



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA

CATALIZADORES HETEROGÉNEOS PARA LA SÍNTESIS DE PIPERAZINAS A PARTIR DE GLICEROL

TRABAJO FINAL DEL MÁSTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE.

CURSO ACADÉMICO 2015-2016

Presentado por:

Jaime Mazarío Santa-Pau

Dirigido por:

Dr. Marcelo E. Domine

Desarrollado en:

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)

Contenido

Resumen.....	5
Abstract.....	5
1. INTRODUCCIÓN.....	6
1.1 LA BIOMASA.....	6
1.1.1 La biomasa como fuente de productos químicos.....	7
1.1.2 La biomasa como fuente de combustibles.....	9
1.2 EL GLICEROL Y SU VALORIZACIÓN.....	10
1.3. DESHIDRATACIÓN SELECTIVA DEL GLICEROL.....	14
1.3.1 Antecedentes y nuevas perspectivas.....	14
1.3.2 Óxidos metálicos mixtos derivados de hidrotalcitas.....	15
1.4 AMINACIÓN REDUCTIVA.....	18
1.4.1 Catalizadores y reactivos tradicionalmente empleados.....	18
1.4.2 Materiales basados en metales soportados.....	20
2. OBJETIVOS.....	25
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	26
3.1 Materiales.....	26
3.2 Síntesis de catalizadores.....	26
3.2.1 Síntesis de óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas.....	26
3.2.2 Incorporación de Pt y Pd en diferentes soportes.....	28
3.3 Caracterización de catalizadores.....	29
3.3.1 Difracción de Rayos X (de polvo).....	29
3.3.2 Análisis ICP (Inductively Coupled Plasma).....	29
3.3.3 Isotermas de adsorción de nitrógeno.....	29
3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	30
3.4 Experimentos catalíticos.....	30
3.4.1 Deshidratación selectiva de glicerol.....	30
3.4.2 Aminación reductiva de acetol.....	33
3.5. Análisis de las muestras de reacción.....	34
3.5.1. Análisis mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC).....	34
3.5.2. Análisis mediante cromatografía gaseosa (GC).....	35
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	38
4.1 Caracterización físico-química de los catalizadores.....	38
4.1.1 Materiales del tipo hidrotalcitas y óxidos mixtos.....	38

4.1.2 Materiales basados en Pd y Pt soportados sobre alúmina.....	45
4.2 Deshidratación Selectiva de Glicerol.....	48
4.2.1 Reacción en reactor batch (discontinuo)	48
4.2.2 Destilación reactiva (o catalítica) del glicerol	49
4.2.3 Destilación reactiva (o catalítica) de glicerol a presión reducida.....	51
4.2.4 Estudio de la relación M^{2+}/M^{3+} en los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas	53
4.2.5 Reacción en reactor de lecho fijo con alimentación en flujo continuo.....	57
4.2.6 Efecto del contenido de Cu en el catalizador en el reactor de lecho fijo y flujo continuo.....	58
4.2.7 Influencia del tiempo de contacto en la deshidratación selectiva de glicerol en reactor de lecho fijo y flujo en continuo.....	60
4.3 Aminación Reductiva de Acetol	63
4.3.1 Experimentos con catalizadores de Pd y Pt comerciales (1% en peso de contenido metálico).....	63
4.3.2 Experimentos con catalizadores de Pd y Pt comerciales (5% en peso de contenido metálico).....	66
4.3.3 Catalizadores de Pd y Pt soportados preparados por impregnación a humedad incipiente.	67
5. CONCLUSIONES	72
AGRADECIMIENTOS.....	74

Resumen

El objetivo principal del trabajo es el estudio de un proceso para la síntesis de productos nitrogenados de alto valor añadido a partir de glicerol empleando catalizadores heterogéneos sostenibles. En concreto, el trabajo se centra en la transformación del glicerol en compuestos nitrogenados del tipo piperazinas, importantes intermedios en síntesis orgánica. Para ello, se plantea un proceso en dos etapas que comprendería una deshidratación selectiva del glicerol para dar hidroxiacetona (o acetol) y una posterior aminación reductiva del acetol con etilendiamina. El estudio trata de optimizar cada etapa reactiva por separado, teniendo en cuenta la posibilidad de poder diseñar un proceso en una sola etapa. Para la deshidratación selectiva del glicerol, catalizadores basados en óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas fueron preparados, caracterizados por DRX, análisis ICP y adsorción de N₂ y probados en la reacción de interés, utilizando diversos sistemas de reacción. Por otro lado, Pd y Pt soportados sobre alúmina fueron los catalizadores escogidos en la reacción de aminación reductiva para producir la piperazina deseada, caracterizándose los mismos por análisis ICP y TEM. El trabajo proporciona una nueva ruta catalítica para el aprovechamiento del glicerol, ofreciendo nuevas posibilidades para la obtención de compuestos nitrogenados a partir de esta materia prima.

Abstract

The main purpose of this work is the study of a process for the synthesis of high-valued nitrogenated chemicals from glycerol by means of sustainable heterogeneous catalysts. Specifically, the work is focused on the transformation of glycerol into piperazines, which are basic chemical intermediates for organic synthesis. For the production of piperazines a two-step process is considered, involving selective dehydration of glycerol into hydroxyacetone (or acetol) and posterior reductive amination of acetol with ethylenediamine. The study intends to develop and optimize each single reaction step separately, taking into account the possibility of reaching a "one-pot" process, which is considered to be the most promising alternative. Mixed oxides derived from hydrotalcites were prepared, characterized by XRD, ICP analysis and N₂ adsorption and tested for the selective dehydration of glycerol using different reaction systems. On the other hand, Pd and Pt supported on alumina were chosen as the catalysts to perform the reductive amination in order to yield the desired piperazine, being characterized by ICP analysis and TEM. This work opens up a new catalytic route for taking advantage of glycerol, thus offering new insights and possibilities to obtain nitrogenated compounds from this raw material.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 LA BIOMASA

Actualmente, los combustibles fósiles como carbón, petróleo y gas natural proporcionan más de $\frac{3}{4}$ de la energía primaria global del planeta, siendo el petróleo y el gas natural, además, una fuente imprescindible de materias primas para la industria química(1). Sin embargo, el incremento en el uso de recursos fósiles para la producción de combustibles y productos químicos ha contribuido a la constante disminución de estos recursos y a la consecuente subida en sus precios, así como al aumento de las emisiones de CO₂ y de sus niveles en la atmósfera. Por ello, la conversión de materias primas renovables, por ejemplo la biomasa, en combustibles más limpios y productos químicos resulta cada vez más atractiva como forma de hacer frente al calentamiento global y de contribuir a la diversidad de fuentes de energía(2-5).

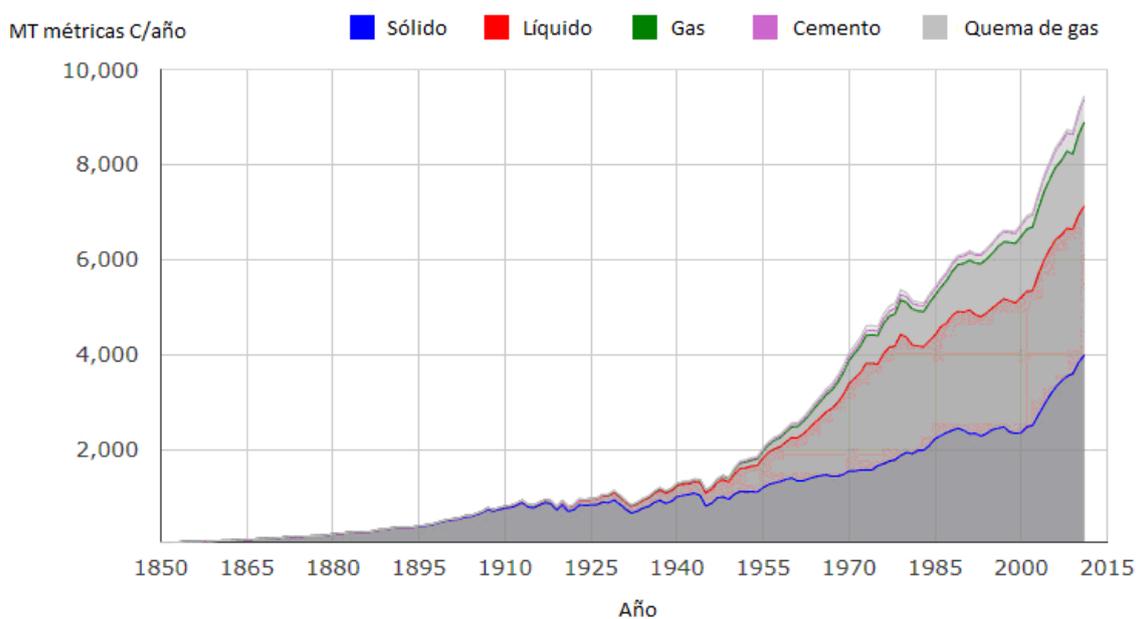


Figura 1. Evolución de las emisiones globales de CO₂(6).

Además, razones como una producción sostenible de productos químicos que mejore la percepción pública de la industria química, el desarrollo de nuevos productos sin equivalencia en los derivados de los combustibles fósiles o las menores restricciones legislativas, han contribuido muy positivamente a impulsar el uso de la biomasa como fuente de energía alternativa y de productos químicos(7).

La biomasa se puede definir como la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos procedentes de la agronomía (incluidas las sustancias de origen vegetal y animal), la

silvicultura y las industrias relacionadas, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales.

Si consideramos la biomasa de origen vegetal, esta es generada a partir de CO_2 y H_2O , empleando luz solar como fuente de energía y produciendo O_2 como subproducto. Azúcares C_5 y C_6 son los productos primarios, que forman los polímeros hemicelulosa y celulosa, respectivamente. Hay un tercer componente, la lignina, polímero altamente entrecruzado formado por fenoles sustituidos que, junto con la celulosa y la hemicelulosa, da fortaleza a las plantas. Además de estos componentes mayoritarios, las plantas son también capaces de elaborar compuestos que sirven como almacén de energía como lípidos, carbohidratos y almidón, así como otros productos ricos en carbono e hidrógeno como los terpenos, que se encuentran en aceites esenciales y que son componentes de resinas, esteroides y cauchos(8).

Debido a su riqueza en carbono orgánico, la biomasa puede servir al mismo tiempo como fuente renovable de energía y como fuente renovable de productos químicos. Además, se suele señalar que la producción de energía a partir de biomasa generaría emisiones más bajas de CO_2 ya que, al ser este CO_2 de origen biológico puede considerarse que se consumirá durante el próximo crecimiento de dicha biomasa(5).

Por otro lado, esta doble funcionalidad de la biomasa permite también establecer sinergias entre ambas aplicaciones, surgiendo así el concepto de biorrefinería. La biorrefinería abarcaría un amplio rango de tecnologías capaces de separar los recursos biomásicos (madera, gramíneas, maíz...) en sus unidades básicas (carbohidratos, triglicéridos, proteínas...), las cuales pueden ser convertidas en productos químicos de alto valor añadido. Es decir, la biorrefinería sería una instalación (o red de instalaciones) que integraría los procesos y el equipo técnico necesario para producir combustibles de transporte, energía y productos químicos a partir de la biomasa. El concepto es análogo a la refinería petrolera actual, la cual produce multitud de combustibles y productos a partir de petróleo(9). Esta capacidad de asociación entre biocombustibles y bioproductos, como se podrá ver más adelante, ha sido uno de los principales aspectos que el trabajo que aquí se presenta ha tenido presente durante su planificación y desarrollo.

1.1.1 La biomasa como fuente de productos químicos

Cuando analizamos los componentes de la biomasa, es posible darse cuenta de su potencial para preparar importantes intermedios que pueden ser transformados en familias de productos útiles o potencialmente útiles. Por supuesto, la utilidad final de una ruta de síntesis particular o de una familia de productos dependerá del coste de obtención y preparación de la materia prima, de los precios y volúmenes actuales de mercado y de la posibilidad de abrir nuevos mercados(8).

Las moléculas extraídas de recursos basados en la biomasa ya contienen grupos funcionales, de modo que la síntesis de productos químicos a partir de las mismas requiere, generalmente, un menor número de pasos sintéticos que las iniciadas a partir de alcanos. Otra ventaja es que los productos basados en la biomasa pueden mostrar propiedades únicas de biodegradabilidad y biocompatibilidad, así como el valor añadido que supone la etiqueta “natural” o “bio”(10).

Sin embargo, esta alta funcionalización no permite emplear los procesos convencionales establecidos y optimizados en hidrocarburos. Se requieren estrategias alternativas, que pueden clasificarse de la siguiente forma(10):

1) De biomasa a productos, a través de moléculas degradadas:

En primer lugar, la biomasa se transformaría en moléculas más simples a través de procesos termoquímicos (gasificación, pirólisis,...). El proceso de gasificación convierte la biomasa en gas de síntesis (CO e H₂), el cual puede servir para la síntesis catalítica, siguiendo las vías petroquímicas clásicas, de una gran variedad de productos finales e intermedios como hidrocarburos, metanol, ácido acético, etc. Por otro lado, la pirólisis de la biomasa produce una mezcla compleja de moléculas pequeñas altamente oxigenadas, denominada bio-aceites. Estas moléculas, después de una separación previa, pueden ser convertidas a productos químicos, de nuevo a través de procesos sintéticos ya conocidos.

Sin embargo, este enfoque supone un elevado consumo energético y no se puede considerar 100% sostenible, pues las moléculas degradadas y desfuncionalizadas son posteriormente sometidas a los procesos tradicionales con tal de ser nuevamente funcionalizadas.

2) De biomasa a productos, a través de moléculas plataforma:

La parte de la biomasa no sometida a los procesos de gasificación o pirólisis antes mencionados puede ser convertida mediante rutas de fermentación o catalíticas en lo que se denomina “moléculas plataforma”, las cuales pueden ser empleadas como material de partida en una gran variedad de procesos químicos.

Tabla 1. Las 12 moléculas plataforma más importantes derivadas de la biomasa(11).

Top 12 - Building Blocks	
Ács. Succínico, fumárico, málico	Ácido itacónico
Ácido 2,5-furanodicarboxílico	Ácido levulínico
Ácido hidroxipropiónico	3-hidroxibutirolactona
Ácido aspártico	glicerol
Ácido glucárico	sorbitol
Ácido glutámico	xilitol/arabinitol

3) De biomasa a productos, a través de reacciones en cascada (“one pot”):

Disminuir el número de etapas de una reacción es clave para reducir los costes de tratamiento y transformación de la biomasa. Una forma de llevar a cabo esta estrategia es mediante reacciones en cascada, empleada, por ejemplo, en la síntesis de muchos productos comerciales (cosméticos, papel, pinturas, aglutinantes, materiales de construcción, etc.) que a menudo requieren combinaciones de moléculas con las mismas funcionalidades.

1.1.2 La biomasa como fuente de combustibles

El término biocombustibles se refiere a combustibles líquidos, sólidos o gaseosos producidos predominantemente a partir de la biomasa. Los biocombustibles incluyen bioetanol, biobutanol, biodiesel, aceites vegetales, aceites de pirólisis, biogas e hidrógeno(12). Los biocombustibles se caracterizan por generar significativamente menos gases de efecto invernadero que los combustibles fósiles e, incluso, podrían llegar a ser neutros en este aspecto si se desarrollan métodos eficientes para la producción de los mismos(3).

En particular, ciertos biocombustibles líquidos como el bioetanol o el biodiesel se presentan como posibles alternativas a la gasolina y el diesel. La siguiente figura muestra el crecimiento de estos biocombustibles a lo largo de la última década:

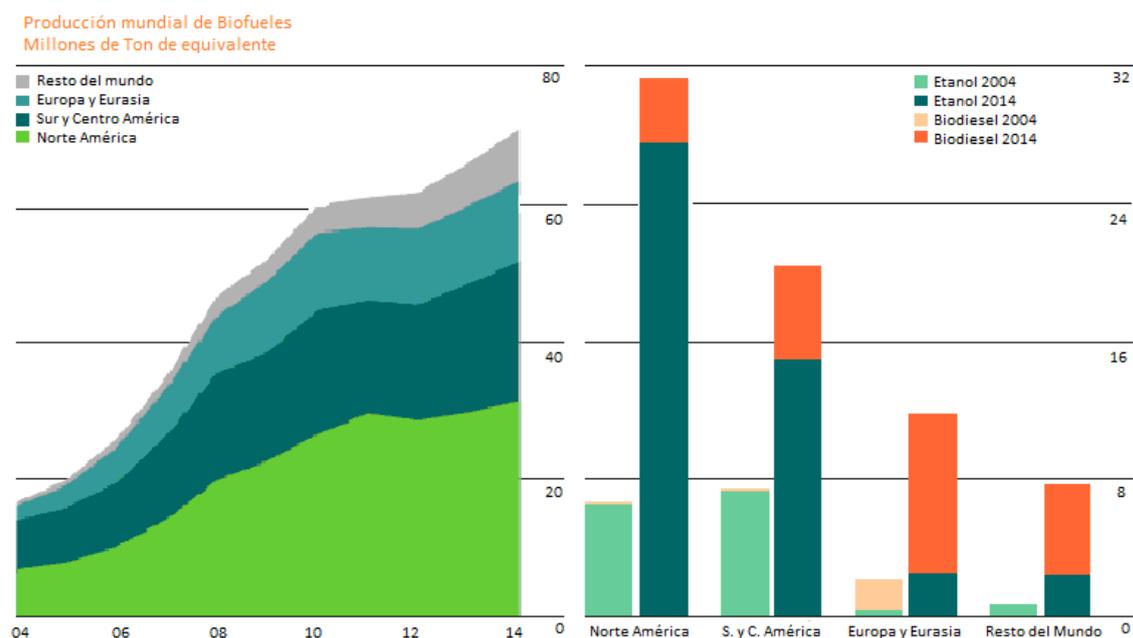


Figura 2. Evolución de la producción de biocombustibles en la última década(1).

El bioetanol se puede emplear directamente como combustible o mezclado con gasolina. Se produce principalmente a partir de carbohidratos, concretamente de azúcares, que son convertidos en etanol por fermentación, normalmente con la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, tal y como se muestra en la ecuación 1. Industrialmente, una amplia gama de materias primas procedentes de la biomasa pueden emplearse como materias primas en la

producción de bioetanol: maíz húmedo molido, maíz seco molido o biomasa lignocelulósica, entre otras(3).



En cuanto al biodiesel, puede ser utilizado como combustible en sí mismo o mezclado con petrodiesel en distintas proporciones. El biodiesel se sintetiza por transesterificación de triglicéridos (u otros ésteres) con alcoholes metílicos o etílicos para producir ésteres alquílicos (figura 3). Las materias primas son aceites vegetales (colza, girasol, palma, soja, entre otros)(3).

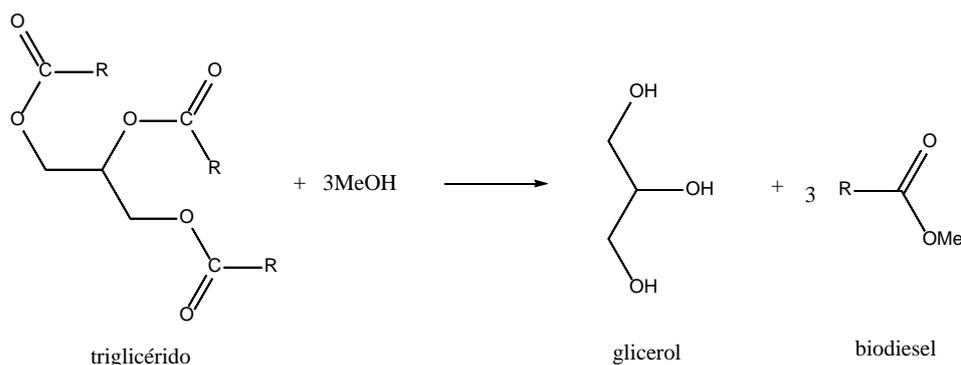


Figura 3. Transesterificación de los ácidos grasos.

