

TRANSFORMACIÓN DE RESIDUOS DE BIOMASA PARA OBTENER CATALIZADORES DE INTERÉS PARA LA INDUSTRIA QUÍMICA

P PATENTED TECHNOLOGY

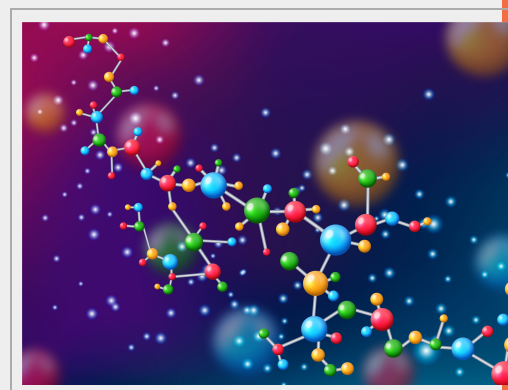
CONTACT DETAILS:

Relaciones con la Empresa
Oficina de Transferencia de Resultados de la Investigación-OTRI
Universidad de Alicante
Tel.: +34 96 590 99 59
Email: areaempresas@ua.es
<http://innoua.ua.es>

ABSTRACT

El grupo de investigación de *Materiales Carbonosos y Medio Ambiente* (MCMA) de la Universidad de Alicante ha desarrollado un nuevo procedimiento para preparar catalizadores heterogéneos a partir de residuos de biomasa basados en nanopartículas metálicas altamente dispersas.

Este procedimiento se caracteriza porque es muy sencillo, comprende pocas etapas de síntesis, las condiciones de síntesis son suaves y es respetuoso con el medioambiente. Además, es fácil de escalar a nivel industrial, permite la revalorización de cualquier tipo de residuo derivado de la biomasa y tiene un bajo coste de fabricación. Los catalizadores sintetizados presentan un excelente comportamiento catalítico usando bajos contenidos de metales nobles de transición, pudiendo convertirse en candidatos muy prometedores para reemplazar a los actuales catalizadores comerciales en la obtención de moléculas de gran interés para el sector químico, como, por ejemplo, en la conversión del ácido levulínico a gamma-valerolactona. Se buscan empresas interesadas en adquirir esta tecnología para su explotación comercial.



INTRODUCTION

La bioeconomía consiste en proporcionar soluciones sostenibles y permitir la transformación hacia una economía sostenible. En este sentido, las biorrefinerías son esenciales para el desarrollo de la bioeconomía, ya que sustituyen los recursos fósiles por recursos renovables, convirtiendo la biomasa en combustibles, electricidad y productos químicos. En este contexto, hay que destacar la importancia de las "moléculas plataforma", que son moléculas derivadas de biomasa que sirven como materiales de partida para la preparación de productos químicos de diversa índole. Entre estas "moléculas plataforma", cabe mencionar: los ácidos succínico, fumárico, maleico, aspártico, glucárico, glutámico, itacónico, levulínico, el glicerol, sorbitol, xilitol, etanol, etc.

En el caso concreto del ácido levulínico, la reactividad de los grupos funcionales cetona y carboxílico lo dotan de una gran versatilidad, pudiendo preparar a partir de éste un elevado número de moléculas de gran interés, tales como: ésteres, ácido acrílico, gamma-valerolactona, etc.

La gamma-valerolactona (en adelante, GVL) puede obtenerse a partir de la hidrogenación catalítica del ácido levulínico. La GVL es una molécula de gran interés, tanto por sus propiedades (es miscible en agua, biodegradable y poco volátil), como por su amplio abanico de aplicaciones: como aditivo en alimentación y cosmética, es un disolvente verde, como precursor en la síntesis de

moléculas de alto valor añadido (p.e. buteno, ácido valérico, etc.), en la preparación de combustibles o aditivos para combustibles (ésteres valéricos), etc.

Los catalizadores heterogéneos más empleados en la hidrogenación del ácido levulínico a GVL están basados en rutenio. La mayoría de estos catalizadores contiene cantidades de rutenio relativamente altas (entre el 1-5 % en peso), y la reacción catalítica se lleva a cabo empleando temperaturas superiores a los 100 °C, siendo ambos factores críticos en los elevados costes del proceso global, tanto desde un punto de vista económico como energético.

