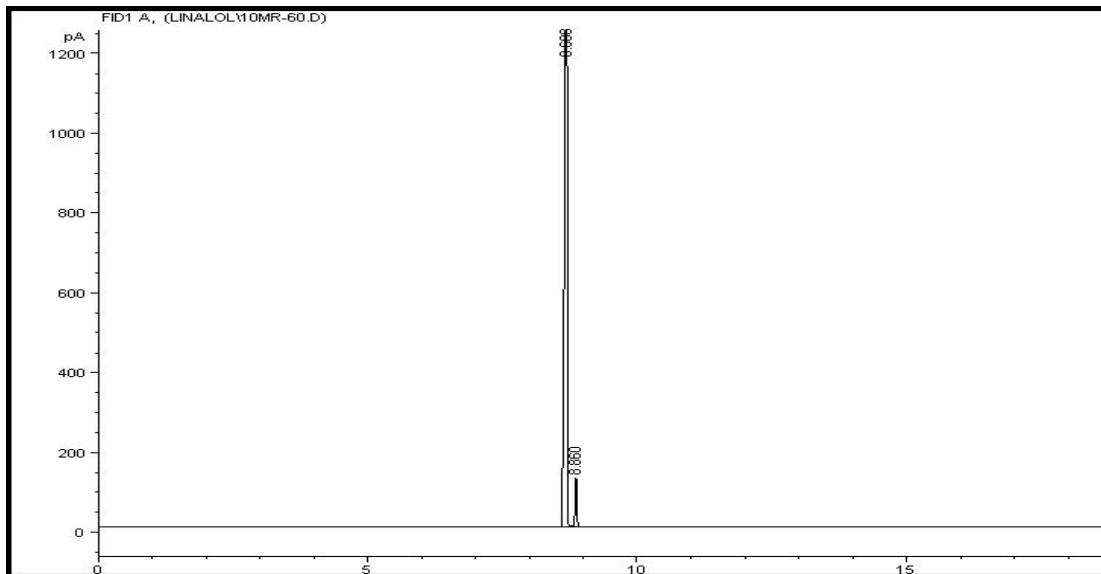
Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	6.8792	16.5	0.3835
Linalol	87.3760	16.5	15.9070
Otros	5.7448	16.5	0.2094
<b>Rendimiento</b>			
Masa de AL (g)			0.3432
Gramos teóricos de AL			1.1056
Rendimiento fraccional %			31.0487

