

La valorització de biomassa lignocel·lulòsica i dels seus derivats suposa una alternativa sostenible enfront de la utilització de fonts fòssils per a la producció de combustibles i productes químics. En aquest context, l'aprofitament de compostos oxigenats presents en efluent aquosos derivats de tractaments primaris de la biomassa (via piròlisi ràpida), després d'un procés de separació de fases, és fonamental en l'esquema actual de bio-refineria. L'estratègia consisteix a transformar aquests compostos orgànics en mescles d'hidrocarburs i compostos aromàtics d'utilitat com a components o additius en combustibles líquids. Els materials catalítics comunament estudiats per a aquest tipus de processos deuen l'activitat a les seues propietats multifuncionals; no obstant això, la seua activitat en mescles aquoses complexes i la seua estabilitat sota condicions de reacció més pròximes a la realitat industrial continuen sent un desafiament amb vista a la seua futura aplicació.

La present tesi doctoral se centra en el disseny de nous catalitzadors heterogenis que siguen actius i resistents en reaccions de condensació consecutives en fase aquosa de mescles de compostos oxigenats lleugers (C₁-C₄) sota condicions de reacció moderades. En aquest sentit, aquest treball difereix dels estudis habituals, que empren compostos model de forma individual i en absència d'aigua.

En primer lloc, òxids mixts (inclosos Ce_xZr_{1-x}O i hidrotalcites), que han sigut àmpliament utilitzats en reaccions de condensació i cetonització, mostren bons resultats catalítics en la condensació en fase aquosa, però greus problemes d'estabilitat a causa principalment de la lixiviació de la fase activa d'aquests materials. Això demostra la necessitat de desenvolupar nous catalitzadors àcids capaços d'operar en sistemes

complexos en presència d'aigua i àcids orgànics, sota condicions de reacció moderades.

En aquest sentit, l'addició d'HF durant la síntesi de catalitzadors basats en TiO_2 , permet obtenir materials on s'exposa majoritàriament el plànol $\{001\}$, que és catalíticament més actiu. A més, els llocs àcids de Lewis presents en aquests materials de TiO_2 facetats, presenten una gran estabilitat en reaccions de condensació, especialment en presència d'àcids i grans quantitats d'aigua. Aquesta estratègia permet desenvolupar materials amb millor activitat catalítica i estabilitat que altres catalitzadors comercials basats en TiO_2 .

D'altra banda, la síntesi hidrotermal d'òxids metàl·lics basats en Nb i W-Nb permet obtenir materials l'estructura cristal·lina, les propietats texturals i les propietats àcides dels quals poden ser modificats controlant la composició i les condicions de calcinació aplicades. Això permet obtenir catalitzadors optimitats respecte als emprats en la literatura, que mostren gran activitat i elevada estabilitat en reaccions de condensació de compostos oxigenats en fase aquosa.

Finalment, s'han desenvolupat nous materials basats en òxids mixts d'estany, titani o niobi ($\text{Sn}_x\text{Ti}_y\text{Nb}_z\text{O}$) preparats per coprecipitació, que presenten majoritàriament l'estructura tipus rútil del SnO_2 , la qual té característiques hidròfobes. El control de la composició i les condicions de calcinació permeten obtenir òxids amb estructures cristal·lines uniformes, altes àrees superficials i major densitat de llocs àcids de Lewis respecte als respectius òxids comercials. Aquests materials són catalitzadors actius i molt resistents en la valorització de compostos oxigenats presents en efluent aquosos derivats de diferents tractaments de la biomassa.