Se han llevado a cabo estudios en los que el material carbonoso empleado como soporte catalítico se ha preparado a partir de un residuo de biomasa. Por ejemplo, se ha empleado cáscara de arroz, cáscara de almendra, cañas de algodón, etc., cuya transformación requiere elevadas temperaturas, numerosas etapas experimentales, largos períodos de síntesis y agentes activantes peligrosos para el medioambiente, obteniéndose además conversiones del ácido levulínico y selectividades hacia la GVL moderadas, con los consiguientes inconvenientes en términos económicos y energéticos.

Por consiguiente, se hace necesario encontrar un procedimiento adecuado para preparar catalizadores heterogéneos con bajos contenidos de fase metálica que puedan emplearse en procedimientos como la hidrogenación selectiva de ácido levulínico a GVL en condiciones suaves de reacción, de manera que se minimice el coste económico y energético del proceso global, y que esté alineado con los objetivos de la economía circular.

TECHNICAL DESCRIPTION

Con la finalidad de resolver los problemas descritos anteriormente, se ha desarrollado un nuevo procedimiento para preparar **catalizadores heterogéneos** constituidos por **materiales carbonosos derivados de residuos de biomasa y nanopartículas metálicas altamente dispersas con bajo contenido en metales de transición**.

El procedimiento para obtener estos novedosos catalizadores comprende las siguientes **etapas**:

- 1. Procesar la biomasa.** Los residuos de biomasa ricos en lignocelulosa (puede ser cualquier tipo de biomasa, por ejemplo: cáscara de cacao, cáscara de almendra, cañamiza, eucalipto, etc.) se someten a un proceso de molienda y tamizado para conseguir un tamaño de partícula óptimo. Posteriormente, se lavan para eliminar materia inorgánica. Finalmente, se secan en una estufa.
- 2. Carbonizar los residuos de biomasa** procesados en un reactor autoclave en presencia de una disolución acuosa (a este proceso se le denomina carbonización hidrotermal). El tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura moderada durante un determinado tiempo.
- 3. Activar el carbonizado** obtenido en la etapa anterior. El carbonizado se somete a un tratamiento térmico de activación en un horno tubular usando una rampa de calentamiento concreta hasta alcanzar una determinada temperatura, la cual se mantiene durante un tiempo. Este proceso se lleva a cabo en atmósfera inerte.
- 4. Lavar el carbón activado** resultante en la etapa anterior. Para ello, se llevan a cabo diferentes lavados con agua destilada a temperatura moderada hasta alcanzar un pH neutro.
- 5. Secar el carbón activado.** El carbón activado obtenido en la etapa anterior se seca a una determinada temperatura durante un tiempo concreto.
- 6. Impregnar el carbón activado con el precursor metálico.** A una dispersión acuosa de carbón activado, se le añade una disolución acuosa de una sal inorgánica de un metal de transición (rutenio, paladio, hierro o renio), y se agita a temperatura ambiente durante un tiempo concreto.
- 7. Reducir la fase metálica con un agente reductor.** A la suspensión anterior, se le añade una disolución acuosa de un agente reductor (preferentemente un hidruro metálico) a una determinada concentración, y se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante un tiempo concreto. Posteriormente, el catalizador obtenido se filtra y se lava con agua destilada para eliminar el disolvente.
- 8. Secar el catalizador heterogéneo obtenido.** Para ello, se utiliza una temperatura moderada durante un tiempo concreto.

TECHNOLOGY ADVANTAGES AND INNOVATIVE ASPECTS

VENTAJAS DE LA TECNOLOGÍA

A continuación, se enumeran las principales **ventajas** de este novedoso procedimiento:

- 1) Comprende **pocas etapas** y es **muy sencillo**.
- 2) Se lleva a cabo en **condiciones suaves de reacción**: presión baja, temperatura moderada y tiempos cortos de reacción.
- 3) **Se evita el uso de hidrógeno gas** a elevadas temperaturas.
- 4) Se favorece la formación de **nanopartículas metálicas pequeñas**.
- 5) Se consigue una **alta dispersión** de las nanopartículas metálicas sobre los soportes carbonosos.
- 6) **No se obtienen agregados** de partículas metálicas.
- 7) El catalizador ofrece **muchos sitios activos** para la reacción química en la que se va a utilizar, lo que aporta **mejores resultados** que con los catalizadores comerciales.