## Anexo 7. Cromatogramas del segundo bloque de exploración

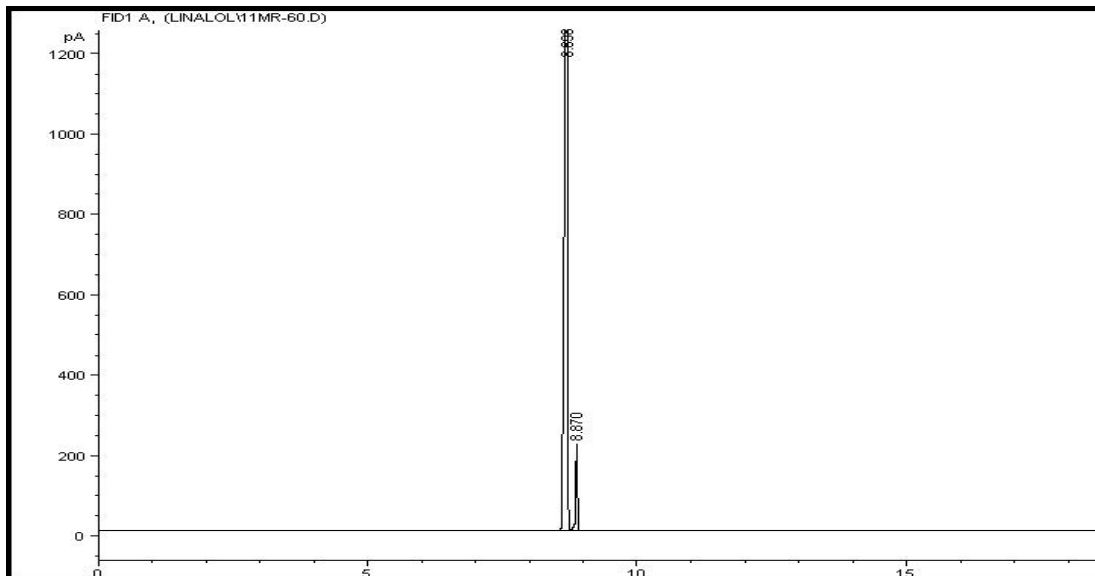
### 7A. Cromatograma C-9



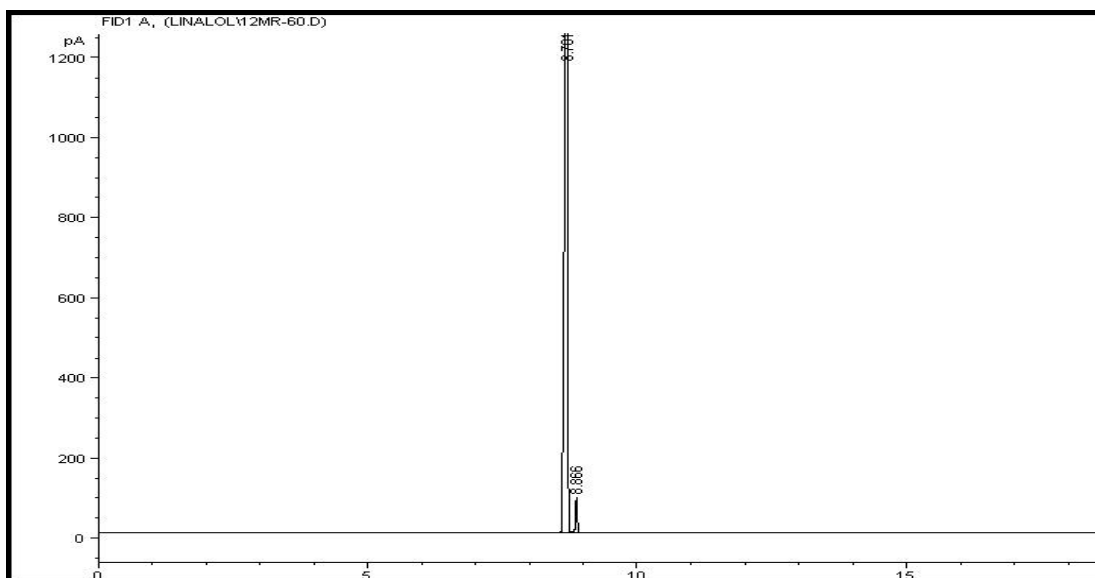
### 7B. Cromatograma C-10



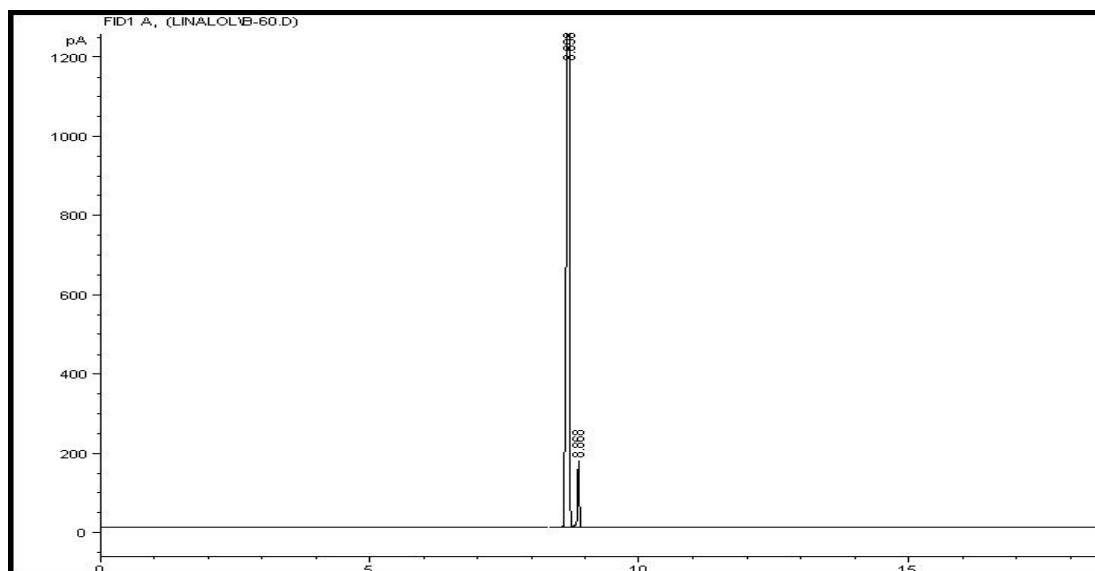
### 7C. Cromatograma C-11



### 7D. Cromatograma C-12



### Anexo 8. Cromatograma del blanco de la reacción



### Anexo 9. Resultados cromatográficos para el avance de la reacción de AL

#### 9A. Resultados de C8 a 1 h de reacción

Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	1.8469	1	0.0187
Linalol	97.9949	1	0.9799
Otros	0.1581	1	0.0016

