

RESUMEN

La biomasa particularmente de tipo ligno-celulósica proveniente de residuos agrícolas y forestales —que no compite con el uso de la tierra para otros cultivos o para la producción de alimentos— se presenta como una alternativa para la producción de productos químicos y combustibles, reduciendo así nuestra dependencia de las materias primas de origen fósil. Actualmente, los procesos de transformación de materias primas renovables (i.e. biomasa vegetal) para la obtención de hidrocarburos y otros productos químicos, resultan en general, más costosos que los procesos convencionales, haciendo que los procesos de valorización de la biomasa y los bio-productos obtenidos no sean competitivos frente a sus análogos derivados del petróleo. Por ello, pensamos que un importante desafío para los químicos es intentar desarrollar nuevas rutas catalíticas para convertir la biomasa y sus derivados en productos químicos y combustibles a través de procesos sostenibles y económicamente viables.

En esta tesis doctoral han sido desarrollados catalizadores sólidos y procesos catalíticos para llevar a cabo distintas transformaciones de derivados de biomasa mediante reacciones consecutivas o en cascada (procesos en "one pot"), obteniendo productos químicos de alto valor añadido. Las valorizaciones de derivados de biomasa estudiadas comprendieron tanto compuestos plataforma derivados de fracciones ricas en celulosa y hemicelulosa (i.e. furfural y 2-metifurano) como de aquellos derivados de fracciones ricas en lignina (i.e. guayacol, siringaldehído, etc.).

Uno de los derivados de la biomasa que ha sido estudiado es el furfural, para cuya transformación a alcoholes furfúrico y tetrahydro-furfúrico, se desarrollaron catalizadores de hidrogenación selectiva basados en metales soportados sobre distintos óxidos metálicos. En particular, se obtuvieron elevadas selectividades al alcohol furfúrico en la hidrogenación selectiva de furfural trabajando con catalizadores basados en Pt soportado, mientras que se lograron excelentes rendimientos al alcohol tetrahydro-furfúrico al utilizar catalizadores del tipo Ru/Al₂O₃ y Ru/ZrO₂. Con el catalizador Ru/ZrO₂ se alcanzaron los mejores resultados, mostrando además una gran estabilidad durante varios re-usos, incluso en medios de reacción acuosos. Además, se ha demostrado que los distintos polimorfos presentados por el ZrO₂ influyen en la actividad catalítica de estos materiales.

También ha sido investigada la obtención directa de furfural éteres a partir de furfural mediante un proceso reactivo en cascada que involucra etapas de eterificación y reducción (eterificación-reductiva), para el cual desarrollamos catalizadores basados en paladio soportado sobre distintos óxidos metálicos. Los mejores resultados fueron obtenidos con los catalizadores Pd/ ZrO₂ y Pd/TiO₂ que en combinación con alcoholes (i.e. butanol, pentanol, hexanol, etc.) resultaron activos para la síntesis de éteres furfúricos y éteres tetrahydro-furfúricos, siendo estos últimos compuestos importantes por su aplicación como aditivos de combustibles.

La transformación catalítica del 2-metilfurano —derivado del furfural— mediante un proceso de hidrólisis/condensación para generar productos intermedios que tras hidrogenación dan lugar a compuestos con aplicación industrial también fue abordada. Así, se ha desarrollado un proceso que utiliza un catalizador sólido ácido tipo resina polimérica de intercambio iónico en combinación con un sistema reactivo/disolvente benigno (agua/etanol), el cual resulta ventajoso con respecto a los procesos conocidos que utilizan ácidos minerales u orgánicos. Además, el estudio incluye la propuesta de un posible mecanismo de reacción para el proceso (modelo cinético de primer orden), confirmando que la hidrólisis de 2-metilfurano es la etapa limitante de la velocidad del proceso completo.

Por último, se estudió la transformación catalítica de compuestos fenólicos derivados de la lignina en una mezcla acuosa a través de la reacción de hidrogenación/hidrodesoxigenación catalizada por materiales basados en Pd, Pt y Ru soportados sobre distintos óxidos metálicos, demostrándose que la capacidad de hidrodesoxigenación de estos materiales resultó ser dependiente del tipo de metal y del tipo de soporte utilizado. Con catalizadores de Ru y Pd se alcanzaron los mejores rendimientos a productos de hidrodesoxigenación (HDO), resultando además activos para la mejora de una fracción de oligómeros derivados de la despolimerización de lignina, con buenos rendimientos a monómeros fenólicos y C6-C8 alcoholes.

En definitiva, el trabajo desarrollado en esta tesis muestra como a través del estudio de distintos catalizadores sólidos multifuncionales, con propiedades específicas y controladas, y bajo condiciones de reacción adecuadas, se pueden desarrollar procesos catalíticos para transformar compuestos plataforma derivados de la biomasa en una serie de productos químicos con diversas e interesantes aplicaciones.