Tal y como se observa en la figura 3, la producción de biodiesel genera un exceso de glicerol muy importante. Por este motivo, la transformación y valorización del glicerol en otros productos de mayor interés ha sido ampliamente estudiada por la comunidad científica, dado el rol clave que podría jugar en el impulso de la industria de los biocombustibles de primera generación(13,14). Este ánimo por generar nuevas e interesantes aplicaciones del glicerol y, sobretudo, por producir derivados de mayor valor añadido, ha sido el motor esencial para la realización de este trabajo.

1.2 EL GLICEROL Y SU VALORIZACIÓN

El glicerol, 1,2,3-propanotriol o glicerina es un líquido viscoso incoloro, inodoro y de sabor dulce. Tal y como se muestra en la figura 4, tiene tres grupos hidroxilo responsables de su solubilidad en agua y de su naturaleza higroscópica, así como de su elevado punto de ebullición (290 °C). Adicionalmente, el glicerol es un compuesto inocuo, comestible, biosostenible y biodegradable(14), lo que lo hace aún más interesante desde el punto de vista de la Química Sostenible(15).

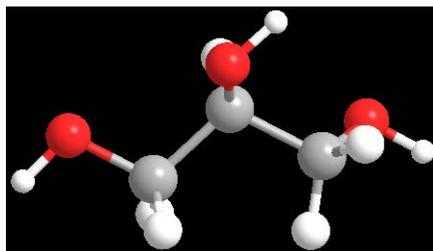


Figura 4. Molécula de glicerol 3D.

Se trata en realidad de un producto químico conocido desde hace más de 2 siglos. Fue descubierto en 1783 por el químico sueco Carl Wilhem Scheele al tratar aceites naturales con materiales alcalinos, percatándose de la formación de un líquido con un sabor muy dulce. Sin embargo, su descubrimiento no tuvo mayor impacto en la comunidad científica ni tampoco en la industria por muchos años. De hecho, el primer uso técnico del glicerol llega en 1866 con la producción del trinitrato de glicerol (nitroglicerina) que, a su vez, permitió la invención de la dinamita, formada por absorción del trinitrato de glicerol sobre tierras diatomeas. Al final del siglo XIX, el procesamiento de aceites naturales y, por tanto, la producción de glicerol se incrementaban continuamente(16).

Tradicionalmente, el glicerol ha sido obtenido como subproducto en cuatro procesos diferentes y que emplean biomasa como materia prima: fabricación de jabón, producción de ácidos grasos, producción de ésteres grasos y fermentación microbiana. Sin embargo, no ha sido hasta hace relativamente poco cuando la transesterificación de triglicéridos, usando aceites de colza y girasol, ha ganado una importancia significativa debido al auge en la fabricación de biodiesel de alta calidad, generando un gran aumento en la producción anual de glicerina(14).

El glicerol se genera normalmente en una relación de 1 mol frente a los 3 de ésteres metílicos, lo que supone aproximadamente un 10% del peso total de producto de interés (i.e. biodiesel)(14). Este glicerol formado durante la producción de biodiesel a partir de triglicéridos naturales representa un residuo y genera un exceso en el mercado que debería ser empleado, pues es un factor clave que puede promover la comercialización del biodiesel, así como su desarrollo futuro(13,14).

Por lo que respecta a su utilización en el pasado, muchos productos estaban basados en glicerol no modificado o con modificaciones simples, pues la producción de compuestos químicos más complejos resultaba demasiado costosa. Actualmente, el bajo coste del glicerol ha permitido la apertura de nuevos mercados y el creciente interés por desarrollar nuevas aplicaciones industriales(14). Los distintos procesos de obtención de carbonato de glicerol para la producción de disolventes y polímeros empleando como catalizadores hidrotalcitas(17) o zeolitas(18) el proceso alternativo a la vía petroquímica de síntesis de clorhidrina(19), el reformado para obtener gas de síntesis con catalizadores de Pt, Ru, Re(20) o la obtención de aditivos para mezcla con gasolina, diesel o biodiesel a través de procesos de acetalización, eterificación o autoeterificación(21) son sólo algunos de los ejemplos de la enorme cantidad de posibilidades de valorización que presenta esta molécula. En este sentido, la catálisis y, en particular, la catálisis heterogénea, representa un enfoque muy importante dentro de la

Química Sostenible(15) en la activación y utilización del glicerol. Algunas de estas rutas catalíticas recientemente descritas en la literatura se representan esquemáticamente en la figura 5(14).

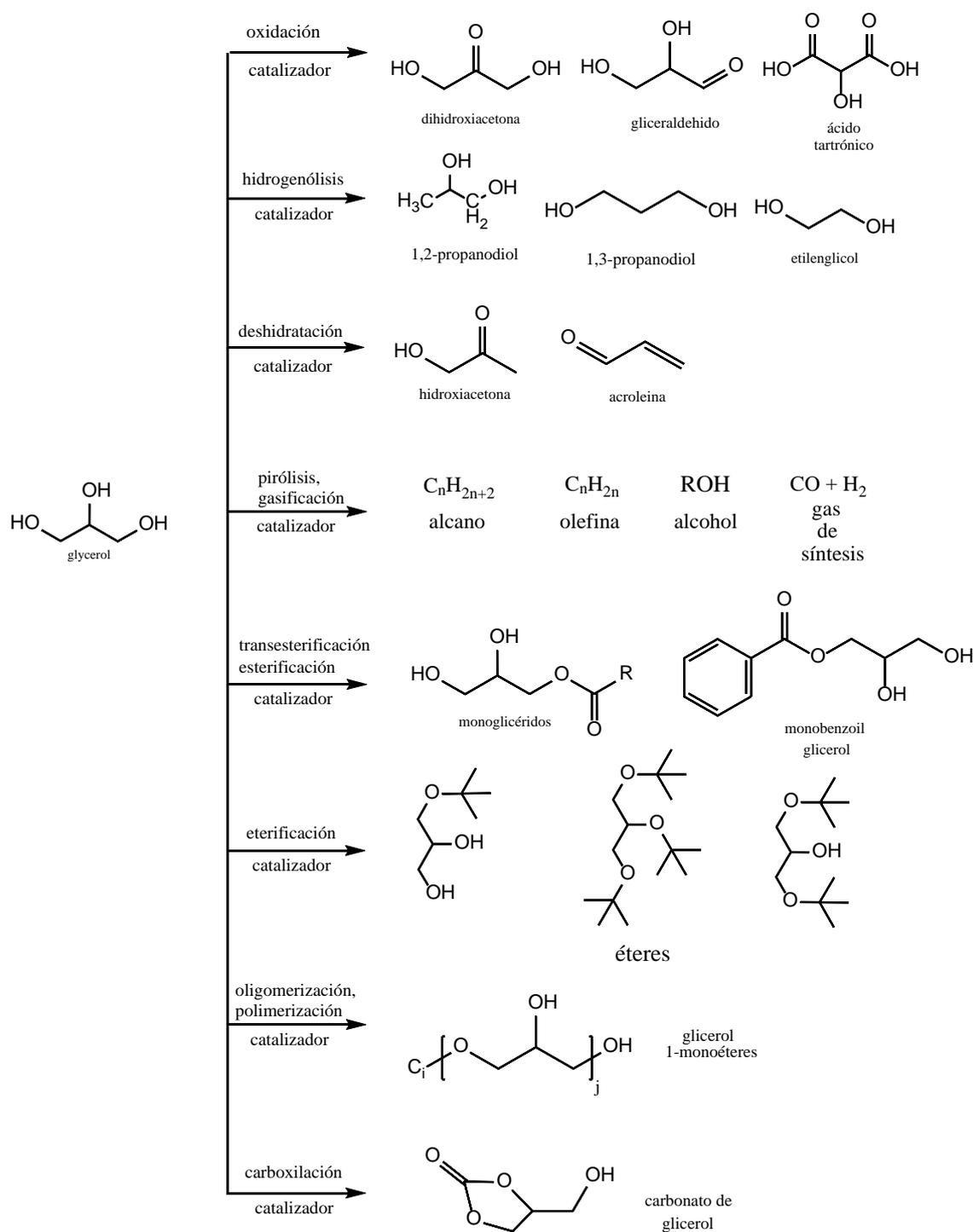


Figura 5. Ejemplos de rutas catalíticas que emplean glicerol como material de partida.

Sin embargo, una vía poco explorada hasta la fecha es la transformación de glicerol en compuestos nitrogenados. En concreto, la obtención de una ruta catalítica para la obtención

de N-heterociclos del tipo piperazinas a partir de glicerol empleando catalizadores heterogéneos y de acuerdo a los principios de la Química Verde(15), resulta muy novedosa y será el objetivo principal de este Trabajo de Fin de Máster.

El anillo de piperazina es en sí mismo un antihelmíntico(22) y también se puede encontrar como unidad estructural básica de numerosos medicamentos, desde antihistamínicos hasta antidepresivos. Además, estos heterociclos nitrogenados son intermedios de síntesis muy valiosos en química orgánica y se emplean también en sistemas de captura de CO₂(23,24). Su síntesis comercial consiste en la amoniación del 1,2-dicloroetano o la etanolamina, obteniéndose la piperazina como subproducto y teniéndose que separar de la corriente principal de etilendiamina, trietilendiamina y otros compuestos nitrogenados cíclicos y lineales relacionados(25). Otras síntesis han sido descritas en la literatura(26-28) destacando, actualmente, la obtención de heterociclos nitrogenados alifáticos mediante reacciones de condensación-ciclación de aldehídos o cetonas con NH₃ en presencia de zeolitas modificadas con funciones metálicas(29,30). Estos pasos reactivos han sido ampliamente estudiados en el pasado por separado y en fase gaseosa, pero su aplicación comercial resulta complicada debido a entre otras razones, el uso de catalizadores homogéneos o el empleo de aditivos muy costosos. Por ello, en el presente estudio para la obtención de las piperazinas, la deshidratación selectiva del glicerol a hidroxiacetona o acetol, seguida de una cicloaminación reductiva en presencia de una diamina, se propone como una alternativa prometedora.

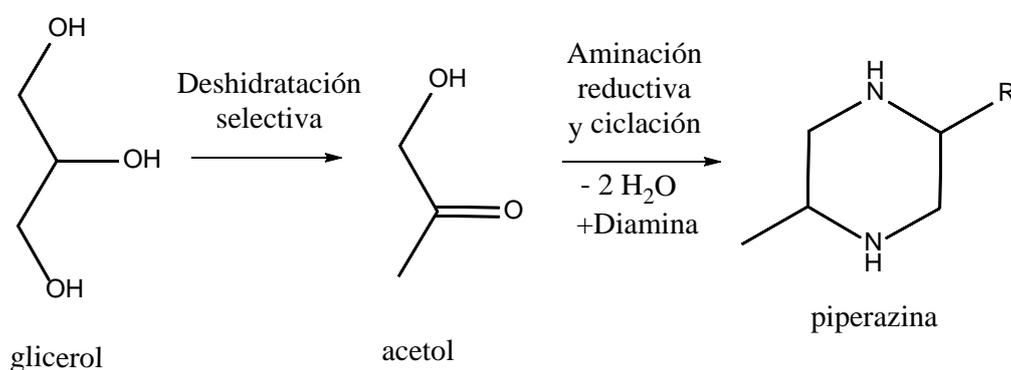


Figura 6. Esquema de la ruta sintética para la obtención de piperazinas a partir de glicerol.

En las próximas páginas haremos un repaso de las dos reacciones de interés, así como de los principales catalizadores implicados en las mismas y aquellos que se postulan como posibles alternativas.

1.3. DESHIDRATACIÓN SELECTIVA DEL GLICEROL

1.3.1 Antecedentes y nuevas perspectivas

La deshidratación selectiva del glicerol para producir acetol (o hidroxiacetona) es especialmente interesante si tenemos en cuenta la aplicabilidad de esta molécula, con un grupo hidroxilo terminal y un grupo carbonilo en el carbono 2, en distintas reacciones orgánicas como la reacción de Mannich(31) o las reacciones de condensación aldólica para generar dioles(32) y el escaso interés que, hasta el momento, ha despertado en la comunidad científica en comparación con el otro posible producto de deshidratación; la acroleína.

En todo caso, esta deshidratación ya ha sido estudiada con diversos catalizadores heterogéneos mediante destilación reactiva por Chiu y colab., siendo la cobre cromita el material sólido que mejor resultados ha dado, obteniéndose con un 5% en peso de catalizador una conversión de glicerol del 86% y una selectividad a acetol del 80%, pudiéndose llegar hasta más de un 90% de conversión con un 90% de selectividad optimizando las condiciones de reacción(33).

En base a estos resultados, parece claro que el sistema de destilación reactiva, consigue una rápida separación del acetol del medio de reacción, evitándose así las posibles reacciones consecutivas que se podrían producir como consecuencia de un contacto prolongado del acetol con el catalizador y dando lugar a una selectividad elevada.

Sin embargo, y a pesar de los buenos resultados obtenidos por estos autores, la cobre cromita no deja de ser un catalizador heterogéneo de toxicidad elevada(34), de textura complicada y susceptible de generar lixiviados que contengan sales de cromo. Por ello, el desarrollo de nuevos catalizadores heterogéneos que representen una alternativa sostenible a la cobre cromita, siempre tratando de mantener o mejorar la conversión y/o selectividad a acetol obtenidas con esta última, resulta de gran interés. Además, el sistema de destilación reactiva resulta de difícil aplicación a nivel industrial, donde procesos catalíticos en continuo (o semi-continuo) serían más apropiados.

En esta dirección, los numerosos estudios en la literatura acerca de la producción de acroleína sobre catalizadores heterogéneos (óxidos mixtos en particular) nos indican que aquellos catalizadores sólidos con centros ácidos presentarán más selectividad hacia la acroleína que hacia nuestro producto de interés, siendo los ácidos de Brønsted aquellos que más favorecerán la formación de acroleína, mientras que los centros ácidos de Lewis, particularmente los débiles, aumentarían la selectividad a acetol(35). En cambio, en presencia de centros básicos de fuerza moderada, la selectividad de esta deshidratación viraría hacia la deshidroxilación en un carbono terminal, generando acetol como producto principal, siempre que la fuerza básica no sea lo suficiente como para posibilitar una reacción consecutiva que de como resultado acroleína(36). Hay que destacar, sin embargo, que en la literatura se pueden encontrar opiniones contradictorias acerca de este sistema mecanístico, incluso hay casos en los que la formación del acetol está favorecida por una relación determinada entre centros ácidos y básicos(37).

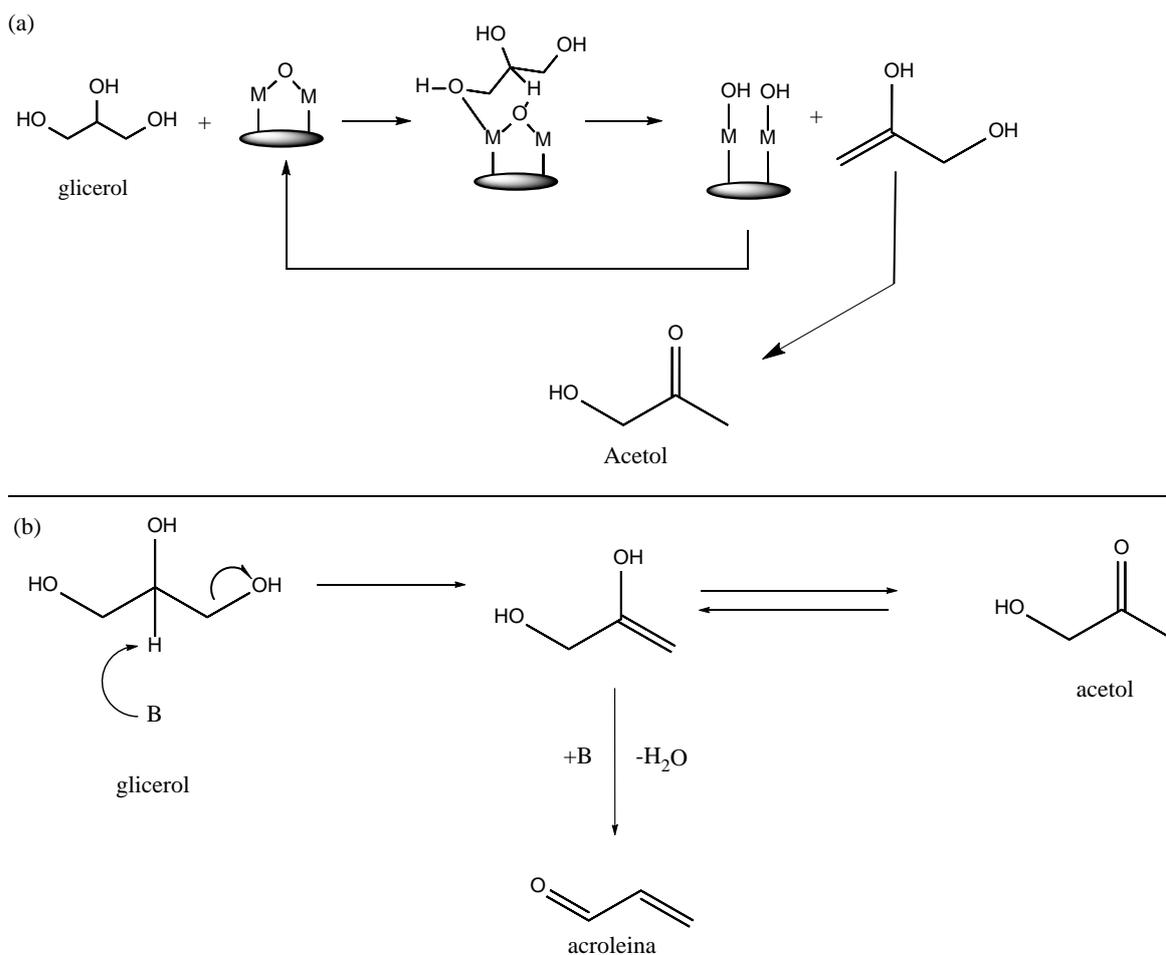


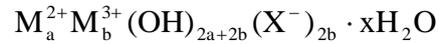
Figura 7. Mecanismos de formación de acetol en medio ácido (a) y básico (b)(35,36).

Dado el interés en trabajar con óxidos metálicos mixtos con centros ácidos y/o básicos de Lewis, aquellos óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas constituyen sin duda una excelente alternativa por su precio, inocuidad y capacidad para modificar sus características físico-químicas a través del control de su composición y serán, por ello, los catalizadores que elegiremos para nuestro estudio.