- 8) El secado del catalizador se lleva a cabo a una temperatura inferior a los métodos convencionales, lo que **evita que las propiedades electrónicas de la superficie de las nanopartículas metálicas cambien sustancialmente**.
- 9) Permite la **valorización de residuos biomásicos** abundantes (cáscara de cacao, cáscara de almendra, cañamiza, eucalipto, etc.).
- 10) Los catalizadores obtenidos se pueden utilizar en la **conversión química** de multitud de moléculas que tienen un **elevado interés industrial**.
- 11) **Menores costes de producción** que los actuales métodos de síntesis.
- 12) **Menor impacto medioambiental** que los actuales métodos de síntesis.
- 13) Se consigue una **porosidad igual o superior** que con el proceso de activación convencional.
- 14) Se alcanzan **rendimientos superiores** respecto a la activación química convencional.
- 15) El procedimiento es fácilmente **escalable a nivel industrial**.
- 16) **Versatilidad** del método de síntesis: se pueden utilizar residuos de biomasa lignocelulósica dura o blanda de diversa índole (con independencia de su composición y grado de humedad).
- 17) **Bajo contenido metálico** (rutenio, etc.) respecto a los catalizadores comerciales.
- 18) Se consiguen **conversiones** de ácido levulínico (98.4%) y **selectividades** hacia GVL (100%) **mayores** que en el actual estado de la técnica.
- 19) Los catalizadores presentan una **excelente actividad catalítica** en condiciones suaves de reacción (bajas temperaturas, etc.).
- 20) **Gran estabilidad** de los catalizadores obtenidos tras varios ciclos de reacción consecutivos.
- 2.1) **No requiere equipamiento especial**: los equipos utilizados están disponibles en el mercado y son asequibles económicamente para cualquier laboratorio o industria.
- 22) Los **precursores** utilizados son **muy económicos y abundantes**.

ASPECTOS INNOVADORES DE LA TECNOLOGÍA

La principal innovación radica en la **utilización de residuos agrícolas** (biomasa lignocelulósica) para obtener **catalizadores heterogéneos** que contienen **bajas concentraciones de rutenio en forma de nanopartículas metálicas altamente dispersas**.

La presente invención se diferencia de los actuales métodos de síntesis en que:

- 1) Se utilizan carbones activados obtenidos a partir de **residuos de biomasa ricos en lignocelulosa** como soporte de la fase activa.
- 2) Los **contenidos de rutenio son muy inferiores** a los presentes en catalizadores comerciales.
- 3) Se emplean **condiciones de reacción muy suaves**.
- 4) La baja temperatura empleada en el secado del catalizador **evita que las propiedades electrónicas de la superficie de las nanopartículas metálicas cambien sustancialmente**.
- 5) Las **nanopartículas metálicas están altamente dispersas** sobre la superficie del soporte de carbón activado, lo que permite que existan **muchos sitios activos** para que tenga lugar la reacción química de interés con **gran eficiencia y selectividad**.
- 6) Los **agentes activantes** empleados **no son peligrosos para el medioambiente** y, además, se utilizan concentraciones muy bajas respecto a la activación química convencional, lo que **reduce los costes de síntesis y el impacto ambiental**.
- 7) El método es **muy sencillo**, con **pocas etapas y tiempos cortos de síntesis**.

CURRENT STATE OF DEVELOPMENT

Estos novedosos catalizadores heterogéneos (*véase Imagen 1*) se han sintetizado con **éxito a nivel laboratorio**. Esta tecnología se encuentra en un estado de madurez **TRL = 4** (*Technological Readiness Level*).



Imagen 1: Catalizador sintetizado en forma de polvo fino.

Los catalizadores heterogéneos obtenidos mediante este novedoso procedimiento se caracterizan porque:

- Tienen **áreas superficiales** comprendidas entre los **700-2.000 m²·g⁻¹**.
- La fase metálica activa está altamente dispersa en forma de **nanopartículas** cuyo **tamaño promedio** está comprendido entre **1.6-3.0 nm**.
- El contenido final del **metal de transición** está comprendido entre el **0.1-0.60% en peso**.
- En las diferentes condiciones de reacción ensayadas, la **actividad catalítica** en la hidrogenación del ácido levulínico a GVL tiene valores muy cercanos al **100%**.

A continuación, se muestran algunos ejemplos de diferentes residuos de biomasa utilizados en los ensayos de laboratorio para sintetizar estos novedosos catalizadores (*véase Imagen 2*):



Imagen 2: Diferentes residuos de biomasa utilizados en los ensayos de laboratorio, entre ellos: cáscara de cacao, madera de eucalipto y cáscara de almendra, respectivamente.

