

INDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO 01: Introducción General

	Pág.
1.1. Producción de bio-combustibles a partir de la biomasa	4
1.2. Producción de productos químicos a partir de la biomasa	6
1.3. El concepto de “bio-refinería”	10
1.4. Compuestos plataforma obtenidos a partir de celulosa y hemi-celulosa	13
1.5. El furfural y sus derivados	14
1.6. La lignina y sus derivados	20
1.6.1. Métodos de extracción y aislamiento de la lignina	
1.6.2. La lignina como fuente de productos de interés	
1.6.3. Obtención de moléculas plataforma a partir de la lignina	
1.7. Referencias	38

CAPÍTULO 02: Objetivos

	Pág.
2.1. Objetivo general	47
2.2. Objetivos específicos	48

CAPÍTULO 03: Procedimientos Experimentales

	Pág.
3.1. Materiales	49
3.1.1. Reactivos y catalizadores comerciales	
3.2. Síntesis de soportes tipo óxido metálico	52
3.2.1. Síntesis de óxido de zirconio (mezcla de fases: monoclinica y tetragonal)	
3.2.2. Síntesis de óxidos mixtos basados en óxido de zirconio	
3.3. Síntesis de catalizadores	54
3.3.1. Síntesis de catalizadores de Platino soportado (impregnación a volumen de poro)	

- 3.3.2. Síntesis de catalizadores de Rutenio soportado (método deposición-precipitación)
- 3.3.3. Síntesis de catalizadores de Rutenio soportado (impregnación a volumen de poro)
- 3.3.4. Síntesis de catalizadores de Paladio soportado (impregnación a volumen de poro)
- 3.3.5. Síntesis de zeolitas Beta (H-BETA)
- 3.3.6. Síntesis de zeolita Mordenita (H-MOR)

3.4. Análisis y caracterización de catalizadores 57

- 3.4.1. Análisis de difracción de rayos X (XRD, X-Ray Diffraction)
- 3.4.2. Espectroscopia de emisión atómica – plasma de acoplamiento inductivo (ICP, Inductively Coupled Plasma)
- 3.4.3. Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF, X-Ray Fluorescence)
- 3.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy)
- 3.4.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy)
- 3.4.6. Análisis textural. Isotermas de adsorción de nitrógeno
- 3.4.7. Análisis termogravimétrico (TGA, Thermogravimetric Analysis)
- 3.4.8. Análisis de reducción mediante temperatura programada (TPR, Temperature-Programmed Reduction)

3.5. Técnicas de análisis para reactivos y productos 65

- 3.5.1. Análisis por cromatografía de gases (GC, Gas Chromatography)
- 3.5.2. Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS, Gas Chromatography-Mass Spectrometry)
- 3.5.3. Análisis por cromatografía líquida de alta presión mediante exclusión por tamaño (HPLC-SEC, High Pressure Liquid Chromatography - Size Exclusion Chromatography)
- 3.5.4. Análisis elemental: C, H, N y S (EA, Elemental Analysis)
- 3.5.5. Resonancia magnética nuclear (NMR-¹H y ¹³C, Nuclear Magnetic Resonance ¹H y ¹³C)

3.6. Procedimientos para el desarrollo de los experimentos catalíticos 72

- 3.6.1. Reacciones de hidrogenación de furfural
- 3.6.2. Reacciones de eterificación-reductiva de furfural
- 3.6.3. Reacciones de hidrólisis/condensación de derivados furánicos
- 3.6.4. Reacciones de hidrodeshidrogenación/hidrogenación de compuestos fenólicos derivados de lignina
- 3.6.5. Fórmulas utilizadas

3.7. Referencias 78

CAPÍTULO 04: Hidrogenación Selectiva de Furfural

	Pág.
4.1. Introducción	81
4.1.1. Hidrogenación de furfural	
4.1.2. Descarboxilación de furfural	
4.1.3. Hidrogenólisis de derivados furánicos	
4.2. Estudios preliminares con catalizadores comerciales	93
4.3. Estudios con catalizadores basados en Platino	94
4.3.1. Catalizadores de Platino soportado sobre óxidos metálicos simples	
4.3.2. Catalizadores de Platino soportado sobre óxidos metálicos mixtos	
4.4. Estudios con catalizadores basados en Rutenio	104
4.4.1. Catalizadores de Rutenio soportado sobre óxidos metálicos simples	
4.4.2. Estudios para la obtención selectiva de alcohol tetrahydro-furfurílico (THFALOH) con los catalizadores Ru/Al ₂ O ₃ y Ru/ZrO ₂	
4.4.3. Estudio de la influencia del soporte en el catalizador Ru/Al ₂ O ₃	
4.4.4. Estudio de re-usos y estabilidad de los catalizadores Ru/ZrO ₂ y Ru/Al ₂ O ₃	
4.4.5. Estudio de re-usos y estabilidad del catalizador Ru/ZrO ₂ en presencia de agua	
4.4.6. Estudio de la influencia de la fase de ZrO ₂ en el catalizador Ru/ZrO ₂	
4.4.7. Estudio de catalizadores de Ru soportado sobre óxidos mixtos conteniendo ZrO ₂	
4.5. Conclusiones	146
4.6. Referencias	149

CAPÍTULO 05: Eterificación-Reductiva de Furfural

	Pág.
5.1. Introducción	155
5.2. Catalizadores basados en Paladio sobre distintos óxidos metálicos	163
5.3. Estudio de catalizadores de Paladio soportado sobre óxido de zirconio	172
5.3.1. Efecto de la temperatura de reacción en catalizadores Pd/ZrO ₂	
5.3.2. Efecto de la cantidad de catalizador Pd/ZrO ₂ en la eterificación-reductiva de furfural	
5.3.3. Efecto del contenido metálico del catalizador Pd/ZrO ₂ en la eterificación-reductiva de furfural	