1.3.2 Óxidos metálicos mixtos derivados de hidrotalcitas

Las hidrotalcitas minerales son hidróxidos de Mg y Al con una estructura derivada de la brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). La brucita está formada por láminas dioctaédricas neutras de hidróxido de magnesio donde los hidroxilos se sitúan en los vértices compartidos por 2 octaedros, cada uno de ellos con un átomo de Mg en el centro. Cierta número de moléculas de agua se sitúan entre las láminas. En la hidrotalcita, cationes Mg^{2+} son reemplazados isomórficamente por Al^{3+} y, como resultado, la lámina va adquiriendo carga positiva. Para devolver a este sistema la electroneutralidad un número y tipo apropiado de aniones (en la naturaleza OH^- y CO_3^{2-}) se sitúan entre dichas láminas cargadas positivamente, compensándose así la carga. Esta

estructura es común a un gran número de materiales sintéticos y naturales que tienen la siguiente fórmula composicional(38):



El método más común de preparación es la coprecipitación, que será el empleado en este trabajo. Sintéticamente, hay un amplio número de variables: el o los cationes M^{2+} , el o los cationes M^{3+} , posible presencia de cationes M^{4+} , el ratio M^{2+}/M^{3+} , el tipo o tipos de aniones de compensación, la cantidad de agua intersticial y la morfología y tamaño de cristal. Afortunadamente, la naturaleza aplica un número de restricciones que reducen el campo de posibilidades considerablemente(38).

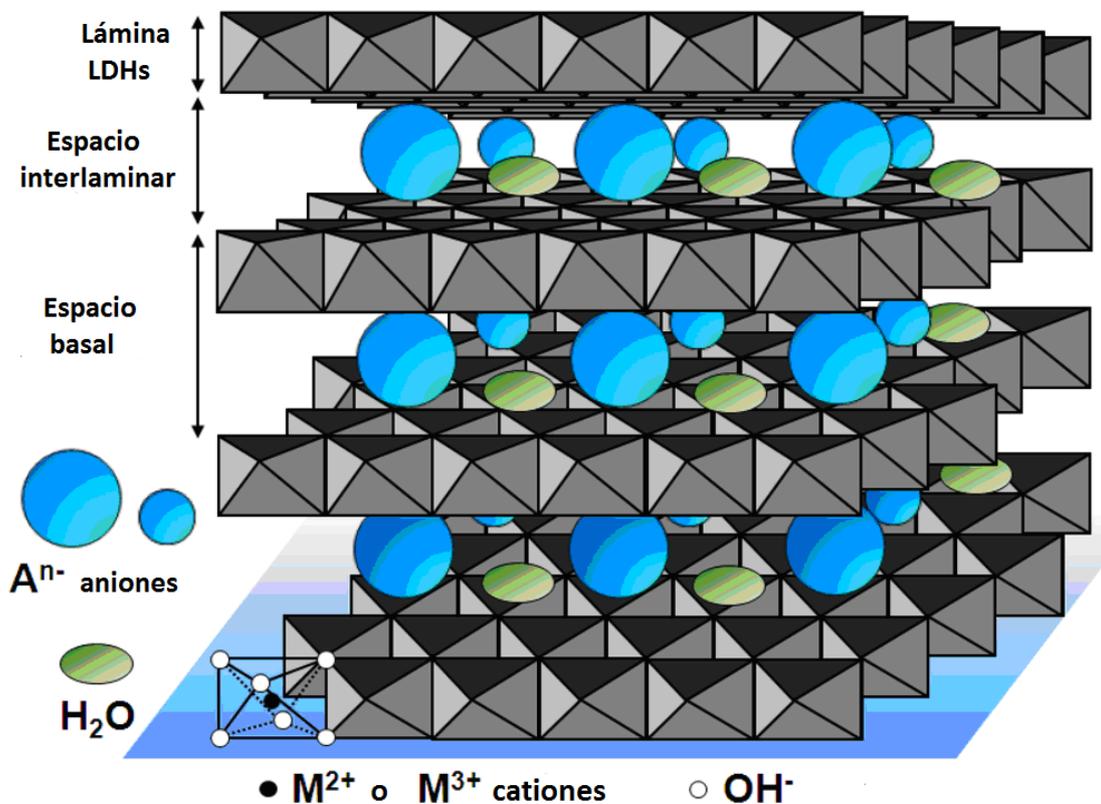


Figura 8. Estructura de las hidrotalcitas(39).

Las hidrotalcitas han sido empleadas directamente de síntesis o, principalmente, tras calcinación. Durante el tratamiento térmico, las hidrotalcitas pierden de forma gradual su agua interlaminar, para después deshidroxilarse y decarbonatarse dando lugar a un óxido mixto, con una red 3D cuyo grado de cristalinidad dependerá principalmente de la temperatura de tratamiento(40).

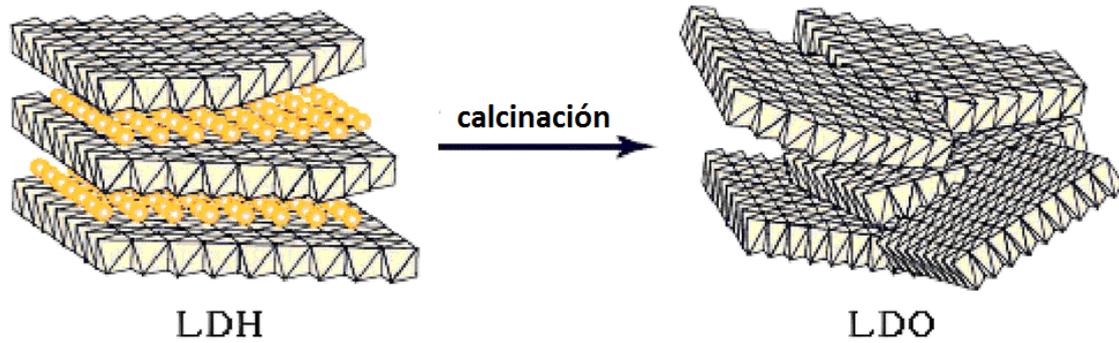


Figura 9. Pérdida de la estructura HT tras calcinación.

Las propiedades físico-químicas más interesantes de estos óxidos mixtos obtenidos después del tratamiento térmico (calcinación) son las siguientes:

- 1) Alta área superficial
- 2) Propiedades ácido/base controladas
- 3) Formación de mezclas homogéneas de óxidos con tamaños de cristal pequeños, estables a los tratamientos térmicos y que por reducción generan cristalitas metálicas pequeños y estables.
- 4) “Efecto memoria”, que permite la reconstrucción, bajo condiciones moderadas, de la estructura hidrotalcita original cuando el óxido se somete a un tratamiento térmico con disoluciones acuosas.
- 5) Enorme flexibilidad composicional:
 - $M(III)/M(II) = 0.15 - 0.40 ; 0.20 - 0.33$
 - $M(II) = \text{Mg, Ca, Ni, Cu, Zn, Co, Mn, entre otros.}$
 - $M(III) = \text{Al, Ga, Fe, Mn, Cr, Co, entre otros.}$
 - Aniones : V, Mo, W, Pt, Pd, Ni, etc.

Las propiedades 1, 2 y 3 han encontrado aplicación en el campo de la catálisis heterogénea (condensaciones, reformado, catálisis básica), mientras que las propiedades 1, 2 y 4 son las empleadas en la separación de aniones cloruro y en la purificación de agua conteniendo aniones residuales orgánicos e inorgánicos(17,38,41).

El entendimiento muy preciso de la estructura y del mecanismo de cristalización de las hidrotalcitas ha permitido nuevas aplicaciones de las mismas, por ejemplo su utilización como soporte de Pd, Pt, Ru o Au, la síntesis de hidrotalcitas macroporosas para la producción de biodiesel, la síntesis de nuevas hidrotalcitas asistida por microondas, la obtención de

hidrotalcitas magnéticas o la intercalación de complejos organometálicos y oxometalatos entre las láminas(42).

En nuestro caso, las principales hidrotalcitas con las que trabajaremos serán de Mg, Al y pequeñas proporciones de Cu y/o Ni, con tal de obtener un catalizador que combine sitios ácido-base con una función redox. Algún estudio preliminar de estos materiales en deshidratación(36) y reformado(43) de glicerol llevan a pensar que una correcta optimización de la composición y de las condiciones de reacción puedan llevar a conseguir rendimientos y selectividades elevados para la deshidratación selectiva a acetol con estos sistemas, si bien es cierto que puede haber un gran número de variables a optimizar: relación M^{2+}/M^{3+} , contenido en Cu y/o Ni, presión de trabajo, sistema de reacción, etc.

Por otro lado, y dado el posible papel del Zn^{2+} en la obtención de acetol como intermedio en la síntesis de 1, 2-propanodiol cuando se emplean metales nobles soportados sobre ZnO como catalizadores(44-46), otra posibilidad que también estudiaremos serán hidrotalcitas con Zn(II) sustituyendo, total o parcialmente, al Mg(II) como catión divalente.

1.4 AMINACIÓN REDUCTIVA

1.4.1 Catalizadores y reactivos tradicionalmente empleados

La aminación reductiva de alcoholes, aldehidos y cetonas es una reacción orgánica ampliamente empleada en la síntesis de aminas sustituidas(47) y de N-heterociclos aromáticos y alifáticos(48), siendo la aminación reductiva del grupo carbonilo la opción preferida frente al hidroxilo, debido a la baja reactividad de los alcoholes(49).

La aminación reductiva de aldehidos y cetonas empleando distintos reductores de boro ha sido ampliamente estudiada(50,51), destacando el triacetoxiborohidruro de sodio por encima del resto por sus propiedades estéricas y electrónicas que le convierten en un reductor más moderado que el borohidruro de sodio o el cianoborohidruro de sodio. Además, el uso de $NaBH(OAc)_3$ evita la formación de subproductos tóxicos generados con el empleo del cianoborohidruro y es también fácilmente separable de los productos de la reacción (52,53). Sin embargo, la generación in situ de este compuesto a partir del borohidruro de sodio así como el empleo de ácido acético y otros aditivos constituyen importantes inconvenientes que sería importante superar.

Por otro lado, en la última década se han descrito distintos procesos que emplean complejos de Fe, Ir o Pd como catalizadores e hidrógeno molecular como agente reductor, siendo estos especialmente importantes en la síntesis de aminas quirales (54-56). Sin embargo, al uso de catalizadores costosos y poco efectivos se une el hecho de que estos procesos suelen emplear condiciones de presión y/o temperatura bastante drásticas, además de presentar los inconvenientes habituales asociados a la catálisis homogénea. Por ello, el desarrollo de catalizadores heterogéneos capaces de llevar a cabo esta reacción en condiciones moderadas

con aldehidos, cetonas e, incluso, β -hidroxicetonas para generar heterociclos nitrogenados, es una vía muy atractiva y ya explorada por algunos autores, siendo los catalizadores más empleados óxidos metálicos mixtos y zeolitas modificadas con funciones metálicas (metal: Cu, Zn, Ni y Co)(48,49). En este sentido, nuestro grupo ha realizado diversos estudios preliminares que, a través del screening de una gran variedad de catalizadores con distintos soportes y Au, Pt o Pd como metales, han demostrado que los sistemas basados en Pt o Pd soportados pueden constituir una alternativa sostenible a los procedimientos ya descritos(57,58). En concreto, los sistemas que emplean Pd o Pt como metal y Al_2O_3 o MgO como soportes son los que mejores resultados han dado hasta la fecha.

El proceso requiere centros activos tipo redox y, adicionalmente, centros ácido-base de fuerza moderada(59,60). A continuación, se adjunta el mecanismo propuesto para la aminación reductiva de compuestos carbonílicos (Fig. 11):

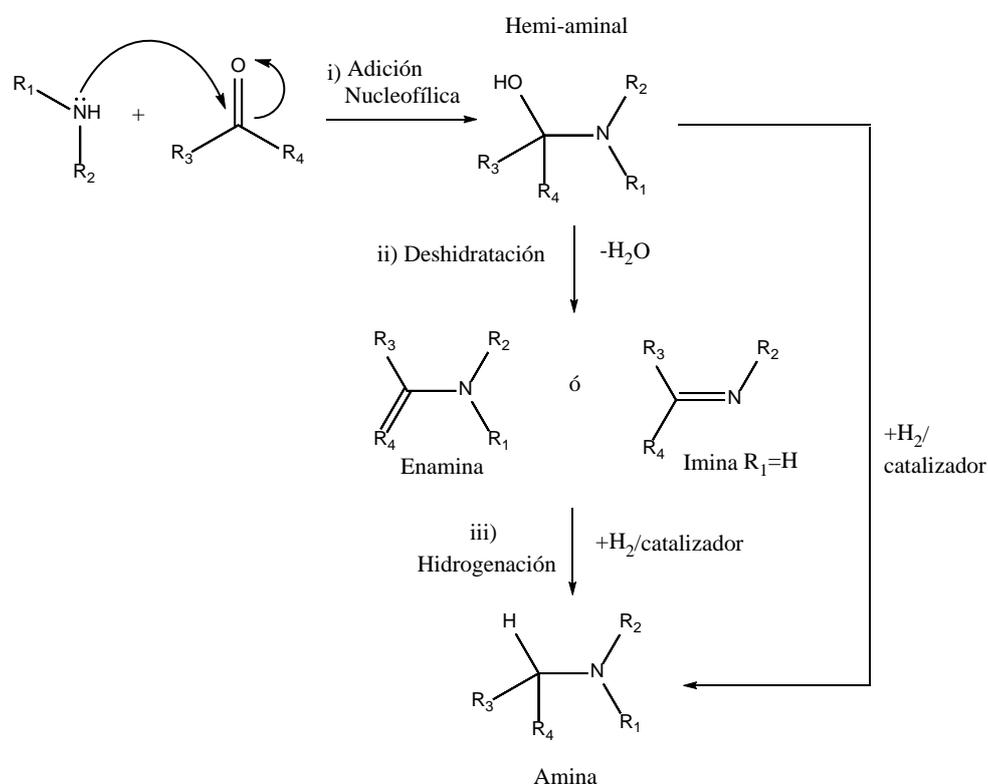


Figura 10. Mecanismo de aminación reductiva con compuestos carbonílicos(49).

Cuando los reactivos son aldehidos o cetonas, la reacción incluiría: i) la adición y generación del intermedio hemi-aminal, ii) la deshidratación y formación de la imina o enamina intermedia y iii) la reducción de la imina o enamina para la obtención de la amina sustituida final. La hidrogenación de la imina o de la enamina es la etapa determinante de la velocidad, pues se encontraría compitiendo con la hidrogenación del grupo carbonilo(49). En el caso de los alcoholes, el primer paso consistiría en una deshidrogenación oxidativa del alcohol para dar el correspondiente compuesto carbonílico, siendo esta la etapa limitante. Este hecho explicaría

la baja reactividad y las elevadas temperaturas necesarias para obtener las aminas sustituidas de esta forma(49,59).

1.4.2 Materiales basados en metales soportados

Los catalizadores soportados son una alternativa para vencer la limitación superficial que ciertos materiales presentan de forma intrínseca o que adquieren tras un tratamiento térmico. Constan de un soporte de elevada área superficial y con mayor resistencia a la temperatura y de una especie activa en superficie (óxidos metálicos, metales, iones intercambiados, moléculas ancladas...). En determinadas ocasiones, el soporte puede modificar la acción catalítica de la especie activa a través de lo que se denomina “strong metal-support interactions” (SMSI) o, incluso, puede actuar como co-catalizador. La mayor dispersión de los centros activos con respecto a otros catalizadores heterogéneos, que influye positivamente en actividad y selectividad así como el aumento en estabilidad de la fase activa, son los principales motivos para plantearse el uso de este tipo de catalizadores.

En este trabajo, se pondrá especial atención en el estudio de catalizadores del tipo metales soportados, específicamente, de nanopartículas metálicas soportadas en distintos soportes de elevada área superficial. Dichos materiales pueden catalizar una amplia variedad de reacciones redox: hidrogenaciones (Pt, Pd, Ni, Co), oxidaciones (Pt-Rh, Ag).

La síntesis de los catalizadores soportados consiste en la preparación del soporte (óxido inorgánico o polímero orgánico), seguida de la incorporación del precursor de la fase activa y, por último, un proceso térmico de activación del catalizador (calcinación y/o reducción). En nuestro caso, se seleccionarán como precursores sales o complejos de metales nobles o de transición con alta capacidad de captación y transferencia de H₂ en su forma reducida (por ejemplo Pt⁰, Pd⁰), y se preferirá el método de impregnación a humedad (o volumen) incipiente para incorporar el precursor(61).

BIBLIOGRAFÍA

- (1) BP. BP Statistical Review of World Energy. BPstats 2015 June 2015:40.
- (2) Stöcker M. Biofuels and biomass - to - liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials. *Angewandte Chemie International Edition* 2008;47(48):9200-9211.
- (3) Huber GW, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chem Rev* 2006;106(9):4044-4098.
- (4) Huber GW, Corma A. Synergies between Bio - and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass. *Angewandte Chemie International Edition* 2007;46(38):7184-7201.
- (5) Chheda JN, Huber GW, Dumesic JA. Liquid - phase catalytic processing of biomass - derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *Angewandte Chemie International Edition* 2007;46(38):7164-7183.
- (6) U.S. Department of Energy. CDIAC (Carbon Dioxide Information Analysis Center). 2016; Available at: http://cdiac.ornl.gov/trends/emis/glo_2010.html. Accessed 4/30, 2016.
- (7) Gallezot P. Conversion of biomass to selected chemical products. *Chem Soc Rev* 2012;41(4):1538-1558.
- (8) Corma A, Iborra S, Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem Rev* 2007;107(6):2411-2502.
- (9) Cherubini F. The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management* 2010;51(7):1412-1421.
- (10) Gallezot P. Catalytic routes from renewables to fine chemicals. *Catalysis today* 2007;121(1):76-91.
- (11) Wery T, Petersen G, Aden A, Bozell J, Holladay J, White J, et al. Top value added chemicals from biomass. Volume 1-Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas 2004.
- (12) Demirbas A. Biofuels securing the planet's future energy needs. *Energy Conversion and Management* 2009;50(9):2239-2249.
- (13) Johnson DT, Taconi KA. The glycerin glut: Options for the value - added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *Environ Prog* 2007;26(4):338-348.
- (14) Zhou CC, Beltramini JN, Fan Y, Lu GM. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chem Soc Rev* 2008;37(3):527-549.
- (15) Anastas P, Eghbali N. Green chemistry: principles and practice. *Chem Soc Rev* 2010;39(1):301-312.
- (16) Behr A, Eilting J, Irawadi K, Leschinski J, Lindner F. Improved utilisation of renewable resources: new important derivatives of glycerol. *Green Chem* 2008;10(1):13-30.
- (17) Climent MJ, Corma A, De Frutos P, Iborra S, Noy M, Velty A, et al. Chemicals from biomass: synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid-base pairs. *Journal of catalysis* 2010;269(1):140-149.