#### 9B. Resultados de C5 a 2 horas de reacción.

Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	3.3042	1	0.0304
Linalol	96.1508	1	0.9615
Otros	0.5448	1	0.0054

**9C. Resultados de C5 a 3 horas de reacción.**

Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	4.5144	1	0.0451
Linalol	93.9393	1	0.9394
Otros	1.5461	1	0.0154

**9D. Resultados de C5 a 4 horas de reacción.**

Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	5.2372	1	0.0524
Linalol	92.5517	1	0.9255
Otros	2.2109	1	0.0221

**9E. Resultados de C5 a 5 horas de reacción.**

Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	5.9959	1	0.0599
Linalol	91.0839	1	0.9108
Otros	2.9201	1	0.0292

**9F. Resultados de C5 a 6 horas de reacción.**

Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	6.3500	1	0.0635
Linalol	89.6331	1	0.8963
Otros	4.0167	1	0.0402

**9G.** Resultados de C5 a 7 horas de reacción.

Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	7.2866	1	0.0729
Linalol	86.7504	1	0.8675
Otros	5.9629	1	0.0596

**9H.** Resultados de C5 a 8 horas de reacción.

Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	7.8280	1	0.0783
Linalol	85.2454	1	0.8524
Otros	6.9265	1	0.0693

**9I.** Resultados de C5 a 9 horas de reacción.

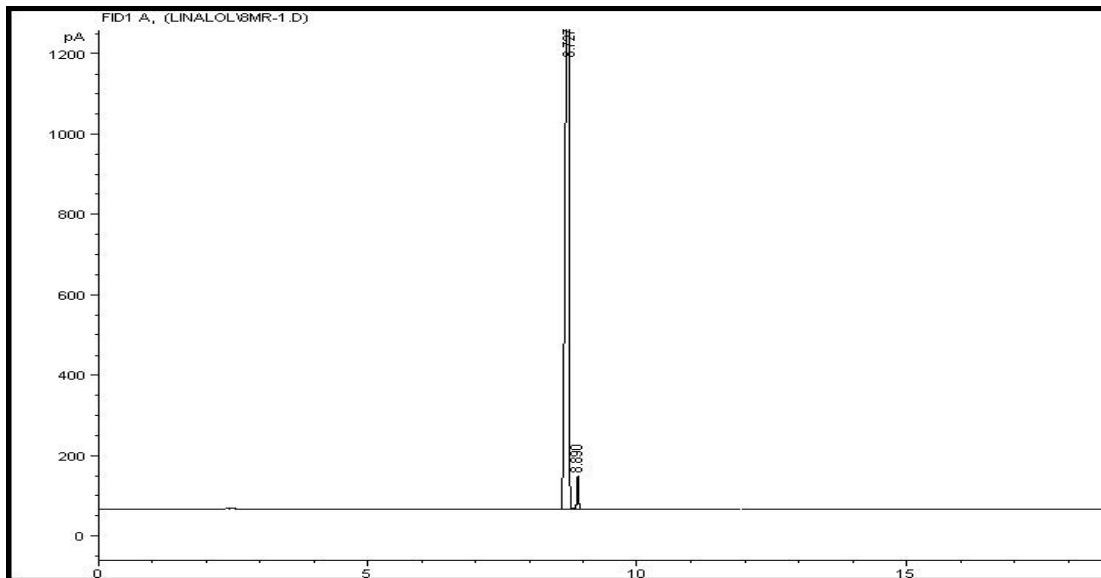
Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	8.2831	1	0.0828
Linalol	83.1381	1	0.8314
Otros	8.5787	1	0.0858