- 5.3.4. Efecto del tamaño del alcohol en la eterificación-reductiva de furfural con el catalizador Pd/ZrO₂
- 5.3.5. Efecto de la presencia de agua en la eterificación-reductiva de furfural con catalizadores Pd/ZrO₂
- 5.3.6. Estabilidad y re-uso del catalizador Pd/ZrO₂ Monoclínico en la eterificación-reductiva de furfural
- 5.3.7. Estudio del mecanismo de reacción para la eterificación-reductiva de furfural con 1-butanol catalizada por Pd/ZrO₂

5.4. Catalizadores basados en Paladio soportado sobre óxido de titanio	205
5.5. Conclusiones	212
5.6. Referencias	216

CAPÍTULO 06: Hidrólisis / Condensación de Derivados Furánicos

	Pág.
6.1. Introducción	221
6.1.1. Condensación aldólica (Reacción de Claisen-Schmidt)	
6.1.2. Condensación reductiva de furfural	
6.1.3. Condensación de furfural con derivados furánicos	
6.1.4. Condensación de 2-metilfurano con compuestos carbonílicos	
6.2. Estudio de la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizada por resinas poliméricas de intercambio iónico	228
6.2.1. Efecto del tipo de disolvente	
6.2.2. Estudio del efecto de la concentración de agua en el sistema	
6.2.3. Estudio del efecto de la temperatura de reacción	
6.2.4. Estudio del efecto de la cantidad de catalizador en el sistema	
6.2.5. Estudio de distintas resinas poliméricas de intercambio iónico como catalizadores heterogéneos	
6.2.6. Estudio de la capacidad de regeneración de la resina Amberlyst® 15 como catalizador en la reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano	
6.3. Estudio de la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizada por sólidos ácidos tipo aluminosilicato (Zeolitas)	240
6.3.1. Efecto de la estructura de la zeolita	
6.3.2. Efecto de la relación molar Si/Al y el carácter hidrófobo de la zeolita H-Beta	
6.4. Estudio cinético para el proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizada por Amberlyst® 15	248

6.4.1. Propuesta de un mecanismo para la hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizada por Amberlyst® 15	
6.4.2. Propuesta de un modelo cinético para hidrólisis/condensación de 2-metilfurano catalizada por Amberlyst® 15	
6.4.3. Estudio de la condensación (hidroxi-alquilación) de 2-metilfurano con pentanal catalizada por Amberlyst® 15	
6.5. Estudio del proceso de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano con furano catalizada por Amberlyst® 15	278
6.6. Estudio de la hidrogenación del producto de la reacción de hidrólisis/condensación de 2-metilfurano	287
6.7. Conclusiones	294
6.8. Referencias	297

CAPÍTULO 07: Hidrogenación / Hidrodesoxigenación de Compuestos Fenólicos Derivados de Lignina

	Pág.
7.1. Introducción	301
7.1.1. Catalizadores para hidrotratamiento	
7.1.2. Catalizadores basados en metales nobles	
7.1.3. Mecanismos involucrados en el proceso de hidrodesoxigenación	
7.1.4. Materiales basados en metales soportados para la hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos derivados de lignina	
7.2. Actividad catalítica de materiales basados en Paladio soportado sobre óxidos metálicos	324
7.3. Actividad catalítica de materiales basados en Platino soportado sobre óxidos metálicos	331
7.4. Actividad catalítica de materiales basados en Rutenio soportado sobre óxidos metálicos	337
7.5. Comparación de la actividad catalítica de catalizadores en función del metal: Pd, Pt o Ru soportado sobre óxidos metálicos	344
7.6. Actividad de catalizadores de Pd, Pt o Ru en función del tiempo de reacción o la presión inicial de hidrógeno	346
7.7. Actividad catalítica de catalizadores de hidro-desulfuración (HDS): NiMo/Al₂O₃ y CoMo/SiO₂-Al₂O₃	351
7.7.1. Comparación de catalizadores de Paladio con catalizadores de hidro-desulfuración (HDS)	

7.7.2. Comparación de catalizadores de Platino con catalizadores de hidrodesulfuración (HDS)

7.7.3. Comparación de catalizadores de Rutenio con catalizadores de hidrodesulfuración (HDS)

7.8. Hidrogenación/Hidrodesoxigenación de una fracción orgánica obtenida mediante despolimerización de lignina tipo Kraft	358
7.9. Conclusiones	376
7.10. Referencias	379

CAPÍTULO 08: Conclusiones Generales

	Pág.
8.1. Hidrogenación selectiva de furfural	383
8.2. Eterificación-Reductiva de furfural	385
8.3. Hidrólisis/Condensación de derivados furánicos	386
8.4. Hidrogenación/Hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos derivados de lignina	388

CAPÍTULO 09: Anexos

	Pág.
9.1. Índice de figuras	391
Capítulo 01: Introducción General	
Capítulo 03: Procedimientos Experimentales	
Capítulo 04: Hidrogenación Selectiva de Furfural	
Capítulo 05: Eterificación-Reductiva de Furfural	
Capítulo 06: Hidrólisis/Condensación de Derivados Furánicos	
Capítulo 07: Hidrogenación/Hidrodesoxigenación de Compuestos Fenólicos Derivados de Lignina	
9.2. Índice de tablas	405
Capítulo 01: Introducción General	
Capítulo 03: Procedimientos Experimentales	
Capítulo 04: Hidrogenación Selectiva de Furfural	
Capítulo 05: Eterificación-Reductiva de Furfural	
Capítulo 06: Hidrólisis/Condensación de Derivados Furánicos	
Capítulo 07: Hidrogenación/Hidrodesoxigenación de Compuestos Fenólicos Derivados de Lignina	