- (18) Vieville C, Yoo J, Pelet S, Mouloungui Z. Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonation of glycerol in supercritical CO₂ in the presence of zeolites and ion exchange resins. *Catalysis Letters* 1998;56(4):245-247.
- (19) Bell BM, Briggs JR, Campbell RM, Chambers SM, Gaarenstroom PD, Hippler JG, et al. Glycerin as a renewable feedstock for epichlorohydrin production. The GTE process. *CLEAN–Soil, Air, Water* 2008;36(8):657-661.
- (20) Soares RR, Simonetti DA, Dumesic JA. Glycerol as a source for fuels and chemicals by low - temperature catalytic processing. *Angewandte Chemie* 2006;118(24):4086-4089.
- (21) Rahmat N, Abdullah AZ, Mohamed AR. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010;14(3):987-1000.
- (22) World Health Organization. Essential Medicines and Health Products Information Portal. 2016; Available at: <http://apps.who.int/medicinedocs/en/d/Jh2922e/3.2.4.html>. Accessed 4/28, 2016.
- (23) Rochelle GT. Amine scrubbing for CO₂ capture. *Science* 2009 Sep 25;325(5948):1652-1654.
- (24) Freeman SA, Dugas R, Van Wagener DH, Nguyen T, Rochelle GT. Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2010;4(2):119-124.
- (25) Ashford RD. *Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals*. 3rd ed. Saltash, UK: Wavelength Publications; 2011.
- (26) Mercer GJ, Sigman MS. Diastereoselective synthesis of piperazines by manganese-mediated reductive cyclization. *Org Lett* 2003;5(9):1591-1594.
- (27) Luescher MU, Vo CT, Bode JW. SnAP Reagents for the Synthesis of Piperazines and Morpholines. *Org Lett* 2014;16(4):1236-1239.
- (28) Berkheij M, van der Sluis L, Sewing C, den Boer DJ, Terpstra JW, Hiemstra H, et al. Synthesis of 2-substituted piperazines via direct α -lithiation. *Tetrahedron Lett* 2005;46(14):2369-2371.
- (29) Candeias NR, Afonso CA. Preparation of non-fused heterocycles in zeolites and mesoporous materials. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2005;242(1):195-217.
- (30) Koei Chemical Co., inventor. Anonymous. Japan patent. 1997.
- (31) List B. The direct catalytic asymmetric three-component Mannich reaction. *J Am Chem Soc* 2000;122(38):9336-9337.
- (32) Notz W, List B. Catalytic asymmetric synthesis of anti-1, 2-diols. *J Am Chem Soc* 2000;122(30):7386-7387.
- (33) Chiu C, Dasari MA, Suppes GJ, Sutterlin WR. Dehydration of glycerol to acetol via catalytic reactive distillation. *AIChE J* 2006;52(10):3543-3548.
- (34) Sigma Aldrich. Copper Chromite Safety Data. 2016; Available at: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/209317?lang=es®ion=ES>. Accessed 4/28, 2016.
- (35) Talebian-Kiakalaieh A, Amin NAS, Hezaveh H. Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014;40:28-59.

- (36) Mészáros S, Halász J, Kónya Z, Sipos P, Pálinkó I. Reconstruction of calcined MgAl- and NiMgAl-layered double hydroxides during glycerol dehydration and their recycling characteristics. *Appl Clay Sci* 2013;80:245-248.
- (37) Kinage AK, Upare PP, Kasinathan P, Hwang YK, Chang J. Selective conversion of glycerol to acetol over sodium-doped metal oxide catalysts. *Catalysis Communications* 2010;11(7):620-623.
- (38) Reichle WT. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics* 1986;22(1):135-141.
- (39) Bi X, Zhang H, Dou L. Layered double hydroxide-based nanocarriers for drug delivery. *Pharmaceutics* 2014;6(2):298-332.
- (40) Tichit D, Coq B. Catalysis by hydrotalcites and related materials. *Cattech* 2003;7(6):206-217.
- (41) Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today* 1991;11(2):173-301.
- (42) Nishimura S, Takagaki A, Ebitani K. Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations. *Green Chem* 2013;15(8):2026-2042.
- (43) Manfro RL, Pires TP, Ribeiro NF, Souza MM. Aqueous-phase reforming of glycerol using Ni-Cu catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors. *Catalysis Science & Technology* 2013;3(5):1278-1287.
- (44) Montes V, Boutonnet M, Järås S, Marinas A, Marinas J, Urbano F. Selective transformation of glycerol into 1, 2-propanediol on several Pt/ZnO solids: Further insight into the role and origin of catalyst acidity. *Catalysis Today* 2015;257:246-258.
- (45) Montes V, Checa M, Marinas A, Boutonnet M, Marinas J, Urbano F, et al. Synthesis of different ZnO-supported metal systems through microemulsion technique and application to catalytic transformation of glycerol to acetol and 1, 2-propanediol. *Catalysis Today* 2014;223:129-137.
- (46) Checa M, Auneau F, Hidalgo-Carrillo J, Marinas A, Marinas JM, Pinel C, et al. Catalytic transformation of glycerol on several metal systems supported on ZnO. *Catalysis today* 2012;196(1):91-100.
- (47) Birtill J. Some experiences in industrial catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2009;305(1):183-189.
- (48) Higasio YS, Shoji T. Heterocyclic compounds such as pyrroles, pyridines, pyrrolidines, piperdines, indoles, imidazol and pyrazins. *Applied Catalysis A: General* 2001;221(1):197-207.
- (49) Blaser H, Siegrist U, Steiner H, Studer M, Sheldon R, van Bekkum H. Fine chemicals through heterogeneous catalysis. Weinheim: Wiley/VCH 2001:389.
- (50) Baxter EW, Reitz AB. Reductive aminations of carbonyl compounds with borohydride and borane reducing agents. *Organic reactions* 2002.
- (51) Pelter A, Rosser RM, Mills S. Reductive aminations of ketones and aldehydes using borane-pyridine. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* 1984:717-720.
- (52) Abdel-Magid AF, Carson KG, Harris BD, Maryanoff CA, Shah RD. Reductive amination of aldehydes and ketones with sodium triacetoxyborohydride. studies on direct and indirect reductive amination procedures I. *J Org Chem* 1996;61(11):3849-3862.

- (53) Abdel-Magid AF, Mehrman SJ. A review on the use of sodium triacetoxyborohydride in the reductive amination of ketones and aldehydes. *Organic process research & development* 2006;10(5):971-1031.
- (54) Rubio-Pérez L, Pérez-Flores FJ, Sharma P, Velasco L, Cabrera A. Stable preformed chiral palladium catalysts for the one-pot asymmetric reductive amination of ketones. *Org Lett* 2008;11(2):265-268.
- (55) Imao D, Fujihara S, Yamamoto T, Ohta T, Ito Y. Effective reductive amination of carbonyl compounds with hydrogen catalyzed by iridium complex in organic solvent and in ionic liquid. *Tetrahedron* 2005;61(29):6988-6992.
- (56) Enthaler S. Synthesis of Secondary Amines by Iron - Catalyzed Reductive Amination. *ChemCatChem* 2010;2(11):1411-1415.
- (57) Domine ME, Hernández-Soto MC, Navarro MT, Pérez Y. Pt and Pd nanoparticles supported on structured materials as catalysts for the selective reductive amination of carbonyl compounds. *Catalysis today* 2011;172(1):13-20.
- (58) Domine ME, Hernández-Soto MC, Pérez Y. Development of metal nanoparticles supported materials as efficient catalysts for reductive amination reactions using high-throughput experimentation. *Catalysis today* 2011;159(1):2-11.
- (59) Baiker A, Kijenski J. Catalytic synthesis of higher aliphatic amines from the corresponding alcohols. *Catalysis Reviews Science and Engineering* 1985;27(4):653-697.
- (60) Corma A, Ródenas T, Sabater MJ. A Bifunctional Pd/MgO Solid Catalyst for the One - Pot Selective N - Monoalkylation of Amines with Alcohols. *Chemistry—A European Journal* 2010;16(1):254-260.
- (61) Bönemann H. Gadi Rothenberg. *Catalysis—Concepts and Green Applications* Wiley - VCH 2008. 279 pages;(hardback). ISBN - 978 - 3 527 - 31824 - 7. *Applied Organometallic Chemistry* 2008;22(7):412-412.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo de una ruta alternativa para la síntesis de piperazinas a partir de glicerol como materia prima mediante el diseño de nuevos catalizadores sólidos y procesos catalíticos sostenibles. Para ello se tendrán en cuenta los siguientes objetivos secundarios:

- 1) Síntesis y caracterización de óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas que ofrezcan a priori una combinación de sitios ácido-base y redox con las propiedades adecuadas para ser empleados como catalizadores en la producción de acetol a partir de glicerol vía deshidratación catalítica selectiva con el sistema de reacción adecuado.
- 2) Síntesis y caracterización de materiales de Pt o Pd soportados sobre matrices inorgánicas para ser utilizados como catalizadores heterogéneos en la obtención de piperazina por cicloaminación reductiva del acetol con etilendiamina. Se tendrá siempre presente el requisito de emplear H₂ como reductor y unas condiciones de presión y temperatura moderadas ($T \leq 150^\circ\text{C}$ y $P < 10$ bares).
- 3) Como perspectiva a más largo plazo, el desarrollo de un proceso "one-pot" para ir de glicerol a piperazina, basado en una combinación de los procesos anteriores. Esto último incluiría el diseño de un catalizador que combine ambas funciones, así como la búsqueda del sistema de reacción adecuado para acoplar ambas etapas.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

En la reacción de deshidratación se empleó glicerol (Sigma-Aldrich, 99.5%) como reactivo. Para el análisis de los productos de la reacción se prepararon patrones de gliceraldehído (Sigma-Aldrich, 90%), ácidos glicólico (Sigma-Aldrich, 99%), láctico (Sigma-Aldrich, 98%), levulínico (Sigma-Aldrich, 98%) y pirúvico (Sigma-Aldrich, 98%), acroleína (Merck, 95%), hidroxiacetona (Sigma-Aldrich, 90%) y monoacetato de glicerol (Alfa Aesar, grado técnico, cantidades variables del diacetato).

Para la reacción de ciclo-aminación reductiva, los reactivos etilendiamina (99.5%) e hidroxiacetona (90%) fueron comprados en Sigma-Aldrich y empleados sin ningún proceso de purificación adicional, mientras que el hidrógeno (99.999%) fue adquirido de Abelló Linde S.A. Como disolvente se usó acetonitrilo (Scharlau, 99.5%). Los compuestos 2-metilpirazina (99.0%) y 2-metilpiperazina (95%) fueron suministrados también por Sigma-Aldrich y fueron empleados como patrones. Además, 2-propanol (Scharlau, grado analítico, 99.5%) y clorobenceno (Sigma-Aldrich, 99.90%) se utilizaron para diluir las muestras y como patrón interno, respectivamente.

En lo que respecta a los catalizadores, el $2\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ (Sigma-Aldrich,) y óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas se emplearon como catalizadores en la reacción de deshidratación. Dichas hidrotalcitas fueron preparadas empleando en cada caso los precursores metálicos adecuados adquiridos de Sigma-Aldrich: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (99.9%) y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98.0%). Además, también se emplearon para su síntesis Na_2CO_3 (Fisher Chemical, 99.7%), NaOH (Sigma-Aldrich, 98.0%) y H_2O (milliQ, Millipore). En cuanto a los catalizadores para la reacción de ciclo-aminación reductiva, Al_2O_3 básica activada, Brockmann I (Sigma-Aldrich, 99.0%) y ZnO (NanoScale Corporation, 99%) se emplearon como soportes en forma de polvo. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich, 99.995%) y $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99.00%) fueron los precursores metálicos escogidos. Además, para fines comparativos, se emplearon los siguientes catalizadores de Sigma-Aldrich: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1% p/p), $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1% p/p), $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5% p/p) y $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5% p/p).

3.2 Síntesis de catalizadores

3.2.1 Síntesis de óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas

En primer lugar, se prepararon hidrotalcitas de Mg y Al conteniendo diversos metales adicionales (Cu, Cu-Ni, Ni, Zn), todas ellas con relación (molar) $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}=4:1$. Las diferentes hidrotalcitas fueron preparadas por el método de co-precipitación a pH constante a través de la adición lenta y controlada en un mismo vaso de dos disoluciones distintas (A y B) conteniendo las distintas especies iónicas que formarán la hidrotalcita.

La disolución A se preparó por dilución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y cualquier otro precursor metálico que quisiésemos adicionar; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en función de la hidrotalcita final deseada, siempre procurando una concentración catiónica total de 1.5 M. Por otro lado, la disolución B se preparó, en todos los casos, disolviendo Na_2CO_3 y NaOH en agua, de forma que la relación molar $\text{CO}_3^{2-}/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Cu})$ fuese siempre 0.66. Las dos disoluciones se mezclaron con ayuda de una perfusora, trabajando a 20 mL/h durante aproximadamente 4h en condiciones de agitación vigorosa. Tras finalizar la adición, la agitación se mantuvo durante 30 minutos y, después, el gel resultante se dejaba en estufa hasta el día siguiente a 60 °C para su envejecimiento. El gel obtenido se filtró y lavó con tal de eliminar metales alcalinos e iones nitrato hasta que el pH de las aguas de lavado permanecía alrededor de 7. Finalmente, tras un secado de 18 h a 100 °C obteníamos la hidrotalcita en cuestión. Esta síntesis sigue el procedimiento descrito por Corma y colab. en la referencia(1).

Tabla 2. Nombre y composición teórica de los óxidos mixtos preparados. Serie 1.

Catalizador	$\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ (molar)	Cu (% en peso)	%m Ni (% en peso)	Zn (% en peso)
CuHT4c	4,0	2.5	-	-
CuNiHTc	4,0	2,5	2,5	-
NiHTc	4,0	2,5	2,5	-
MgAlHT4c	4,0	-	-	-
Zn2AlHTc	4,0	-	-	-
ZnMg3AlHTc	4,0	-	-	-

Para obtener los correspondientes óxidos mixtos posteriormente empleados en los ensayos catalíticos, las hidrotalcitas se sometieron a un tratamiento térmico de 550 °C durante 6 h en atmósfera de aire.

Posteriormente, se prepararon óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas Mg/Al de diferente relación $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ (1, 2, 3, 4, 5 y 6), conteniendo todas ellas en torno a un 2.5 % en peso de Cu. Además, se preparó un óxido mixto de relación $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}=4$, pero conteniendo en este caso un 5 % de Cu en peso. El procedimiento seguido para la síntesis de estos materiales es análogo al ya descrito.

Tabla 3. Nombre y composición teórica de los óxidos mixtos preparados. Serie 2.

Catalizador	M ²⁺ /M ³⁺ (molar)	Cu (% en peso)
CuHT1c	1,0	2,5
CuHT2c	2,0	2,5
CuHT3c	3,0	2,5
CuHT5c	5,0	2,5
CuHT6c	6,0	2,5
Cu5HT4c	4,0	5,0

3.2.2 Incorporación de Pt y Pd en diferentes soportes

La incorporación de Pt y Pd sobre los soportes de Al₂O₃ y ZnO previamente calcinados se llevó a cabo por el método de impregnación a humedad incipiente, usando soluciones acuosas de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ y Pd(NH₃)₄Cl₂·H₂O respectivamente y calculando la concentración necesaria de las mismas para lograr un porcentaje de metal aproximado del 1% en peso en el material final. Los sólidos impregnados se secaron en estufa a 100 °C durante aproximadamente 24 horas. Tras este primer tratamiento, los sólidos fueron calcinados a diferentes temperaturas según el tipo de soporte empleado. En la Tabla 4 se pueden encontrar las condiciones de calcinación para los diferentes materiales de metales soportados, así como para los correspondientes soportes. La activación de los materiales obtenidos se llevó a cabo por tratamiento con H₂ a 450 °C (flujo=100 mL/min) durante 3h, justo antes de su uso en reacción (2).

Tabla 4. Catalizadores de metales soportados.

Catalizador	T _{calc} soporte	T _{calc} material impregnado
Pd/Al₂O₃	450 ^a	450 ^b
Pt/Al₂O₃	450 ^a	450 ^b
Pd/ZnO	450 ^a	450 ^b
Pt/ZnO	450 ^a	450 ^b

a: 10 h, aire, 2 °C/min

b: 10 h, 0-7 h aire, 7-10 h N₂, 2 °C/min

3.3 Caracterización de catalizadores

3.3.1 Difracción de Rayos X (de polvo)

Con el objetivo de identificar las fases cristalinas presentes en las hidrotalcitas y en los correspondientes óxidos mixtos, se realizó un análisis de Rayos X de dichas muestras. El equipo elegido para el análisis fue un difractómetro PANalitical Cubix Pro equipado con un goniómetro PW3050. Los difractogramas fueron obtenidos a temperatura ambiente, empleando la radiación K_{α} del Cu, en un rango de $2\theta = 2-90^{\circ}$ y con un tamaño de paso de 0.04° . Las distintas fases presentes se determinaron por indexación, frente a patrones, de los picos de difracción obtenidos.

3.3.2 Análisis ICP (Inductively Coupled Plasma)

Las hidrotalcitas, los óxidos mixtos y los materiales de metales soportados fueron analizados con un equipo Varian 715-ES ICP Optical Emission Spectrometer. Los objetivos fueron, en los dos primeros casos, determinar la composición química, es decir la relación M^{2+}/M^{3+} y el contenido en Cu, Ni y Zn, de cada uno de estos materiales. En el caso de los catalizadores basados en metales soportados, el análisis tenía como fin la determinación del porcentaje en peso del metal (Pt o Pd) incorporado en el correspondiente soporte.

3.3.3 Isotermas de adsorción de nitrógeno

Realizando medidas de adsorción de N_2 , se pudieron determinar las áreas superficiales BET de los óxidos mixtos sintetizados, así como de los materiales de metales soportados. Se prepararon aproximadamente 250 mg de cada una de las muestras, previamente tamizadas a un tamaño de partícula entre 0.425 y 0.800 mm, y se realizó un pretratamiento a $350^{\circ}C$ y vacío durante 12h antes de registrar las isotermas de adsorción de N_2 a $196^{\circ}C$ con el equipo Micrometrics ASAP 2000.

Para calcular la superficie específica de las muestras se empleó el modelo BET (Brunauer-Emmet-Teller)(3). La teoría BET puede considerarse como una ampliación del modelo de Langmuir, pero considerando una adsorción multicapa de las moléculas del gas, no siendo necesario completar una capa para empezar la formación de la siguiente. La ecuación que describe el modelo es la siguiente:

$$\frac{p}{V(p^0 - p)} = \frac{1 + (c - 1) \cdot \frac{p}{p^0}}{V_m \cdot C} \quad (\text{ec. 2})$$

Siendo V el volumen adsorbido a presión p , V_m el volumen necesario para formar una monocapa completa, p^0 la presión de vapor del gas y C una constante relacionada con la diferencia entre los valores de adsorción de las distintas monocapas. Representando $p/V(p^0 - p)$ frente a p/p^0 podemos obtener V_m y C de la pendiente y la ordenada en el origen. Una vez que

sabemos el volumen de la monocapa V_m , ya podemos calcular el área superficial a partir de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{V_m \cdot a_m \cdot N \cdot 10^{-18}}{22.414} \quad (\text{ec. 3})$$

Donde a_m es el área de la molécula de N_2 , N el número de Avogadro, y 22.414 es el volumen de un mol de gas ideal en condiciones normales de presión y temperatura.

3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Con el objetivo de caracterizar texturalmente los catalizadores Pt/ Al_2O_3 y Pd/ Al_2O_3 preparados en este estudio, se llevaron a cabo medidas de microscopía electrónica de transmisión en un equipo Jeol JEM-1010, operando a 100 kV. Las muestras se prepararon a partir de una suspensión de las mismas en isopropanol, atrapando los agregados resultantes en rejillas de cobre adecuadas. La distribución del tamaño de partícula se halló midiendo una muestra representativa de las mismas mediante un el software de tratamiento científico de imágenes ImageJ.

También se realizó una medida de HR-TEM (High resolution-TEM) con un equipo Jeol JEM-2100F, que trabajaba a un voltaje de 200 kV, con la muestra Pt/ Al_2O_3 , para así apreciar las nano-partículas metálicas y comparar las diferencias con las anteriores imágenes.