**9J.** Resultados de C5 a 10 horas de reacción.

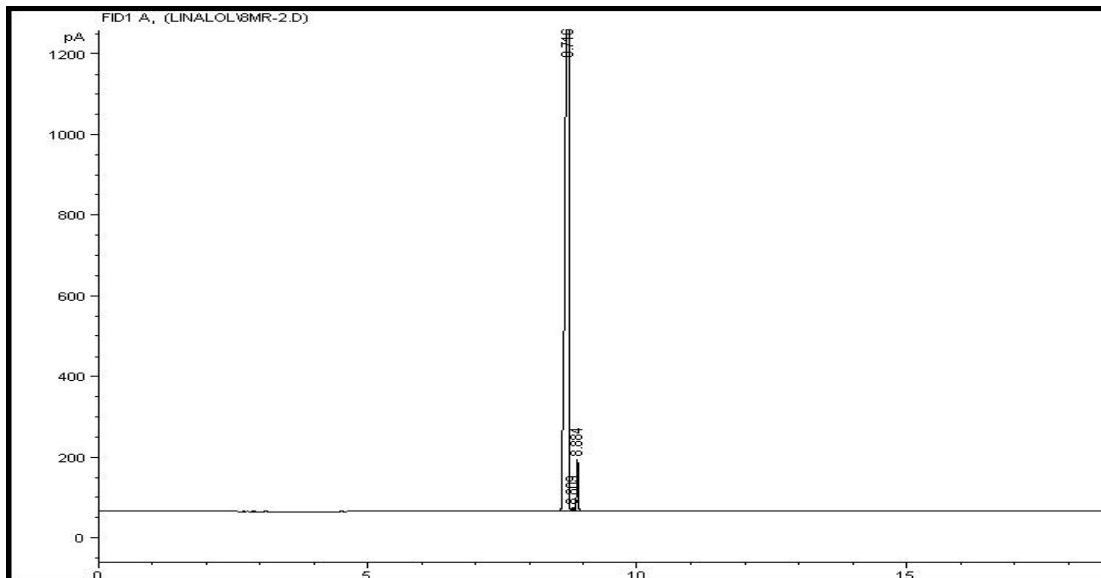
Compuesto	% Área	Volumen Muestra (ml)	Volumen por Compuesto (ml)
Acetato linalilo	8.6785	1	0.0868
Linalol	82.5082	1	0.8251
Otros	8.8131	1	0.0813

