

La valorización de biomasa lignocelulósica y de sus derivados supone una alternativa sostenible frente a la utilización de fuentes fósiles para la producción de combustibles y productos químicos. En este contexto, el aprovechamiento de compuestos oxigenados presentes en efluentes acuosos derivados de tratamientos primarios de la biomasa (vía pirólisis rápida), tras un proceso de separación de fases, es fundamental en el esquema actual de bio-refinería. La estrategia consiste en transformar estos compuestos orgánicos en mezclas de hidrocarburos y compuestos aromáticos de utilidad como componentes y/o aditivos en combustibles líquidos. Los materiales catalíticos comúnmente estudiados para este tipo de procesos deben su actividad a sus propiedades multifuncionales. Sin embargo, su actividad en mezclas acuosas complejas y su estabilidad bajo condiciones de reacción más próximas a la realidad industrial continúan siendo un desafío en vistas a su futura aplicación.

La presente Tesis Doctoral se centra en el diseño de nuevos catalizadores heterogéneos que sean activos y resistentes en reacciones de condensación consecutivas en fase acuosa de mezclas de compuestos oxigenados ligeros ( $C_1$ - $C_4$ ) bajo condiciones de reacción moderadas. En este sentido, este trabajo difiere de los estudios habituales que emplean compuestos modelo de manera individual y en ausencia de agua.

En primer lugar, óxidos mixtos (incluyendo  $Ce_xZr_{1-x}O$  e hidrotalcitas), que han sido ampliamente utilizados en reacciones de condensación y cetonización, muestran buenos resultados catalíticos en la condensación en fase acuosa, pero graves problemas de estabilidad debido principalmente al *leaching* de la fase activa de estos materiales. Esto demuestra la necesidad de desarrollar nuevos catalizadores ácidos

## Resumen

---

capaces de operar en sistemas complejos en presencia de agua y ácidos orgánicos, bajo condiciones de reacción moderadas.

En este sentido, la adición de HF durante la síntesis de catalizadores basados en  $\text{TiO}_2$ , permite obtener materiales donde se expone mayoritariamente el plano  $\{001\}$ , que es catalíticamente más activo. Además, los sitios ácidos de Lewis presentes en estos materiales de  $\text{TiO}_2$  facetados, presentan una gran estabilidad en reacciones de condensación, especialmente en presencia de ácidos y grandes cantidades de agua. Esta estrategia permite desarrollar materiales con mejor actividad catalítica y estabilidad que otros catalizadores comerciales basados en  $\text{TiO}_2$ .

Por otra parte, la síntesis hidrotérmal de óxidos metálicos basados en Nb y W-Nb permite obtener materiales cuya estructura cristalina, propiedades texturales y propiedades ácidas pueden ser modificadas controlando la composición y las condiciones de calcinación aplicadas. Esto permite obtener catalizadores optimizados respecto a los empleados en literatura, que muestran gran actividad y elevada estabilidad en reacciones de condensación de compuestos oxigenados en fase acuosa.

Por último, se han desarrollado nuevos materiales basados en óxidos mixtos de estaño, titanio y/o niobio ( $\text{Sn}_x\text{Ti}_y\text{Nb}_z\text{O}$ ) preparados por coprecipitación que presentan mayoritariamente la estructura tipo rutilo del  $\text{SnO}_2$ , la cual posee características hidrófobas. El control de la composición y las condiciones de calcinación permite obtener óxidos con estructuras cristalinas uniformes, altas áreas superficiales y mayor densidad de sitios ácidos de Lewis respecto a los respectivos óxidos comerciales. Estos materiales son catalizadores activos y muy resistentes en la valorización de compuestos oxigenados presentes en efluentes acuosos derivados de distintos tratamientos de la biomasa.