3. 4 Experimentos catalíticos

3.4.1 Deshidratación selectiva de glicerol

a) Reacciones en micro-reactor y autoclaves

Para las reacciones de deshidratación llevadas a cabo en micro-reactores de vidrio de 2.5 mL de volumen, se emplearon 200 °C de temperatura, 1.5 bar de N_2 , 1.0 g de glicerol y 0.10 g de catalizador, lo que corresponde a un 10 % en peso. Glicerol, N_2 y catalizador fueron cargados a la vez en el reactor, a temperatura ambiente. El tiempo de reacción se estableció en 12 h, tras alcanzar la temperatura deseada, manteniéndose la agitación a lo largo de toda la reacción. Los catalizadores ensayados en este caso fueron la cobre cromita y los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas CuHTc y CuNiHTc. La mezcla resultante de la reacción fue diluida en agua, filtrada y analizada en un equipo HPLC por comparación frente a patrones. El procedimiento de análisis se explica con más detalle en el apartado 3.5.1.

Por otro lado, los autoclaves con reactores de PEEK (poliéter éter cetona) fueron cargados con 2.5 g de glicerol y 0.25 g de catalizador a temperatura ambiente, calentados hasta 230 °C, con una presión de 1.5 bar de N_2 y bajo constante agitación. El tiempo de reacción se fijó esta vez en 8 h. Se emplearon los mismos catalizadores que en los ensayos con micro-reactores. De

nuevo, una vez finalizada la reacción, la mezcla resultante se diluyó en agua, se filtró y fue analizada por HPLC por comparación frente a patrones.

Para ambas reacciones se calculó la conversión comparando la cantidad de glicerol añadido al principio con la determinada en la medida por HPLC de la mezcla final:

$$X(\%) = \frac{n_{\text{glicerol}}^0 - n_{\text{glicerol}}^f}{n_{\text{glicerol}}^0} \cdot 100 \text{ (ec. 4)}$$

Se calcularon también las selectividades a cada uno de los diferentes productos de la reacción, expresándose las mismas tanto en función de la conversión:

$$S_x(\%) = \frac{n_{\text{acetol}}^f}{n_{\text{glicerol}}^0 \cdot X(\%)} \cdot 100 \text{ (ec. 5)}$$

como en función del total de productos obtenidos:

$$S_p(\%) = \frac{n_{\text{acetol}}^f}{n_{\text{total productos}}^f} \cdot 100 \text{ (ec. 6)}$$

El rendimiento se definió como el producto de la conversión y la selectividad respecto a la conversión:

$$\text{Rdto} = X(\%) \cdot S_x(\%) \text{ (ec. 7)}$$

b) Destilación reactiva

En este caso se empleó un matraz de fondo redondo con dos aperturas, una conectada a un sistema de destilación de tamaño y diseño variable según el experimento y la otra a un controlador de temperatura. En todos los casos, el sistema de destilación estaba equipado con un condensador a 10 °C, donde los productos condensaban y eran conducidos a otro matraz de fondo redondo enfriado en baño de hielo. Además, la carga del matraz de fondo redondo siempre fueron 20 g de glicerol y 1 g del correspondiente catalizador, adicionados al mismo tiempo y a temperatura ambiente, manteniéndose la mezcla de reacción en agitación desde el inicio del calentamiento hasta el final de la reacción.

En una primera serie de experimentos, se hicieron ensayos catalíticos con el catalizador comercial de cobre cromita y todos y cada uno de los óxidos mixtos derivados de las hidrotalcitas preparadas con relación $M^{2+}/M^{3+}=4:1$. Se empleó un tubo corto con un condensador, una temperatura de 240 °C y un tiempo de 4 h tras alcanzar la temperatura anterior. Se aplicó también un ligero vacío, con tal de favorecer la rápida salida de los productos volátiles formados durante la reacción (980 mbar). Las condiciones de estos ensayos, el procedimiento analítico y los cálculos de selectividad y conversión fueron análogos a los ya descritos para las reacciones con micro-reactores y autoclaves. Sin embargo, es

necesario tener en cuenta que, en este nuevo sistema, se analizaban dos fracciones: residuo y destilado.

Para la segunda serie de ensayos se emplearon solamente la cobre cromita y los catalizadores CuHT4c y CuNiHT4c. Para estas pruebas se empleó una columna de destilación previa al condensador y un vacío más intenso (250 mbar) con tal de aumentar la productividad y selectividad en el destilado de aquellos productos más volátiles y se disminuyó el tiempo de reacción a 3 h. Cantidades de reactivos y catalizador así como la temperatura de reacción se corresponden con las empleadas en la primera serie. La reacción fue estudiada al final de la misma por análisis HPLC. En los cálculos, además de conversión, selectividades y rendimientos se calculó el TON de los catalizadores siendo este: moles productos obtenidos/(moles metal activo).

$$\text{TON} = \frac{n_{\text{productos}}^f}{n_{\text{metal activo}}^f} = \frac{n_{\text{productos}}^f}{m_{\text{catalizador}} \cdot \%(\text{p/p}) \div \text{PA}_{\text{metal}}} \quad (\text{ec. 8})$$

Por último, se hizo una última serie de experimentos para comprobar el efecto de la relación M^{2+}/M^{3+} sobre la actividad y selectividad de aquellos óxidos mixtos derivados de la hidrotalcita de Cu al 2.5% en peso. Se empleó el mismo sistema y procedimientos que en la segunda serie de ensayos descrita en el párrafo anterior.

c) Reacciones en reactor de lecho fijo con alimentación en flujo continuo

Para las reacciones en lecho fijo, se utilizó un reactor tubular de acero inoxidable de 25 cm de longitud y 5 mm de diámetro interno. En el reactor se cargaron 0,5 g de catalizador en pellets con un tamaño de 0.425-0.600 mm, diluidos con pellets de SiC (0.5 g) con un tamaño de 0.600-0.800 mm. El reactor cargado se calentó a 240 °C y, tras alcanzar esta temperatura, se alimentó con una corriente de glicerol/metanol al 50:50 en peso, durante 5 h. Se realizaron experiencias a flujo=2 mL/min con los catalizadores CuHT4c y Cu5HT4c, así como a flujos de 3 y 4 mL/min para este último. En cada uno de los experimentos se recogieron las fracciones correspondientes a 0h-1h, 1h-2h, 2h-3h, 3h-4h y 4h-5h. Se tomaron alícuotas de 100 µL de cada una de ellas, se diluyeron con agua MilliQ y, tras filtrado, se analizaron por HPLC mediante comparación frente a patrones. Selectividad y conversión se calcularon de la forma ya explicada.

De forma adicional, se realizó un análisis ICP de la muestra correspondiente a la reacción entre la segunda y la tercera hora para el experimento llevado a cabo con Cu5HT4c con flujo de 3 mL/min, con tal de comprobar la presencia de lixiviados conteniendo Cu, Mg o Al. También, para esta misma experiencia, se llevó a cabo un análisis termogravimétrico del catalizador tras su uso en reacción, empleado un equipo Mettler-Toledo TGA/SDTA 851, calentando el catalizador a 600 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

3.4.2 Aminación reductiva de acetol

Las reacciones de ciclo-aminación reductiva se llevaron a cabo en un micro-reactor de vidrio tipo “batch”, de un volumen de 2,5 mL. En todos los casos, la reacción se llevó a cabo en presencia de 5 bares de H₂, recargando hasta esta presión tras cada toma de muestra, durante 7 h y con agitación vigorosa. En primer lugar, se realizaron experimentos en los que se adicionaban, al mismo tiempo, 0,24 g de acetol (30 mmol), 0,18 g de etilendiamina (30 mmol) y 15 mg de catalizador comercial, con temperaturas de 85 o 110 °C y en presencia de disolvente (acetonitrilo). Todo ello, con el fin de estudiar el efecto de la temperatura y la cantidad de metal sobre la actividad y la selectividad del proceso. A continuación, podemos encontrar un breve resumen (Tabla 5) de los distintos ensayos catalíticos realizados.

Tabla 5. Ensayos catalíticos con catalizadores comerciales.

Ref. Experimento	Catalizador	% en peso de metal (teórico)	T (°C)
PtAl85c	Pt/Al ₂ O ₃	1	85
PdAl85c	Pd/Al ₂ O ₃	1	85
PtAl110c	Pt/Al ₂ O ₃	1	110
PdAl110c	Pd/Al ₂ O ₃	1	110
Pt5Al110c	Pt/Al ₂ O ₃	5	110
Pd5Al110c	Pd/Al ₂ O ₃	5	110

En segundo lugar, repetimos las experiencias anteriores a 110 °C con los catalizadores sintetizados en este estudio basados en Pt o Pd sobre alúmina. La cantidad de catalizador se varió con tal de estudiar este efecto y, además, poder realizar una mejor comparación con el catalizador comercial con 5% en peso de contenido metálico.

Tabla 6. Ensayos catalíticos con los catalizadores preparados.

Ref. Experimento	Catalizador	% en peso de metal (teórico)	m _{catalizador} (mg)
JPtAl110	Pt/Al ₂ O ₃	1	15
JPdAl110	Pd/Al ₂ O ₃	1	15
J3PtAl110	Pt/Al ₂ O ₃	1	45
J3PdAl110	Pd/Al ₂ O ₃	1	45

También realizamos una experiencia en la cual el acetol se añadía lentamente a la mezcla de reacción conteniendo 0,360 g de etilendiamina, 90 mg del catalizador de Pd/Al₂O₃ sintetizado por nosotros y 2 g de disolvente. El reactor fue alimentado con acetol comercial (hasta alcanzar los 0,480 g), fijándose la velocidad de flujo en la alimentación en 0,1 mL/h.

El estudio cinético de todas y cada una de estas reacciones se realizó a través de la toma de 50 µL de muestra a 1h, 3h, 5h y 7h, analizando las mismas por CG mediante comparación frente a patrones tras filtración y dilución en 0,5 g de isopropanol conteniendo clorobenceno al 2% como estándar interno. Las condiciones del análisis de las muestras líquidas se explican con más detalle en el apartado 3.5.2. La conversión fue calculada con respecto a la etilendiamina medida a tiempo 0, tomando una alícuota de la mezcla de reacción en ausencia de catalizador:

$$X^t (\%) = \frac{n_{\text{etilendiamina}}^0 - n_{\text{etilendiamina}}^t}{n_{\text{etilendiamina}}^0} \cdot 100 \text{ (ec. 9)}$$

La selectividad también fue calculada con respecto a la etilendiamina, teniendo en cuenta el total de productos nitrogenados formados durante la reacción:

$$S^t = \frac{n_{\text{etilendiamina}}^t}{n_{\text{T prods nitrogenados}}^t} \cdot 100 \text{ (ec. 10)}$$

Por último se halló el TON en cada caso, a distintos tiempos (t):

$$\text{TON}^t = \frac{n_{\text{T prods nitrogenados}}^t}{n_{\text{metal}}} = \frac{n_{\text{T prods nitrogenados}}^t}{m_{\text{catalizador}} \cdot \% \text{ metal (p/p)} \div \text{PA}_{\text{metal}}} \text{ (ec.11)}$$

3.5. Análisis de las muestras de reacción

3.5.1. Análisis mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC)

El equipo HPLC escogido fue un Shimadzu Nexera LC-20AD XR, trabajando en fase reversa con una columna Hi-Plex H (300 x 7.7 mm) y una pre-columna PL Hi-Plex Guard Column 50 x 7.7 mm. Las condiciones de análisis se detallan a continuación:

Tabla 7. Condiciones de medida en el equipo HPLC.

t análisis (min)	Flujo (mL/min)	T horno (°C)	V muestra inyectada (µL)	Detector	Fase móvil
30	0,6	75	20	Índice de refracción	H ₂ SO ₄ (ac.) 0,004 M

Para la cuantificación, se escogió el método de la calibración absoluta. Se prepararon, por tanto, patrones de diferentes concentraciones conocidas para reactivos y productos. Se construyeron rectas de ajuste $y=a+bx$, siendo y la señal y x la concentración, pudiéndose, entonces, interpolar la concentración presente en nuestras muestras.

3.5.2. Análisis mediante cromatografía gaseosa (GC)

El equipo empleado fue un Varian-3900 equipado con un detector FID y una columna capilar HP-5 de 30 m de longitud. Las condiciones de operación del cromatógrafo empleado se detallan a continuación:

- Gas portador: He
- Volumen de inyección: 1 µL
- Temperatura de inyección: 250 °C
- Presión de inyección: 23.099 psi
- Relación de Split: 50
- Flujo total: 133.3 mL/min
- Temperatura del detector: 300 °C
- Flujo de aire (FID): 400 mL/min
- Flujo de H₂: 30 mL/min
- Flujo de He adicional ("make-up"): 25 mL/min

El programa de temperaturas se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 8. Programa de temperaturas empleado en el análisis de muestras a las reacciones de aminación reductiva.

Inicial		Rampa 1 (°C/min)	Intermedia		Rampa 2 (°C/min)	Final	
T (°C)	t (min)		T (°C)	t (min)		T (°C)	t (min)
50	5	20	250	5	20	280	2

Para la determinación de la cantidad de productos se escogió el método de patrón interno, empleando para ello una disolución de clorobenceno al 2 % en isopropanol, a la cual se adicionaban distintas concentraciones de los compuestos de interés, con tal de obtener una

ajuste lineal $y=a+bx$; donde y sería la relación entre las señales correspondientes al patrón interno y al patrón externo en cuestión y x la relación entre las concentraciones de uno y otro. Con esta recta se pueden interpolar las concentraciones de reactivos y productos en las alícuotas tomadas a distintos tiempos de reacción.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Climent MJ, Corma A, De Frutos P, Iborra S, Noy M, Velty A, et al. Chemicals from biomass: synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid–base pairs. *Journal of catalysis* 2010;269(1):140-149.
- (2) Domine ME, Hernández-Soto MC, Navarro MT, Pérez Y. Pt and Pd nanoparticles supported on structured materials as catalysts for the selective reductive amination of carbonyl compounds. *Catalysis today* 2011;172(1):13-20.
- (3) Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc* 1938;60(2):309-319.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización físico-química de los catalizadores

4.1.1 Materiales del tipo hidrotalcitas y óxidos mixtos.

En este trabajo, se prepararon materiales del tipo hidrotalcitas (HTs) y óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas (HTs) conteniendo principalmente Mg, Al y otros metales de transición tales como Cu, Ni y Zn. Una vez preparados los materiales fueron sometidos a caracterización físico-química. Para estos materiales, la caracterización tenía como principal objetivo corroborar la formación del material deseado a nivel composicional y estructural, así como comprobar que tuviese un área superficial suficiente como para poder ser empleado como catalizador. Por este motivo se efectuaron medidas de difracción de rayos X y de adsorción de N₂, así como análisis ICP.

Se realizó un análisis ICP de las muestras inmediatamente después de su preparación (sin calcinar) así como después de someterlas a tratamiento térmico (calcinación), con el objetivo de determinar la composición química del material final obtenido. La relación entre los metales divalentes (M²⁺) y el trivalente (M³⁺) se obtuvo del análisis de la muestra sin calcinar, mientras que el porcentaje en peso de los metales distintos a Mg²⁺ y Al³⁺ fueron los del análisis correspondiente a la muestra ya calcinada.

Tabla 9. Principales propiedades físico-químicas de la primera serie de Hidrotalcitas (HTs) preparadas en este trabajo .

Material	% p/p de Metal ^a	% mol de Mg	% mol de Al	% mol de otros metales			Relación molar M ²⁺ /M ³⁺	Área BET (m ² /g) ^a
				Cu	Ni	Zn		
CuHT4c	2,3 (Cu)	78,7	19,6	1,6	---	---	4,1	221,0
NiHTc	2,5 (Ni)	79,0	19,2	---	1,8	---	4,2	197,8
Cu,NiHTc	2,5 (Cu) 2,6 (Ni)	77,0	19,8	1,7	1,9	---	4,0	199,7
ZnMg ₃ AlHTc	---	60,6	19,9	---	---	19,5	4,0	190,2
Zn ₂ AlHTc	---	---	29,2	---	---	70,8	2,4	77,3

a: Datos obtenidos de medidas realizadas sobre el material calcinado

En la Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos para la primera serie de hidrotalcitas preparadas donde, en todos los casos, hay una composición muy similar a la teórica esperada. Cabe destacar que en esta serie, se buscaba sintetizar materiales del tipo HTs con una relación molar M^{2+}/M^{3+} cercana a 4 y con áreas superficiales de alrededor de $200 \text{ m}^2/\text{g}$. En este sentido, el análisis de difracción de rayos X resulta fundamental para comprobar si tenemos la fase deseada (hidrotalcita u óxido mixto) o si se ha producido una separación de fases en algún punto del proceso de síntesis. Los distintos difractogramas se pueden encontrar en las figuras 11 (hidrotalcitas) y 12 (óxidos mixtos). En cuanto al área superficial, CuHT4c destaca como el óxido mixto de mayor área y el Zn_2AlHTc como el de menor, moviéndose el resto en valores cercanos a los $200 \text{ m}^2/\text{g}$.

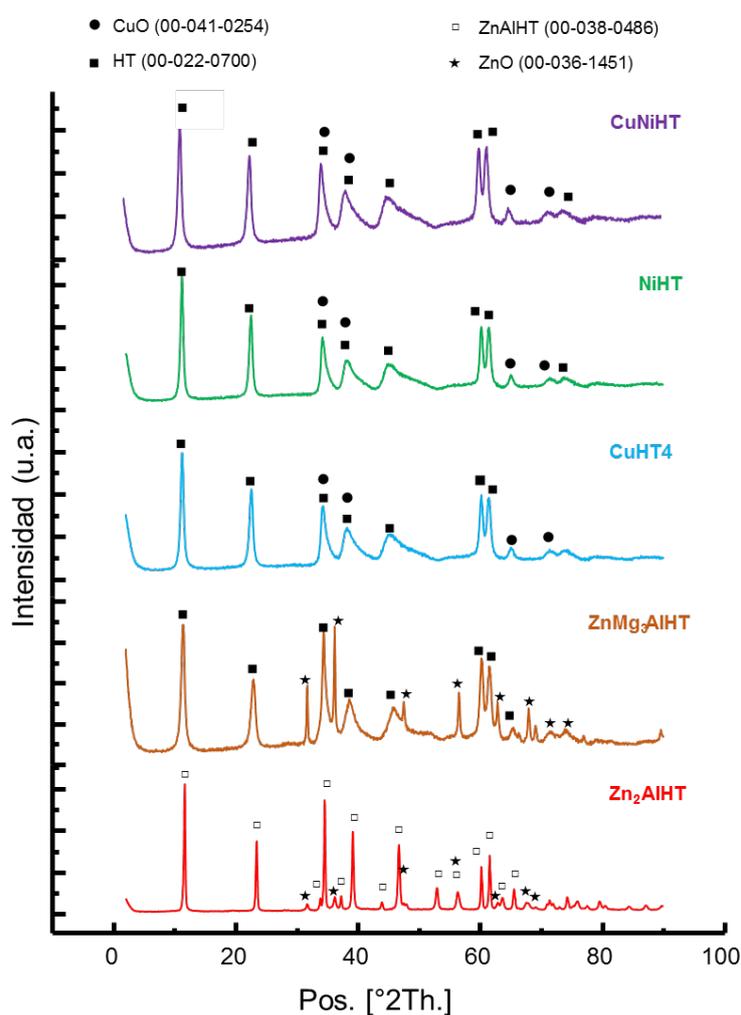


Figura 11. Difractogramas de rayos X de las hidrotalcitas (HTs, Serie 1) sin calcinar.