## Anexo 10. Cromatogramas del avance de la reacción

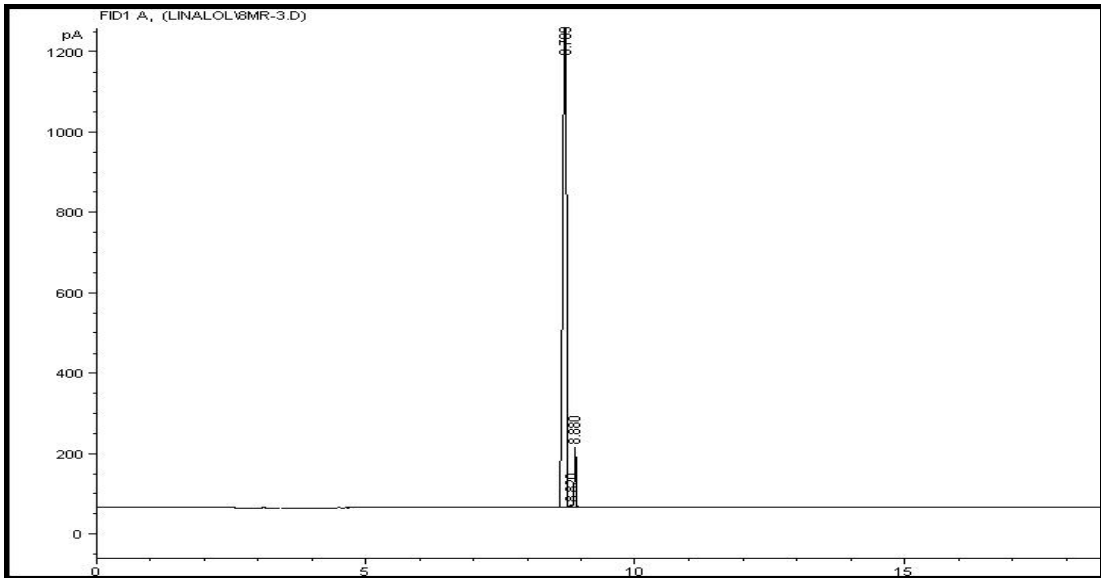
### 10A. Cromatograma C8-1h



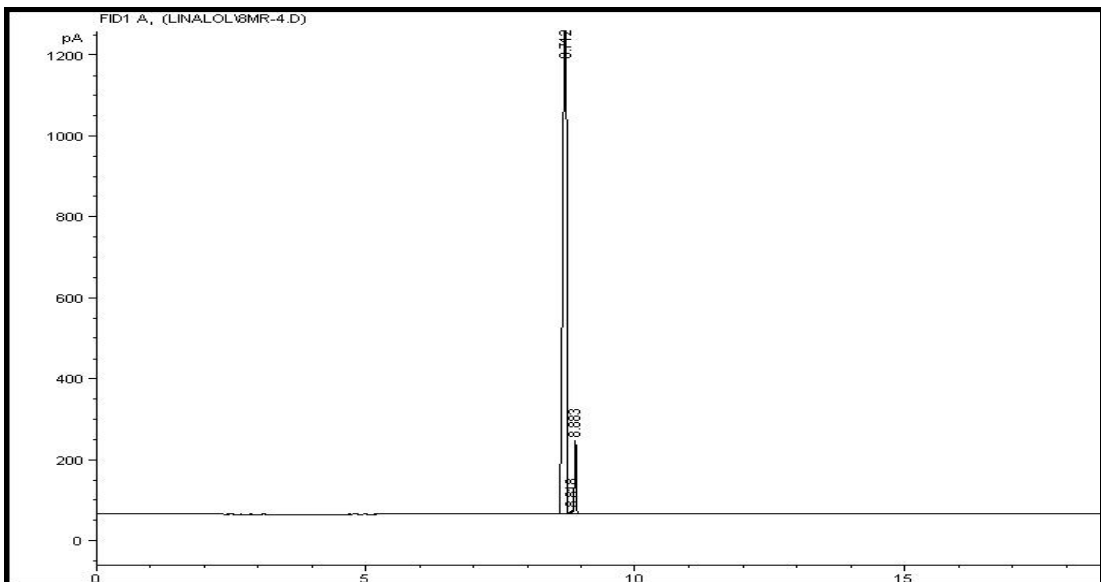
### 10B. Cromatograma C8-2h



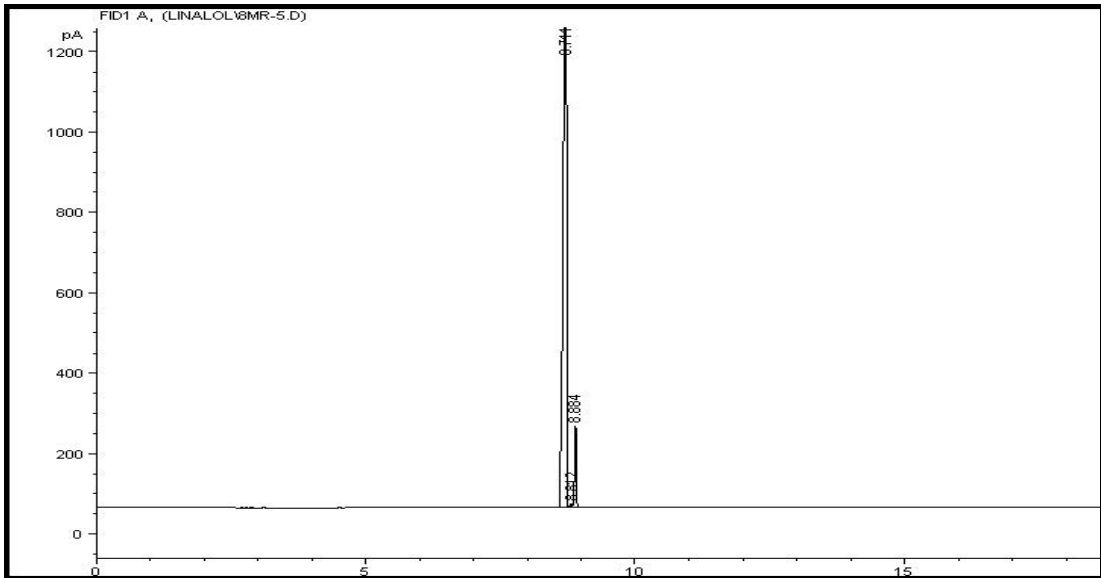