Los catalizadores obtenidos se han caracterizado mediante diversas técnicas para conocer su estructura y su composición, entre ellos:

- Isotermas de adsorción de N₂ para determinar la textura porosa.
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM) para determinar la morfología de la fase metálica activa y el tamaño medio de las nanopartículas (*véase Imagen 3*).
- Espectroscopía de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) para determinar el contenido final del metal de transición.
- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para conocer las diferentes especies del metal de transición, así como su contenido superficial.

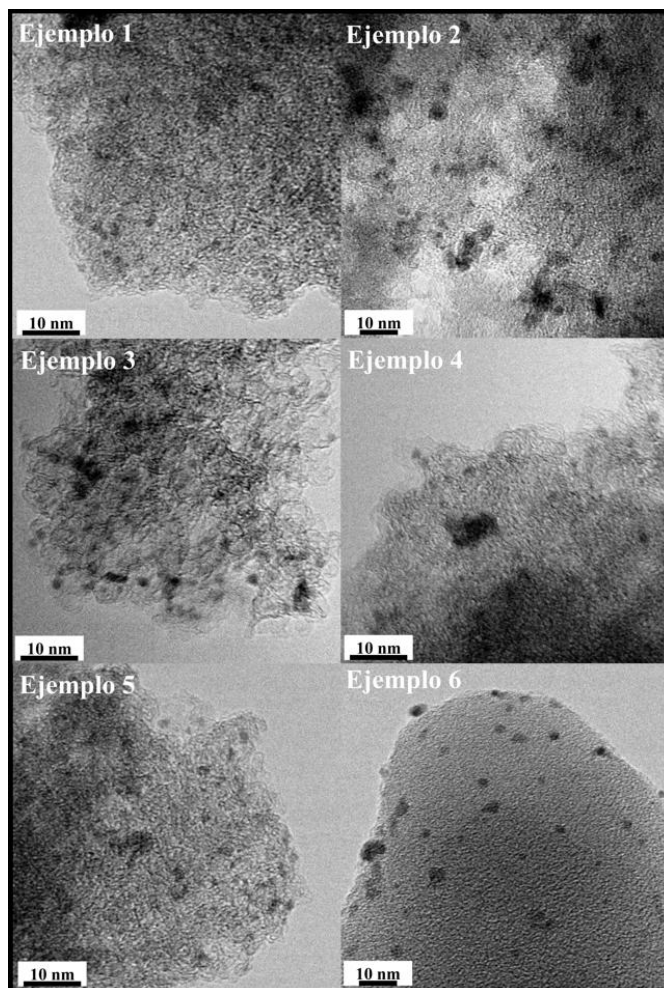


Imagen 3: Micrografías TEM de los diferentes catalizadores sintetizados.

MARKET APPLICATIONS

La presente invención se enmarca tanto en el sector de la **Economía Circular** como en la **obtención de productos químicos de alto valor añadido**.

Concretamente, se ha encontrado un procedimiento novedoso para preparar catalizadores heterogéneos con bajos contenidos en metales de transición a partir de residuos de biomasa lignocelulósica que pueden emplearse exitosamente en la **conversión de compuestos orgánicos** en condiciones suaves de reacción, tales como:

- En la hidrogenación selectiva del ácido levulínico a GVL.
- En la descomposición de moléculas portadoras de hidrógeno.
- En la producción de amoníaco.
- Otras aplicaciones de interés.

Esta tecnología permite obtener materiales carbonosos con muy bajos contenidos de metales de transición, por lo que se postulan como unos **catalizadores muy prometedores para sustituir a los que se utilizan actualmente en la conversión de compuestos orgánicos de interés** (por ejemplo, en la conversión del ácido levulínico a GVL).

En este sentido, los principales sectores de interés son:

- La industria química.
- La industria farmacéutica.
- La gestión de residuos (conversión de biomasa lignocelulósica).

COLLABORATION SOUGHT

Se buscan empresas interesadas en adquirir esta tecnología para su **explotación comercial** mediante:

- Acuerdos de licencia de la patente.

- Desarrollo de nuevas aplicaciones.
- Acuerdos en materia de transferencia de tecnología y de conocimiento.

Perfil de empresa buscado:

- Fabricantes de catalizadores.

INTELLECTUAL PROPERTY RIGHTS

La presente invención se encuentra protegida mediante solicitud de patente:

- *Título de la patente: "Procedimiento de preparación de catalizadores derivados de biomasa lignocelulósica para la conversión de compuestos orgánicos".*
- *Número de solicitud: P202331075.*
- *Fecha de solicitud: 22 de diciembre de 2023.*

MARKET APPLICATION (2)

Materiales y Nanotecnología
Tecnología Química