En los difractogramas obtenidos para las hidrotalcitas sin calcinar (Figura 11), encontramos dos situaciones distintas si dividimos los mismos entre los que corresponden a materiales que tienen Zn^{2+} sustituyendo total o parcialmente al Mg^{2+} y aquellos que no.

En general, para aquellas composiciones libres de Zn se obtiene mayoritariamente una estructura tipo hidrotalcita y ciertos picos de baja intensidad correspondientes a hidróxido del metal de transición que corresponda en cada caso. Así por ejemplo, en el caso de las hidrotalcitas que contienen cobre, se observa la aparición de picos de menor intensidad identificados como CuO en la figura, que corresponden a Cu^{2+} que no ha podido entrar en la estructura de la hidrotalcita durante el proceso de coprecipitación.

Para las muestras que contienen Zn se observa, en cambio, la presencia de distintas fases que contribuyen de forma significativa al difractograma. El material ZnMg_3AlHT parece ser una mezcla entre una hidrotalcita estructuralmente más parecida a la clásica de Mg-Al y que, por tanto, debe ser rica en Mg^{2+} , y un hidróxido u oxohidróxido de Zn, donde se encuentra el Zn^{2+} que no ha sido admitido por la hidrotalcita Zn-Mg-Al rica en Mg^{2+} . El material Zn_2AlHT , también muestra la presencia de estas especies de Zn^{2+} , aunque parece que en menor medida que en el caso anterior, siendo mayoritaria la formación de la hidrotalcita Zn-Al.

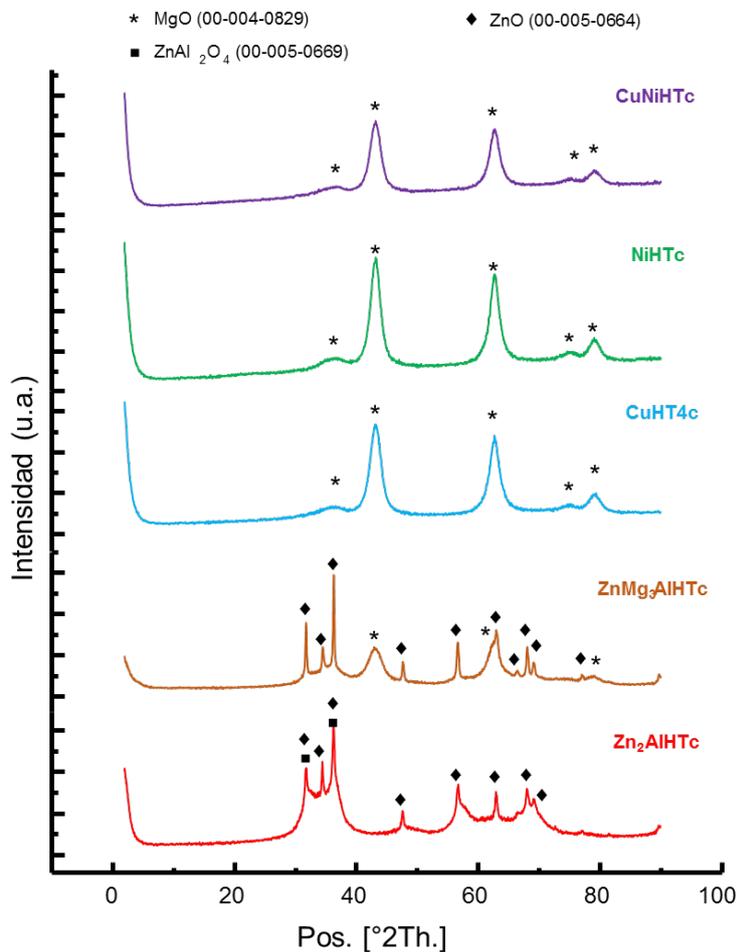


Figura 12. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas (HTS, Serie 1) tras calcinación.

Por otro lado, si atendemos a los patrones de rayos X de los óxidos mixtos obtenidos tras la calcinación de las hidrotalcitas (Figura 12), las tendencias observadas en los difractogramas de las muestras sin calcinar se vuelven a repetir.

En el caso de CuHT4c, CuNiHTc y NiHTc tenemos una única fase que corresponde a un óxido mixto con la estructura del MgO, es decir, un empaquetamiento cúbico compacto de aniones O^{2-} con los cationes (Mg^{2+} , Cu^{2+} y Al^{3+}) ocupando todos los huecos octaédricos la estructura, excepto por algunas vacantes de Mg^{2+} que compensarán el exceso de carga introducido por el Al^{3+} . En los tres casos la estructura, que recordemos ha sido obtenida a una temperatura moderada con tal de evitar la pérdida de área superficial, presenta cierto grado de amorfización, lo que se ve reflejado en la anchura de los picos obtenidos.

Por el contrario, $ZnMg_3AlHTc$, parece ser una mezcla de dos óxidos mixtos, uno más rico en Mg^{2+} como catión divalente y otro más rico en Zn^{2+} . En el caso de Zn_2AlHTc , sí parece haberse formado el óxido mixto de interés con estructura del ZnO (wurtzita, hexagonal), aunque parece haber cierta contribución al difractograma de una espinela Zn-Al, situación ya reportada por otros autores en la literatura(1). Como se puede ver por la anchura de unos y otros picos, el óxido mixto Zn-Al presenta una mayor cristalinidad que el Mg-Al lo cual, en el caso de querer emplear estos materiales como catalizadores, va a suponer una desventaja, como ya se puede ver en el área BET calculada por adsorción de N_2 (Tabla 1), siendo el material más rico en Zn aquel con menor área superficial.

En conclusión, para los óxidos mixtos Mg-Al, la concordancia entre los resultados obtenidos y los que, teóricamente, se esperaban, junto al análisis estructural de los mismos, pone de manifiesto la facilidad para sintetizar estos materiales por el método escogido, especialmente cuando la estructura del MgO no se encuentra demasiado forzada por la presencia de una cantidad elevada de cationes Al^{3+} , tal y como corresponde a una relación molar entre estos cationes de alrededor de 4. También podría decirse lo mismo del óxido mixto Zn-Al, siempre y cuando se trabaje a bajas temperaturas de calcinación que no favorezcan la formación de la fase tipo espinela(1). En el caso de Zn-Mg-Al, parece que la cantidad de Zn^{2+} que se puede introducir en la red está limitada y sería necesario un análisis Rietveld para ver hasta qué punto, lo cual queda más allá del objetivo de este trabajo.

En cuanto a la segunda serie de hidrotalcitas sintetizadas, los métodos de caracterización físico-química empleados fueron exactamente los mismos, mostrándose los resultados en la siguiente tabla:

Tabla 10. Principales propiedades físico-químicas de la segunda serie de Hidrotalcitas (HTs) preparadas en este trabajo .

Catalizador	% p/p de Cu ^a	% mol de Mg	% mol de Al	% mol de Cu	Relación molar M ²⁺ /M ³⁺	Área BET (m ² /g) ^a
CuHT1c	2,8	53,9	44,1	2,0	3,0	— [*]
CuHT2c	2,4	67,0	31,4	1,7	2,2	238,1
CuHT3c	2,5	74,0	24,4	1,7	3,1	209,4
CuHT5c	2,3	82,0	16,4	1,7	5,1	189,6
CuHT6c	2,4	84,6	13,8	1,6	6,3	196,0
Cu5HT4c	3,6 ^b	77,8	19,0	3,2	4,3	218,8

a: Datos obtenidos de medidas realizadas sobre el material calcinado

b: A pesar de no obtenerse el valor esperado en el análisis ICP de la muestra calcinada ($\approx 5\%$), en el análisis de la muestra sin calcinar sí se obtuvo el doble de contenido en Cu que el resto de materiales preparados. Se asume en el resto del trabajo que el contenido es el teórico, pues esta diferencia puede deberse a un fallo en la disgregación de la muestra calcinada.

* No se efectuó el análisis debido a que no se consiguió el material deseado y a que esta composición no era adecuada para el proceso catalítico que se debía llevar a cabo (ver DRX y apartado 4.2.4).

En este caso, las preparaciones se centraron, por un lado, en la obtención de materiales del tipo hidrotalcitas (HTs) conteniendo una misma proporción de Cu ($\approx 2,5\%$ en peso del material calcinado) y variando la relación molar M^{2+}/M^{3+} desde 1 a 6 y, por otro, en la preparación de una hidrotalcita de mayor contenido en Cu ($\approx 5\%$ en peso del material calcinado).

En esta segunda serie, era especialmente interesante la posibilidad de ver un cambio en el área superficial con la relación M^{2+}/M^{3+} . Sin embargo, y a pesar de que esperaríamos un mayor número de defectos con menos relación molar Mg^{2+}/Al^{3+} y, por tanto, más superficie externa, no se observa si no una ligera fluctuación alrededor de los $200 \text{ m}^2/\text{g}$ (se debe tener en cuenta también el material CuHT4c en esta comparación).

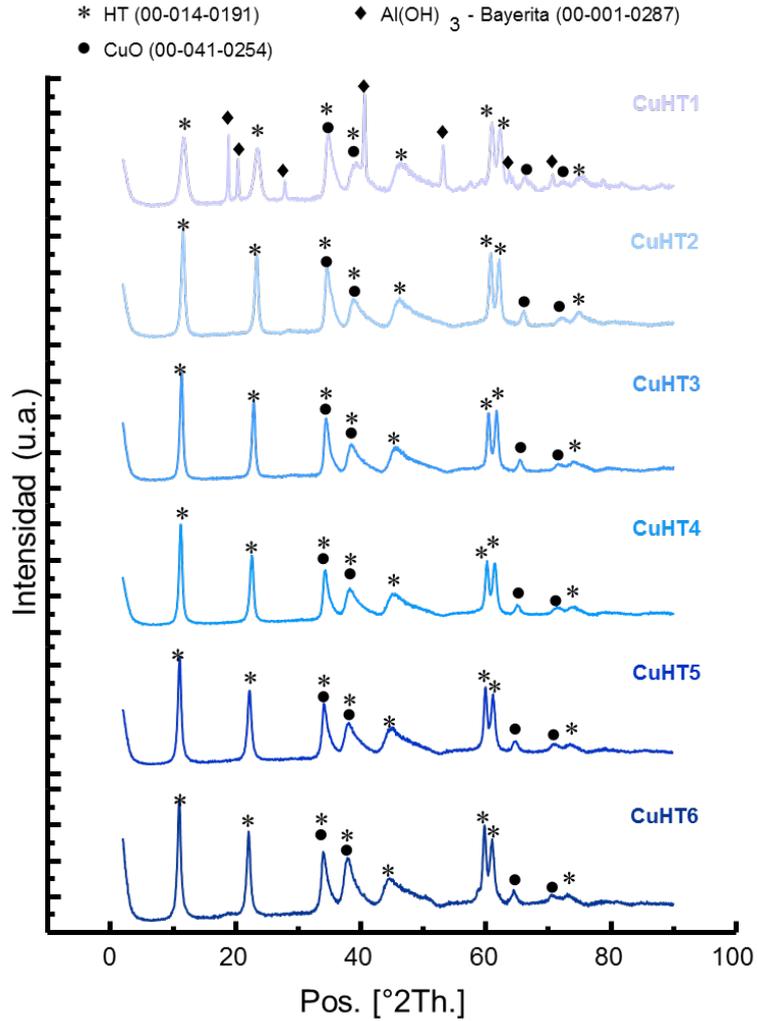


Figura 13. Difractogramas de rayos X de las hidrotalcitas (HTs, Serie 2 excepto Cu5HT4) sin calcinar.

Los difractogramas de las hidrotalcitas precursoras de los óxidos mixtos muestran el mismo aspecto que CuHT4, ya comentado anteriormente, excepto CuHT1. En este último caso, la presencia de numerosos picos correspondientes a la bayerita (hidróxido laminar dioctaédrico de aluminio) muestra como parte del Al³⁺ introducido en la mezcla ya no está siendo capaz de incorporarse a la estructura de la hidrotalcita y precipita de forma independiente.

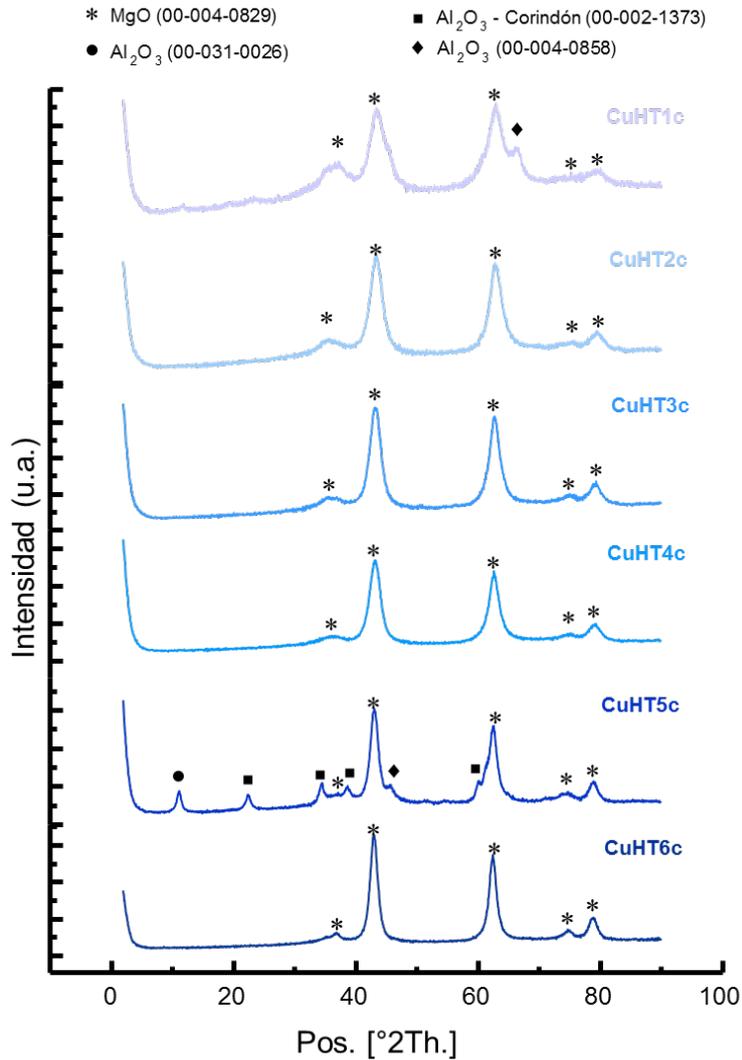


Figura 14. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas (HTs, Serie 2) tras calcinación.

Cuando analizamos los difractogramas obtenidos para los óxidos mixtos, vemos que aparece óxido de aluminio en CuHT1c, como ya se esperaba al ver el difractograma de la hidrotalcita precursora del mismo; CuHT1. Tras el proceso de calcinación, pese a que parte del Al^{3+} de la bayerita se ha integrado en la red del metal, otra parte ha permanecido fuera, dando lugar a este óxido de aluminio.

Por otro lado, es destacable la salida de parte del Al^{3+} como corindón (Al_2O_3) durante el proceso de calcinación de la hidrotalcita CuHT5 para dar lugar al óxido mixto CuHT5c. Dado que este hecho no se repite en CuHT6c, es posible que se deba a un problema puntual de este material y no a una tendencia relacionable con la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$. En cuanto al resto de materiales de esta segunda serie, se observa, al igual que ya pasaba con CuHT4c, la fase deseada de óxido mixto con la estructura del MgO. Esto confirma, junto al análisis composicional, la correcta síntesis de estos materiales.

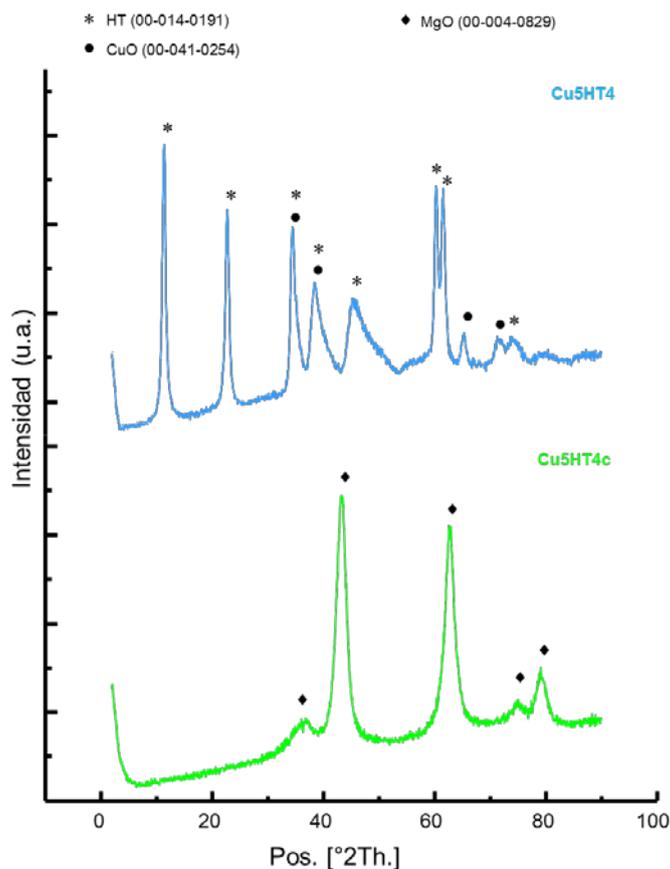


Figura 15. Difractogramas de rayos X de la hidrotalcita Cu5HT4 y del óxido mixto Cu5HT4c.

En cuanto, a Cu5HT4 y Cu5HT4c, las características son muy parecidas a CuHT4 y CuHT4c respectivamente, habiéndose incorporado el doble de Cu^{2+} a la composición final y no observándose ningún problema correspondiente a la introducción en la red del exceso de Cu^{2+} adicionado.

4.1.2 Materiales basados en Pd y Pt soportados sobre alúmina.

Este apartado se refiere a la síntesis y sobre todo a los resultados de caracterización físico-química de materiales basados en Pd y Pt soportados sobre alúmina, con el objetivo de tener un control adecuado de la cantidad de metal incorporado y su distribución homogénea en el soporte. En el caso de estos materiales, se hizo un análisis ICP para determinar la cantidad de metal presente, así como una medida de área BET por adsorción de N_2 y un estudio textural de las muestras por microscopía electrónica de transmisión con tal de comprobar la presencia de nanopartículas del metal sobre el soporte y su correcta dispersión sobre el mismo.

Tabla 11. Principales propiedades físico-químicas de los materiales de Pd y Pt soportados sobre alúmina preparados en este trabajo.

Material	% p/p Metal	Área BET (m ² /g)	Diámetro de partícula del metal (nm) ^a
Pd/Al ₂ O ₃	0,92	103,1	4-8
Pt/Al ₂ O ₃	0,71	138,3	4-6

a: Tamaños de nano-partícula metálica (promedios) obtenidos por medidas de TEM.

Los análisis ICP de las muestras confirman una buena incorporación del metal al soporte ($\approx 1\%$ en peso, teórico), aunque ligeramente inferior a la esperada para el caso del Pt/Al₂O₃. En cuanto al área superficial, los materiales muestran valores razonables tras la impregnación aunque, si consideramos que el soporte cuenta con un área superficial de 155 m²/g (fuente: Sigma-Aldrich), es obvio que durante el proceso de calcinación y activación del precursor metálico se produce una pequeña pérdida de área del soporte.

