



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMAS DE POSTGRADO
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



“Obtención de 5-Hidroxmetilfurfural a partir de glucosa proveniente de licores de corteza de pino y eucalipto, utilizando catalizadores sólidos en medio acuoso”

Tesis presentada a la

DIRECCIÓN DE POSTGRADO DE LA UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

para optar al *Grado de Magíster en Cs. de la Ing. c/m en Ingeniería Química*

Dr. Romel Jiménez Concepción, Director del Programa de Graduados en Ciencias de la Ingeniería, con mención en Ingeniería Química, saluda atentamente y tiene el agrado de invitarle al Examen de Grado del Sr. **Nicolás Ignacio Villanueva Martínez**, que se efectuará en el Auditorio Prof. Hugo Segura Gómez, 2do piso, Edificio Gustavo Pizarro Castro, el día miércoles 6 de diciembre de 2017 a las 17.00 hrs.

Profesor Guía:

Teresita Marzialetti B., Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción.

Profesor Comisión Interna:

Ximena García C., Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción.

Profesor Comisión Externa:

Doris Ruiz V., Departamento de Físico-Química, Facultad de Cs. Químicas, Universidad de Concepción.

Concepción, 1 de Diciembre de 2017.

RESUMEN

Los problemas ambientales asociados a los combustibles fósiles y el proyectado agotamiento de las reservas de éstos han fomentado la búsqueda de nuevas fuentes de energía y combustibles, siendo uno de los puntos de interés el uso de carbohidratos como fuentes de energía, al ser éstos la principal fuente de carbono en la naturaleza. Sin embargo, los carbohidratos, al presentar un alto porcentaje de oxígeno en su estructura molecular, presentan baja densidad energética y mala combustión, por lo que deben ser transformados en otros compuestos para ser utilizados como combustibles. Mediante el proceso de deshidratación, los carbohidratos pueden ser transformados en compuestos furánicos, como el 5-hidroximetilfurfural (HMF), objetivo de este estudio.

En este trabajo experimental, se estudiaron el mecanismo y los parámetros de la deshidratación de glucosa y fructosa a HMF sobre catalizadores sólidos (hidrotalcitas, carbones activados y fosfatos de zirconio) en medio acuoso, a concentraciones correspondientes a las que se obtienen de los procesos de hidrólisis ácida de celulosa proveniente de corteza de pino.

Se prepararon dos tipos de hidrotalcita (calcinada y sin calcinar) a partir de hidrotalcitas comerciales. Se prepararon carbones activados ácidos mediante impregnación con ácido fosfórico y ácido fórmico de un carbón activado comercial y se obtuvieron, mediante calcinación, distintas fases de hidrógeno fosfato de zirconio. Los catalizadores fueron caracterizados mediante fisiorción de nitrógeno (área superficial), quimisorción de dióxido de carbono, TPD de amoníaco y dióxido de carbono y titulaciones másicas de hidróxido de sodio en agua. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor batch de acero inoxidable, a temperaturas entre 90°C y 145°C. Se controlaron las condiciones para evitar problemas de difusión tanto interna como externa.

Los resultados mostraron que la deshidratación de glucosa a HMF tiene como paso previo necesario la isomerización de glucosa a fructosa. Esta reacción ocurre sobre catalizadores ácidos de Lewis o sobre catalizadores básicos, es reversible a las temperaturas probadas en este estudio y da origen a subproductos no deseados, principalmente polímeros. La reacción de isomerización muestra mejor selectividad a bajas temperaturas, especialmente en el rango 90°C-100°C. Si bien la isomerización ocurrió tanto sobre hidrotalcitas (que tienen sitios básicos) y fosfatos de zirconio (que tienen sitios ácidos de Lewis), fue considerablemente más selectiva hacia fructosa (producto deseado) sobre hidrotalcitas.

Se encontró que la reacción de deshidratación de fructosa a HMF ocurre en dos pasos irreversibles con velocidades similares y está catalizada por sitios ácidos de Brønsted. El mecanismo en dos pasos irreversibles se observó tanto con los catalizadores de carbón activado como en los fosfatos de zirconio, lo que indica que es una característica

intrínseca de la reacción, más que del catalizador empleado. La reacción mostró ser sensible a la fuerza de los sitios ácidos, mostrando bajo rendimiento y selectividad (menor a 10%) a HMF desde fructosa sobre los catalizadores de carbón activado, mientras que sobre fosfatos de zirconio se alcanzaron rendimientos de casi 60%.

En las condiciones de la reacción, el HMF formado continúa reaccionando, para formar ácido levulínico, ácido fórmico y polímeros, todos productos no deseados. Se probó que la fuerza de los sitios ácidos está relacionada con la formación de compuestos no deseados, especialmente de ácido levulínico, al existir una relación lineal entre la concentración de sitios ácidos fuertes de cada catalizador y la velocidad de formación de ácido levulínico.

A partir de los datos obtenidos, se determinaron las condiciones (temperatura, tiempo de reacción, carga de catalizadores) que maximizaron el rendimiento y selectividad de HMF desde glucosa.