**10C. Cromatograma C8-3h**



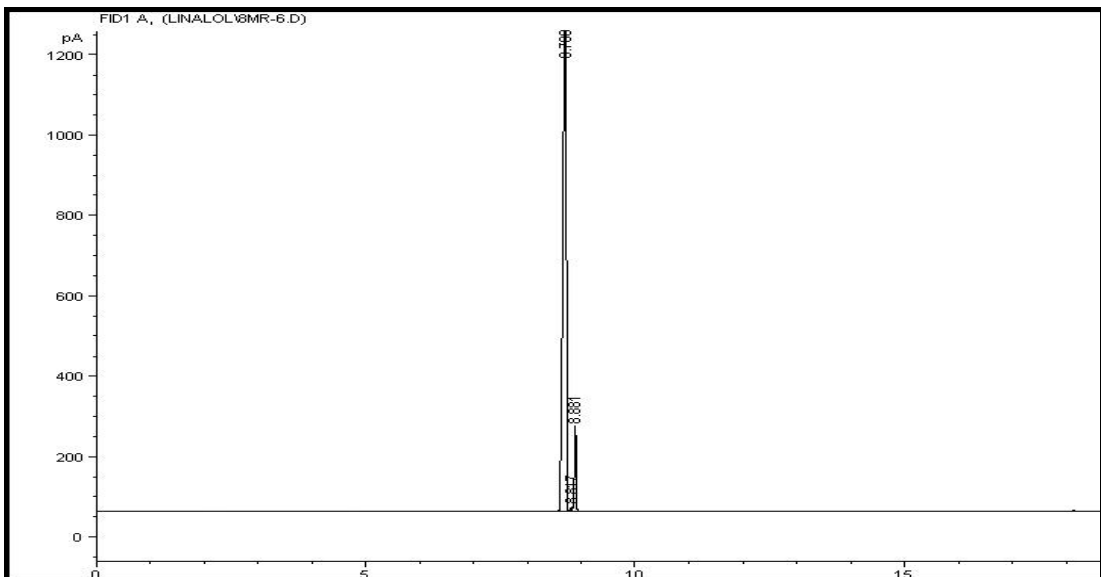
**10D. Cromatograma C8-4h**



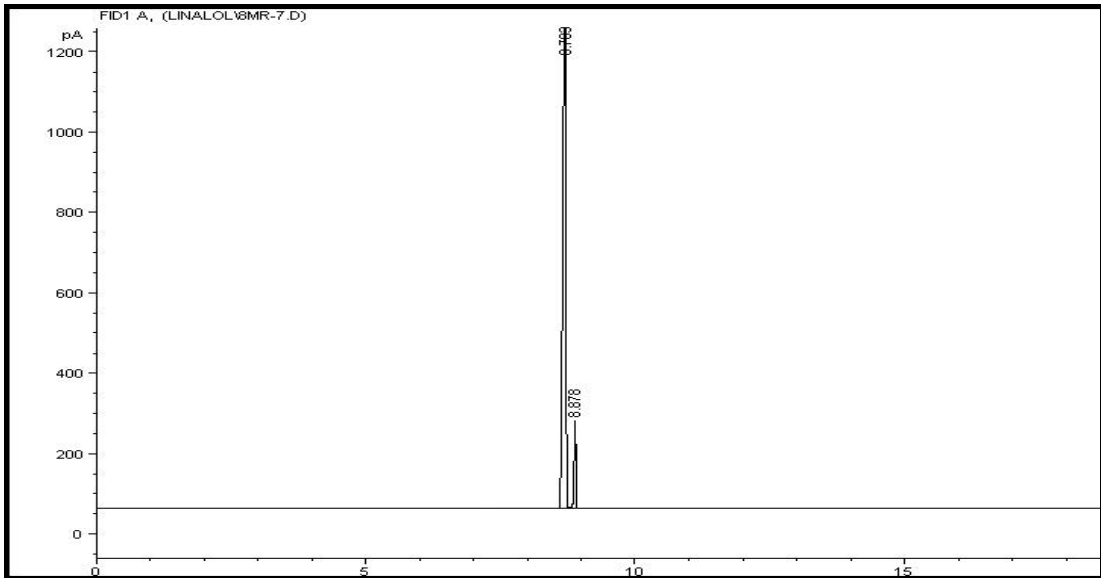
**10E. Cromatograma C8-5h**



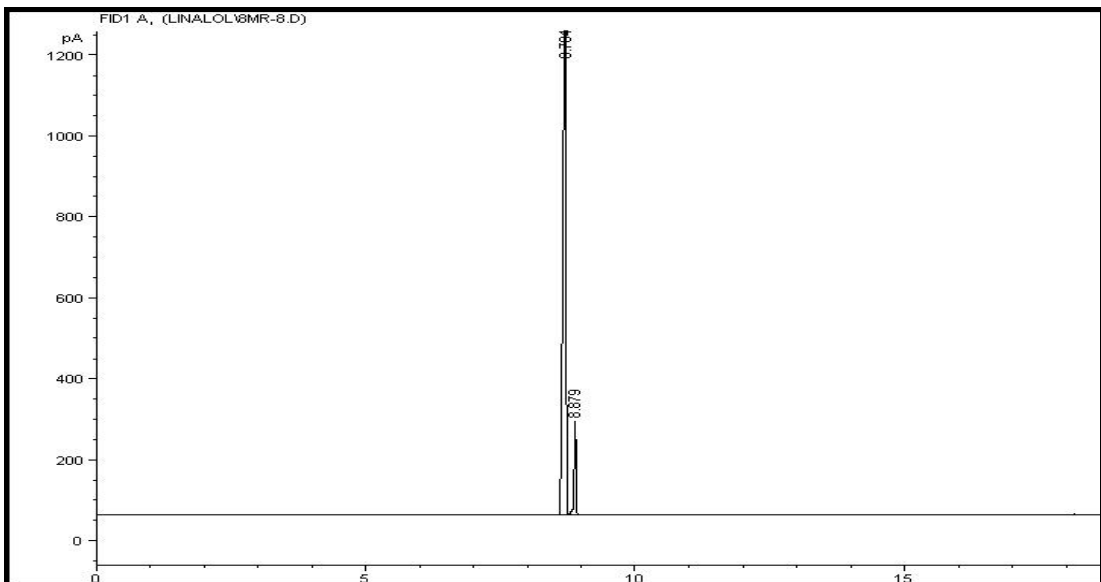