En cuanto a la microscopía electrónica de transmisión, a continuación se muestra un ejemplo de imagen para cada uno de los materiales y la distribución del tamaño de partícula del metal en cada uno de los casos. Pese a que en ambos casos, se puede apreciar la presencia de nanopartículas metálicas soportadas, dada la naturaleza del soporte y el pequeño tamaño de las nanopartículas metálicas, sería necesario emplear un equipo con mayor resolución para obtener imágenes de mayor calidad.

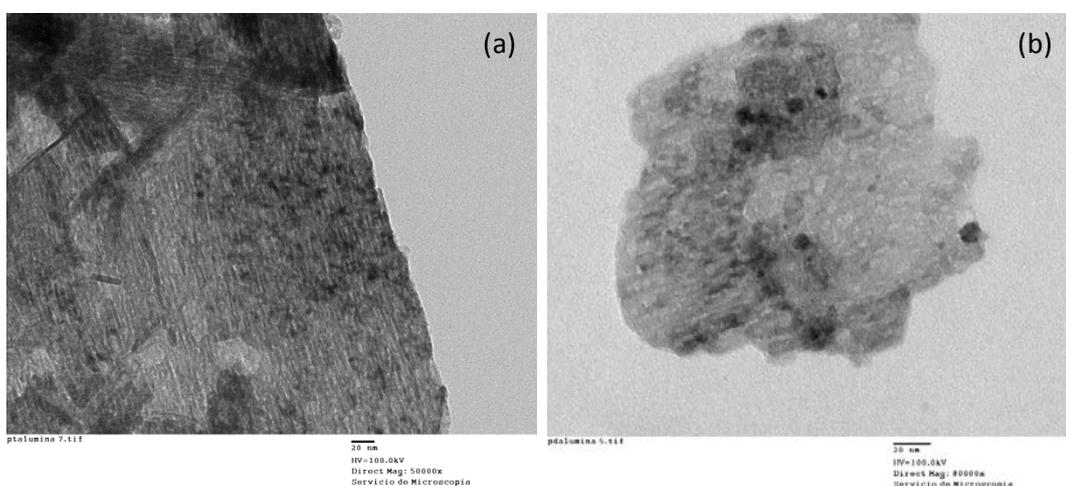


Figura 16. Micrografías de muestras de a) Pt/Al₂O₃ y b) Pd/Al₂O₃ obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

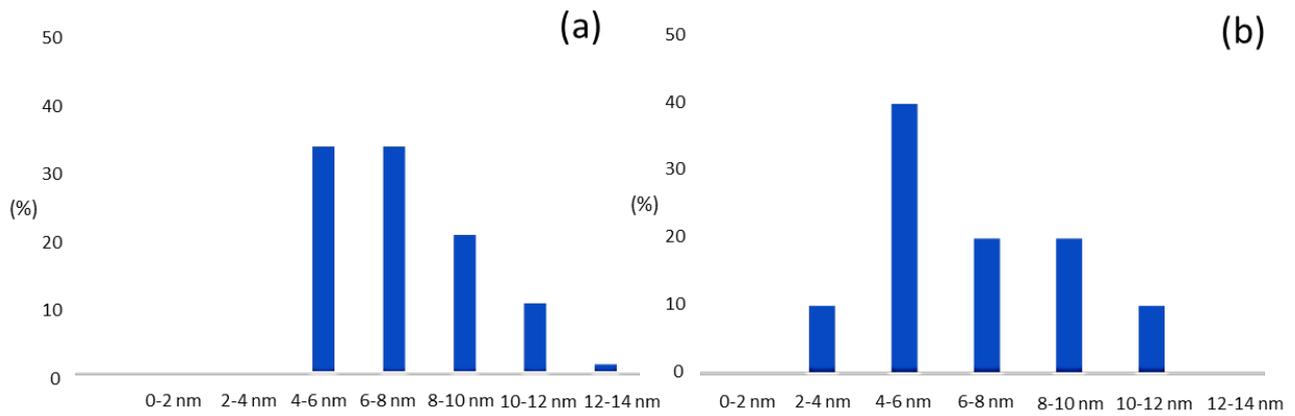


Figura 17. Distribución del tamaño de partícula. a: Pd/Al₂O₃, b: Pt/Al₂O₃.

Con el objetivo de corroborar la presencia de estas nanopartículas metálicas en los materiales sintetizados y sus dimensiones, se realizó una breve experiencia con microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) para el catalizador Pt/Al₂O₃ preparado. A modo de ejemplo se adjunta una de estas imágenes:

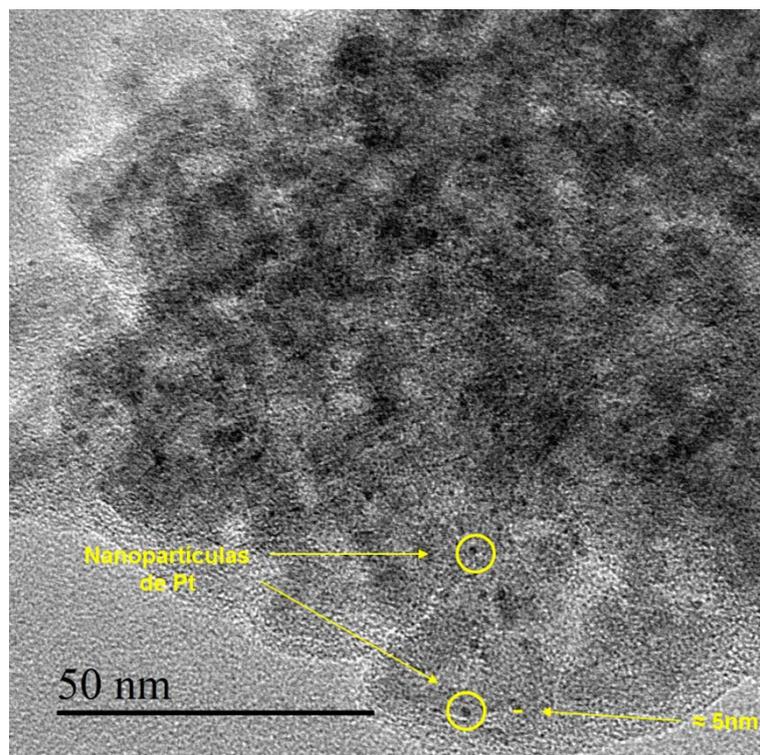


Figura 18. Imagen de HRTEM del catalizador Pt/Al₂O₃.

4.2 Deshidratación Selectiva de Glicerol

4.2.1 Reacción en reactor batch (discontinuo)

En primer lugar, se probó a llevar a cabo la reacción de deshidratación selectiva del glicerol a acetol en un reactor discontinuo o batch (micro-reactor o autoclave). Las razones que nos llevaron a realizar las primeras pruebas con este sistema se basaban en la búsqueda de un procedimiento que emplease un sistema distinto al descrito en la bibliografía y que, lo más importante, nos pudiese a posteriori facilitar el diseño de un proceso “one-pot” para la síntesis de los heterociclos nitrogenados finales de interés. Sin embargo, antes de comenzar dichas pruebas, era previsible que, por la gran reactividad del acetol, este tipo de reactores donde el producto de interés permanecería largo tiempo en contacto con el catalizador, no fuese el más adecuado.

Tabla 12. Actividad catalítica de distintos catalizadores en la reacción de deshidratación selectiva de glicerol en reactores discontinuos.

Catalizador	Conversión de Glicerol (%)	Selectividad a Acetol (%) ^a	Selectividad a Acetol (%) ^b	Rdto.(%)
2CuO·Cr ₂ O ₃ (12h) ^c	26,3	29,8	42,9	7,8
CuHT4c (12h) ^c	12,1	9,8	26,1	1,2
CuNiHTc (12h) ^c	27,5	5,4	22,8	1,5
2CuO·Cr ₂ O ₃ (8h) ^d	59,4	5,4	13,4	3,2
CuHT4c (8h) ^d	48,2	1,9	2,9	0,9
CuNiHTc (8h) ^d	29,0	5,4	4,2	1,6

a) Selectividad calculada con respecto a la conversión de glicerol

b) Selectividad calculada con respecto al total de productos

c) Micro-reactor, T=200°C, t=12h, P=1.5 bar N₂, catalizador al 10% en peso respecto del glicerol

d) Autoclave, T=230°C, t=8h, P=1.5 bar N₂, catalizador al 10% en peso respecto del glicerol

Como podemos observar en la Tabla 12, la conversión de glicerol es relativamente baja en las reacciones realizadas a 200 °C, aumentando a más del doble en los casos de la cobre cromita y del óxido mixto CuHT4c cuando se aumenta la temperatura hasta los 230 °C. No ocurre así en el óxido derivado de la hidrotalcita de Cu-Ni (2,5-2,5%) para el cual no se observa esta fuerte dependencia de la actividad catalítica con la temperatura. Sin embargo, es destacable la alta

actividad de este óxido mixto a 200 °C, superior al de Cu e incluso a la cobre cromita. El mayor contenido en metal de transición así como las sinergias que se pudiesen establecer entre la acción catalítica del Cu y el Ni podrían explicar este hecho.

En cuanto a la selectividad, parece claro que, como ya se preveía, el acetol en presencia de catalizador sufre reacciones consecutivas que llevan a un descenso en la selectividad de este producto, en favor de productos de sobre-oxidación, como ácido láctico o ácido glicólico, así como productos secundarios formados por reacciones de condensación. El aumento de temperatura acentúa este efecto todavía más al potenciar la actividad del catalizador.

Por último, es necesario señalar las diferencias observadas en la selectividad calculada con respecto a la conversión total de glicerol y la calculada con respecto al total de productos identificados y cuantificados mediante nuestro análisis, hecho que se repite a lo largo de todo este apartado. El hecho de que nuestro procedimiento analítico pudiese dejar de lado algún producto de reacción o la posible adsorción y/o polimerización del glicerol sobre el catalizador podrían ser los causantes de esta diferencia.

Estos resultados preliminares utilizando reactores discontinuos y materiales de tipo hidrotalcita conteniendo distintos metales de transición como catalizadores en la deshidratación selectiva de glicerol a acetol nos permiten concluir que el uso de este sistema, si bien propicia una moderada conversión del glicerol no favorece la producción de acetol de manera selectiva, que es nuestro principal objetivo, por lo cual se continuo el estudio buscando nuevas alternativas.

4.2.2 Destilación reactiva (o catalítica) del glicerol

Una vez comprobada la necesidad de una rápida separación del acetol del medio de reacción, se pasó a emplear el sistema de destilación reactiva o catalítica descrito en la literatura (2), ensayando como catalizadores los diferentes óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas preparados en este estudio.

Tabla 13. Actividad catalítica de distintos catalizadores en las reacciones de destilación reactiva o catalítica de glicerol (Serie 1).

Catalizador	Conversión de glicerol (%)	Selectividad a acetol (%) ^a (Residuo)	Selectividad a acetol (%) ^a (Destilado)	Selectividad Total a acetol (%) ^b	Rdto. (%)
2CuO·Cr₂O₃	96,5	21,1	70,3	31,6	30,5
CuNiHTc	38,8	5,8	26,2	5,9	2,3
CuHT4c	63,8	5,3	30,2	6,6	4,2
NiHTc	33,0	5,8	37,4	6,1	2,0
ZnMg₃AlHTc	16,0	76,3	33,4	0,4	<1,0%
Zn₂AlHTc	<2,0%	0,0	87,9	18,4	<1,0%

Condiciones de reacción : T=240°C, t=4h, P=980mbar, catalizador al 5% en peso respecto del glicerol

a) Selectividad calculada con respecto al total de productos

b) Selectividad calculada con respecto a la conversión de glicerol

Gracias al nuevo diseño experimental, los niveles de conversión para los tres catalizadores ensayados anteriormente en el sistema “batch” se incrementan notablemente. Esto es lógico si tenemos en cuenta que la destilación se lleva a cabo a temperatura superior y, sobretodo, la retirada de productos volátiles que logramos con este sistema, los cuales de permanecer más tiempo en el medio de reacción, podrían dar lugar a productos de reacciones consecutivas que además podrían contribuir a la desactivación del catalizador.

En estos experimentos, aunque la cobre cromita muestra unos resultados comparables a los obtenidos por Chiu y colab.(2) en lo que a conversión de glicerol se refiere, los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas quedan lejos de este catalizador de referencia, exceptuando el óxido mixto derivado de la hidrotalcita de Cu (2,5 %), CuHT4c.

Por otro lado, el hecho de que la selectividad total en el caso de la cobre cromita se encuentre lejos del 80% descrito en la literatura, debido sin duda a la baja cantidad de destilado obtenido (≈ 10 g para la cobre cromita y < 5 g para los óxidos mixtos, sobre 20 g de glicerol iniciales) nos lleva a pensar que quizá el sistema de destilación empleado no esté al mismo nivel de optimización que el empleado por estos autores, pues no es capaz de extraer el acetol formado con la rapidez requerida para evitar procesos consecutivos que provocan un aumento en la masa del residuo, en detrimento de la del destilado. También existen dudas respecto a que el valor de rendimiento ofrecido en la literatura sólo se refiere al rendimiento de acetol obtenido en el destilado y no al rendimiento total calculado en este estudio. Finalmente, es

posible que nuestro sistema de reacción se vea afectado por la gran viscosidad de la mezcla de reacción y las posibles dificultades que esto provocaría en el mantenimiento de un nivel de agitación constante y suficiente para evitar los problemas de transferencia de masa y, por tanto, la limitación de la cinética de la reacción por efectos difusionales.

No obstante, si es posible sacar ciertas conclusiones con respecto al comportamiento catalítico de los diferentes óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas. En primer lugar, descartamos para posteriores experimentos los derivados de hidrotalcitas conteniendo Zn, puesto que muestran una actividad catalítica demasiado baja. El hecho de emplear otras condiciones de reacción, diferentes a aquellas utilizadas para la obtención de 1,2-propanodiol(3), la menor área de estos materiales o la necesidad de emplear un metal con cierto carácter redox para acompañar el papel ácido-base del óxido de Zn pueden ser la clave para explicar este hecho. En segundo lugar, es necesario destacar la gran actividad mostrada por la hidrotalcita de Cu, quedando claro que este metal juega un papel importante en el proceso de deshidratación selectiva y haciendo de este óxido mixto un claro candidato a ser probado en nuevos ensayos catalíticos. Por último, aunque tanto el óxido mixto conteniendo Ni como el que combina Cu-Ni parecerían a priori buenos candidatos para los siguientes tests, pese a no mostrar la actividad de CuHT4c, nos quedamos tan sólo con el último de ellos, puesto que en el destilado del experimento llevado a cabo en presencia de NiHTc se observó una gran cantidad de glicerol. Además, el carácter tóxico del Ni hace que, de todos los óxidos preparados, quizá este sea, desde el punto de vista de la Química Sostenible(4), el menos deseable.

Por lo que se refiere a la selectividad en el destilado, los relativamente bajos valores obtenidos en nuestros óxidos mixtos más activos (i.e. CuHT4c, CuNiHTc) se deben a la presencia de lo que, posiblemente, pudiesen ser éteres cíclicos o ésteres volátiles. Los ésteres se formarían con el glicerol y productos de reacciones consecutivas (ác. glicérico, láctico, glicólico...), mientras que la formación de éteres del glicerol podría verse favorecida por la presencia de grupos carbonilo y alcoholes en las mezclas de reacción. Por tanto, la presencia de este tipo de compuestos en el destilado nos indica que, aunque activos, estos catalizadores en este sistema de destilación reactiva siguen dando lugar a reacciones consecutivas que, no sólo disminuyen la selectividad total, como se ha explicado ya en el caso de la cobre cromita, si no que además pueden afectar y afectan a la selectividad en el destilado.

4.2.3 Destilación reactiva (o catalítica) de glicerol a presión reducida.

Tras estas experiencias, donde hemos logrado separar la mezcla en un residuo, más rico en glicólico y láctico, y un destilado, más rico en acetol y otros compuestos volátiles, decidimos seguir empleando este mismo sistema de destilación reactiva o catalítica, disminuyendo la presión hasta 250 mbar y colocando una columna de destilación entre el matraz de fondo redondo y el condensador (Ver Procedimiento Experimental). De esta forma, lo que se pretende es, por un lado, favorecer todavía más la salida del acetol del medio de reacción y, por otro, evitar un excesivo paso del glicerol y otros sub-productos menos volátiles al destilado. Los resultados obtenidos utilizando como catalizadores distintos óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas y comparados con el material de referencia cobre-cromita se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 14. Actividad catalítica de catalizadores CuHT4c y CuNiHTc en las reacciones de destilación reactiva o catalítica de glicerol (Serie 2).

Catalizador	Conversión de glicerol (%)	Selec. a acetol (%) ^a (Residuo)	Selec. a acetol (%) ^a (Destilado)	Selec. Total a acetol (%) ^b	Rdto. (%)	TON (mol prods/mol Metal)
CuHT4c	72,2	5,5	82,9	14,8	10,7	89,3
CuNiHTc	70,4	7,3	70,0	8,4	5,9	28,3
2CuO·Cr₂O₃	88,8	13,3	69,7	45,9	40,8	17,8

Condiciones de reacción: T=240°C, t=3h, P=250 mbar, catalizador al 5% en peso respecto del glicerol

a) Selectividad calculada con respecto al total de productos

b) Selectividad calculada con respecto a la conversión de glicerol

Como podemos observar, el hecho de trabajar con menores presiones es claramente beneficioso para la actividad y selectividad de nuestros catalizadores, aumentando la conversión y la selectividad en el destilado hasta valores superiores al 70%. El hecho de que esto no se cumpla también para la cobre cromita, confirma que un punto importante que marcaba la diferencia entre nuestros materiales y el catalizador de referencia en el apartado anterior estaba en la formación de subproductos volátiles que pasaban al destilado, así como en la desactivación de los catalizadores de Cu y Ni por la formación de ciertos productos durante la reacción. La introducción del vacío potencia estos catalizadores al evitar los efectos anteriores, disminuyendo la formación de sub-productos no deseados y su deposición en la superficie del catalizador, al favorecer la rápida separación del acetol del medio de reacción.

A pesar de esta mejora, es también cierto que la cantidad de destilado obtenido sigue siendo baja en relación al residuo restante de la destilación. Este hecho, que se explica por el empleo de una columna de destilación, y es especialmente relevante en nuestros catalizadores, tiene como consecuencia una baja selectividad total y, por tanto, un rendimiento al producto deseado relativamente menor. Sin embargo, como se puede ver en la Tabla 15, es mucho mayor la cantidad de acetol que se obtiene en el destilado con este nuevo sistema debido, no sólo a la mayor selectividad en el mismo, sino también a una menor cantidad de glicerol.

Tabla 15. Cantidades de acetol medidas en el destilado y cantidades totales de esta fracción utilizando distintos sistemas experimentales para la deshidratación del glicerol.

Catalizador	$m_{\text{destilado}}/\text{g}$ (Serie 1)	$m_{\text{destilado}}/\text{g}$ (Serie 2)	$m_{\text{acetol}}/\text{g}$ (Serie 1)	$m_{\text{acetol}}/\text{g}$ (Serie 2)
CuHT4c	4,40	4,04	0,39	1,44
CuNiHTc	2,11	2,73	0,10	0,57
2CuO·Cr₂O₃	12,21	11,83	4,60	6,00

Es decir, en lo que respecta a nuestros materiales, el nuevo sistema de destilación permite obtener un destilado más rico en acetol al evitar la formación de subproductos volátiles y el paso de glicerol así como una mayor conversión, posiblemente porque el vacío ayude a la eliminación de productos que podrían dar lugar a reacciones consecutivas que desactivarían el catalizador. Esta riqueza es especialmente importante si tenemos en cuenta que este destilado podría servir de alimentación para la siguiente etapa del proceso reactivo global de obtención de piperazinas a partir de glicerol, si bien es cierto que el rendimiento del proceso es, todavía en este punto, sustancialmente mejorable.