**10F. Cromatograma C8-6h**



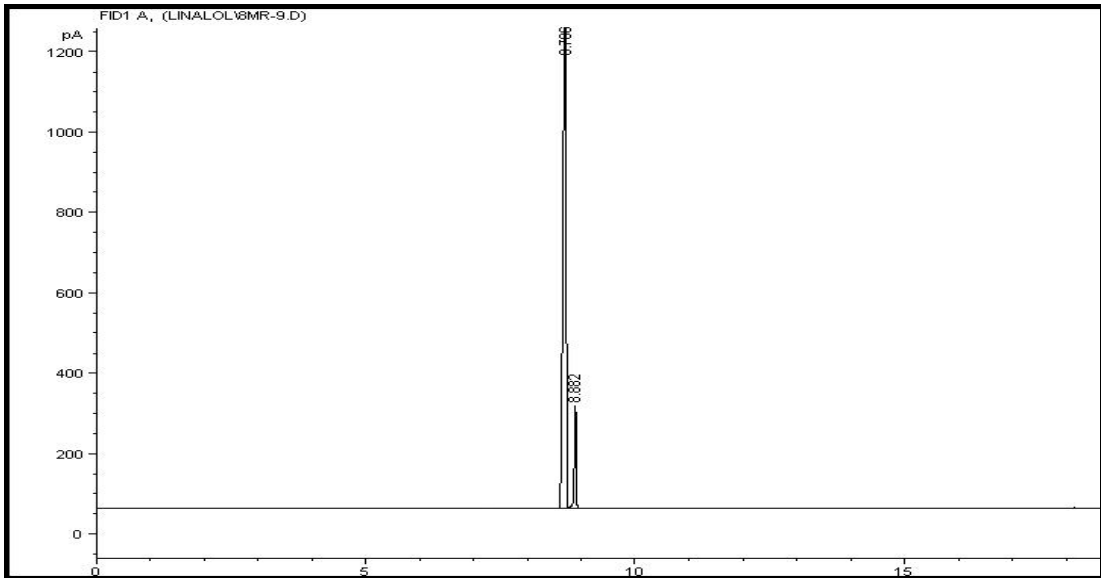
**10G.** Cromatograma C8-7h



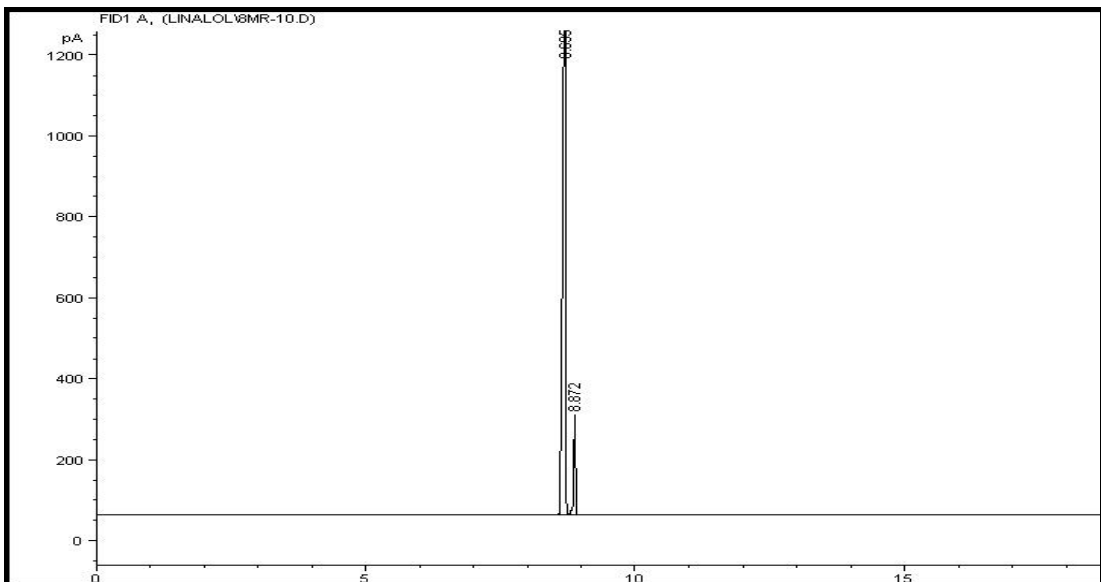
**10H.** Cromatograma C8-8h



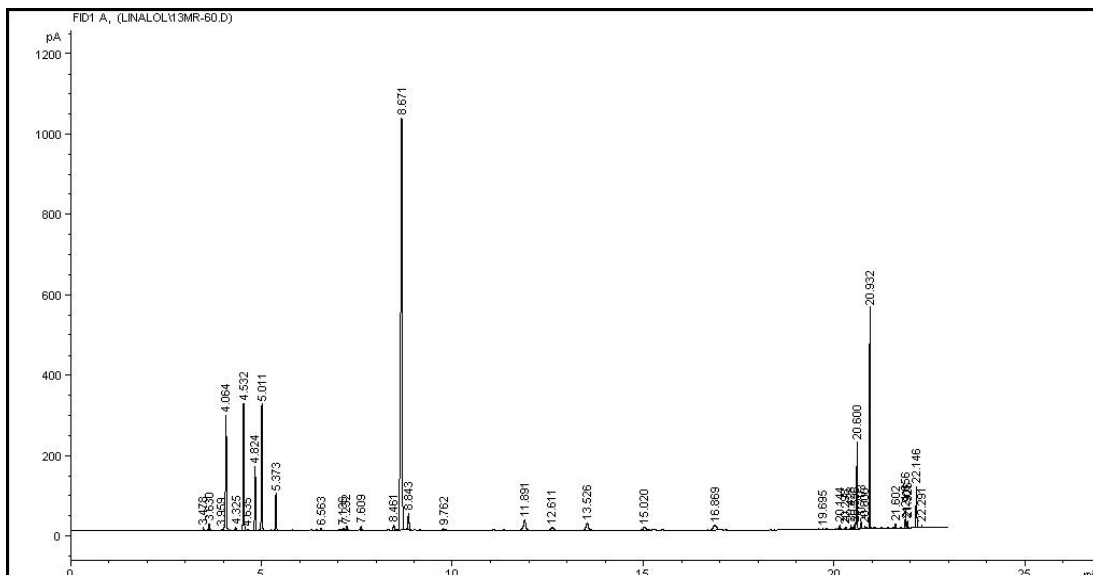
**10I.** Cromatograma C8-9h



**10J.** Cromatograma C8-10h



### Anexo 11. Cromatograma de la reacción utilizando el ácido p-toluensulfónico



### Anexo 12. Cromatograma de la reacción con burbujeo de ácido acético