Tras evaluar estos resultados, escogimos el catalizador CuHT4c como el más prometedor a la hora de competir con la cobre cromita como catalizador heterogéneo para la producción de acetol a partir de glicerol. De hecho, la actividad intrínseca de este catalizador medida a través del valor de TON, calculado como los moles de producto obtenido por mol de Cu (Tabla 14), es muy superior (89,3) a aquella mostrada por la cobre cromita (17,8).

4.2.4 Estudio de la relación M^{2+}/M^{3+} en los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas

El siguiente paso era tratar de optimizar este catalizador con tal de potenciar su actividad y selectividad total respecto al acetol. Para ello, los distintos óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas con diferentes relaciones molares M^{2+}/M^{3+} (siendo $M^{2+} = \text{Mg}$ y Cu , y $M^{3+} = \text{Al}$) que habían sido previamente preparados fueron empleados como catalizadores en las mismas condiciones en las que se llevó a cabo la destilación reactiva a presión reducida. El objetivo era comprobar si había una relación óptima y, en caso de haberla, a qué valor correspondería. El único óxido que no se ensayó fue aquel con relación $M^{2+}/M^{3+}=1$, por los motivos ya comentados en el apartado de caracterización.

Tal y como se muestra en la Tabla 16, la relación entre los metales divalente y trivalente, en este caso determinada básicamente por la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$, ejerce una influencia significativa en cuanto a la actividad catalítica mostrada por el material en cuestión, quedando esto reflejado en el mayor nivel de conversión y rendimiento que se observa al incrementar dicha relación, alcanzando un máximo para una relación ≈ 4 , estabilizándose a partir de este punto. En cuanto a la selectividad, aunque existe también un máximo en torno a 4, los cambios no son tan significativos como para los parámetros anteriores. En este sentido, es posible que la selectividad en el destilado guarde más relación con el sistema de destilación empleado.

Tabla 16. Resultados para los experimentos de destilación reactiva de glicerol con óxidos mixtos Mg-Al-Cu con distintas relaciones Mg/Al.

Catalizador	Relación molar M^{2+}/M^{3+}	Conversión (%)	Selec. a acetol (%) ^a (Destilado)	Rdto.(%)
CuHT2c	2,19	26,2	71,6	2,7
CuHT3c	3,10	41,9	77,0	8,1
CuHT4c	4,09	72,2	82,9	10,7
CuHT5c	5,12	55,4	78,2	9,5
CuHT6c	6,25	63,8	76,8	11,1

a) Selectividad calculada con respecto al total de productos

Si tenemos en cuenta que al aumentar el número de aluminios en red, es decir, al disminuir la relación Mg^{2+}/Al^{3+} , lo que estamos haciendo es aumentar el número de centros básicos de Brönsted de mayor fuerza en detrimento del número de centros básicos totales, así como introducir cierta acidez en el material, podemos sacar algunas conclusiones en cuanto al tipo de centros requeridos para llevar a cabo esta reacción.

Parece que un material con muchos centros de fuerza básica moderada, unos pocos fuertemente básicos y otros pocos centros ácidos débiles bien distribuidos, presentaría las mejores características catalíticas para llevar a cabo esta reacción. Los centros básicos moderados corresponderían a los O^{2-} asociados a Mg^{2+} , los básicos fuertes a O^{2-} cercanos a Al^{3+} , pues se generarían vacantes de Mg^{2+} , incrementándose la fuerza básica del anión, y los centros ácidos débiles serían ciertos cationes Al^{3+} . Esta conclusión es importante, pues nos da una idea de qué características composicionales deberían tener otro tipo de catalizadores susceptibles de ser empleados en este proceso.

En cuanto al papel del Cu^{2+} , es posible que este metal ejerza un rol clave que facilite el mecanismo ácido-base necesario para llevar a cabo la reacción. Una posibilidad es que se aproveche la tendencia del Cu^{2+} a coordinarse con O para facilitar la deshidroxilación en el oxígeno terminal, que conduciría a la formación de acetol.

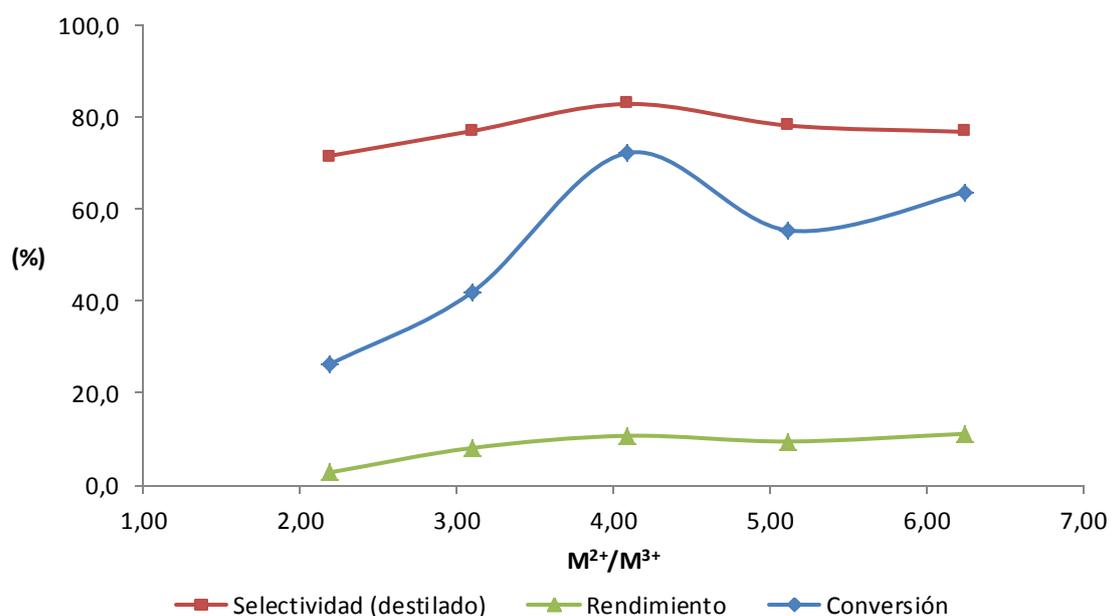


Figura 19. Resultados para los experimentos de destilación reactiva de glicerol con óxidos mixtos Mg-Al-Cu en función de la relación M^{2+}/M^{3+} .

En la siguiente página se adjunta, según lo visto hasta ahora, un esquema de reacción posible para este sistema, remarcándose los compuestos principales obtenidos durante este proceso catalítico.

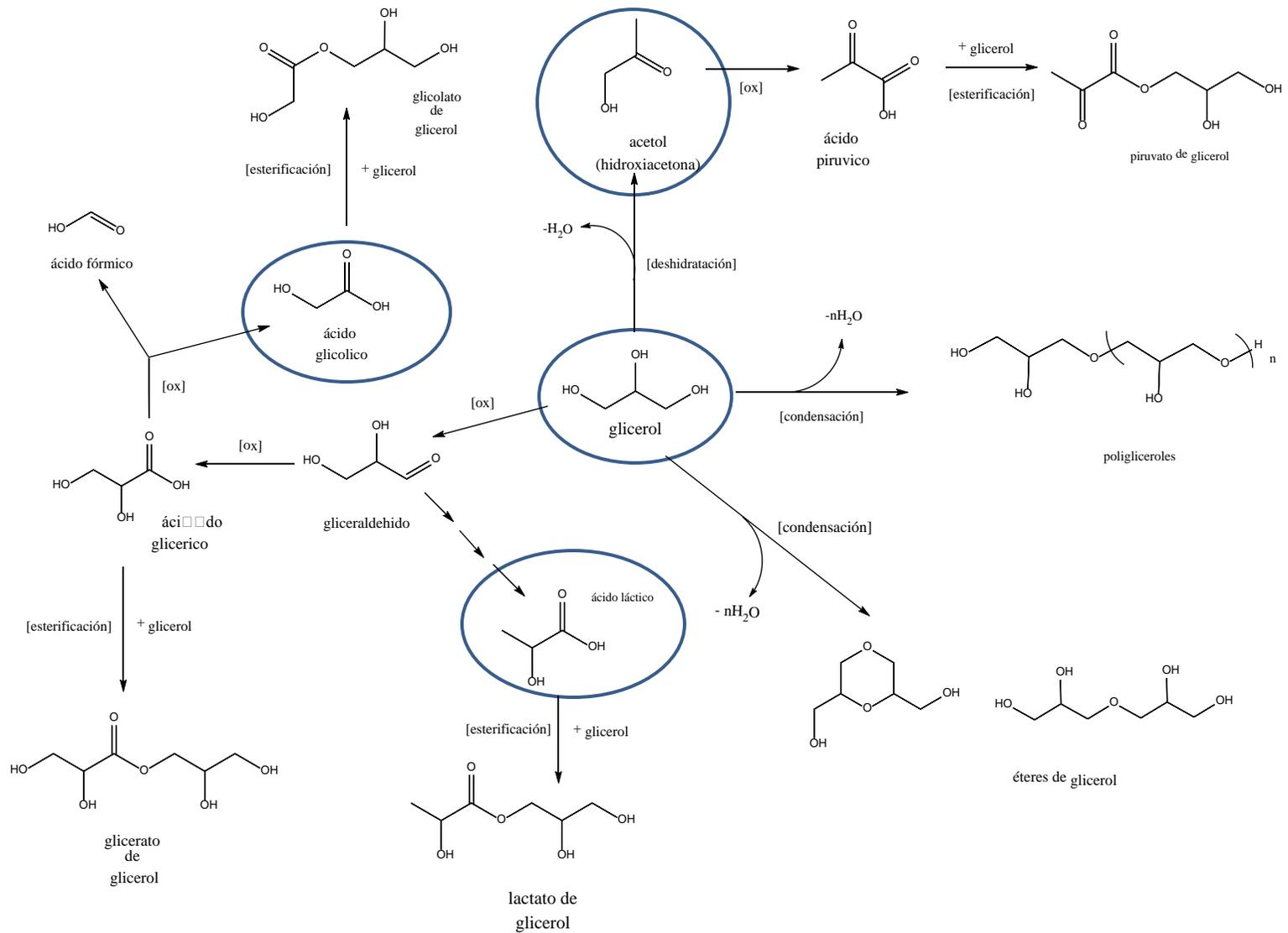


Figura 20. Esquema de reacción propuesto para la deshidratación del glicerol

4.2.5 Reacción en reactor de lecho fijo con alimentación en flujo continuo.

Dada la necesidad de utilizar un sistema de reacción para la deshidratación selectiva de glicerol que extraiga rápidamente el acetol del medio de reacción para evitar las reacciones consecutivas, el reactor con alimentación en flujo continuo y el catalizador dispuesto en lecho fijo se postulaba como una alternativa prometedora a la destilación reactiva y, en lo que respecta a este proceso, no explorada hasta la fecha. Entre sus ventajas, el reactor de lecho fijo y flujo continuo nos permitiría una más fácil optimización del diseño experimental en comparación con la destilación reactiva, la posibilidad de realizar estudios más precisos de desactivación del catalizador o, en caso de obtener buenos resultados, una mayor viabilidad del proceso a nivel industrial.

En el primer experimento llevado a cabo, se utilizó el óxido mixto CuHT4c como catalizador y un flujo de alimentación de 2 mL/h. Dada la elevada viscosidad del glicerol y los problemas técnicos que esta característica podría ocasionar en el sistema de lecho fijo, se decidió proceder a la dilución del mismo utilizando un disolvente. En cuanto a los disolventes de interés para ello; H₂O y alcoholes de cadena media se descartaron. El primero de ellos (el agua) fue descartado debido a que se forma como co-producto en la reacción de interés, recordemos que es una deshidratación, jugando de esta manera un papel negativo en el proceso, hecho ya estudiado por Chiu y colab.(2). Además, es muy probable que el agua contribuyese a la rehidratación de nuestros óxidos mixtos y, por tanto, a su desactivación. En cuanto a los segundos (los alcoholes de cadena media, C2+) fueron descartados por la posible reactividad que pudiesen exhibir en presencia de nuestro catalizador. Por todo ello, se escogió como alimentación de entrada al reactor una mezcla metanol/glicerol (50:50 en peso).

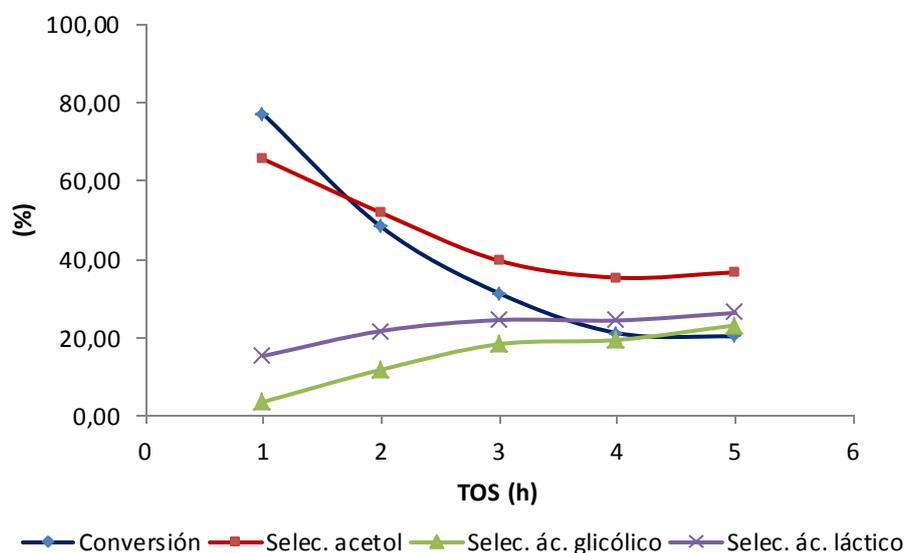


Figura 21. Evolución de la conversión del glicerol y la selectividad a productos con el tiempo de reacción utilizando el catalizador CuHT4c. Condiciones de reacción: Temp.=240 °C, alimentación=metanol/glicerol (50:50, flujo=2 mL/h), Catalizador=0,5 g.

Los primero que destaca en la figura 21 es la elevada conversión del glicerol y la buena selectividad a acetol (calculada con respecto al total de productos) obtenidos con este sistema, alcanzando a la hora valores de 77,0 y 65,6 %, respectivamente. El sistema de reacción de lecho fijo en flujo continuo permite obtener unos valores parecidos a aquellos que se obtenían en la destilación reactiva pero, recordemos, ahora estamos considerando la selectividad total de la reacción, lo cual supone un incremento en el rendimiento a acetol muy importante, con valores finales superiores al 50%.

Por otro lado, parece claro que el catalizador sufre un proceso de desactivación con el tiempo, disminuyendo la conversión del glicerol hasta un 20 % a las 5 horas de reacción. Lo mismo sucede con la selectividad a acetol, pasando de más de un 60% a menos de un 40%. Posiblemente, y dado que los balances de masa obtenidos se van acercando al 100% cuanto mayor es el TOS, suponemos que en los primeros momentos de la reacción el glicerol puede estar adsorbiéndose sobre los sitios más activos (o al menos los más efectivos para llevar a cabo la reacción de deshidratación) del catalizador hasta alcanzar un límite, observándose en consecuencia, un descenso en la actividad, acompañado por una caída en la selectividad a acetol, estabilizándose ambos con el tiempo. Esta explicación, se ve también reforzada al observar como la selectividad hacia los ácidos glicólico y láctico aumenta ligeramente con el tiempo pues, aunque su rendimiento disminuirá por la menor actividad del catalizador, aquellos sitios activos restantes parecen tener menor preferencia por la formación del acetol, en favor de estos subproductos.

4.2.6 Efecto del contenido de Cu en el catalizador en el reactor de lecho fijo y flujo continuo.

Una vez visto que el sistema de reacción con alimentación en flujo continuo y con el catalizador dispuesto en lecho fijo da buenos resultados en la deshidratación selectiva del glicerol a acetol, al menos a tiempos cortos de reacción (1-3 horas), se realizaron experimentos con un óxido mixto Mg-Al-Cu de mayor contenido en Cu (5%), Cu5HT4c, manteniendo las condiciones de reacción descritas en el apartado anterior.

Comparando el comportamiento de ambos catalizadores CuHT4c (2,5% de Cu) y Cu5HT4c (5% de Cu) a la primera hora de reacción, donde se supone que no debe haber apenas desactivación, tanto la conversión del glicerol como la selectividad a acetol dan mejores resultados con un mayor porcentaje de Cu en el material, llegando a valores cercanos al 100 y 80 %, respectivamente. Esto es lógico si recordamos el importante papel que puede jugar el Cu en el aporte de sitios redox que ayuden a la acción catalítica de los centros ácido-base del óxido mixto.

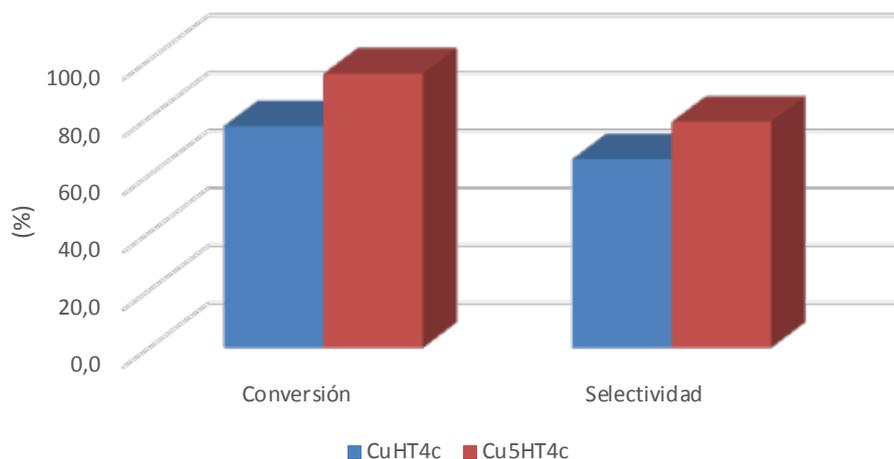


Figura 22. Comparación entre selectividad a acetol (con respecto a productos) y conversión de glicerol para los catalizadores CuHT4c y Cu5HT4c a TOS=1 h. (Condiciones de reacción: T=240 °C, flujo=2 mL/h, $m_{\text{catalizador}}=0,5 \text{ g}$)

Sin embargo, en cuanto a lo que a la desactivación se refiere, no se observan diferencias significativas entre un material y otro, pues siguen tendencias muy parecidas, cayendo la conversión en ambos casos hasta valores ligeramente superiores al 20% para los dos catalizadores, tras 5 h de reacción. A pesar de que en la bibliografía hay estudios que demuestran la posibilidad de regenerar materiales de este tipo(5) no cabe duda de que, para hacer el proceso más viable, habría que estudiar la manera de evitar esta fuerte caída en la actividad catalítica. A este efecto, en el apartado 4.2.6 se estudia la posibilidad de disminuir el tiempo de contacto de reactivos y productos con el catalizador, aumentando la velocidad espacial de los mismos en el reactor, a través de un aumento en la velocidad del flujo de alimentación.

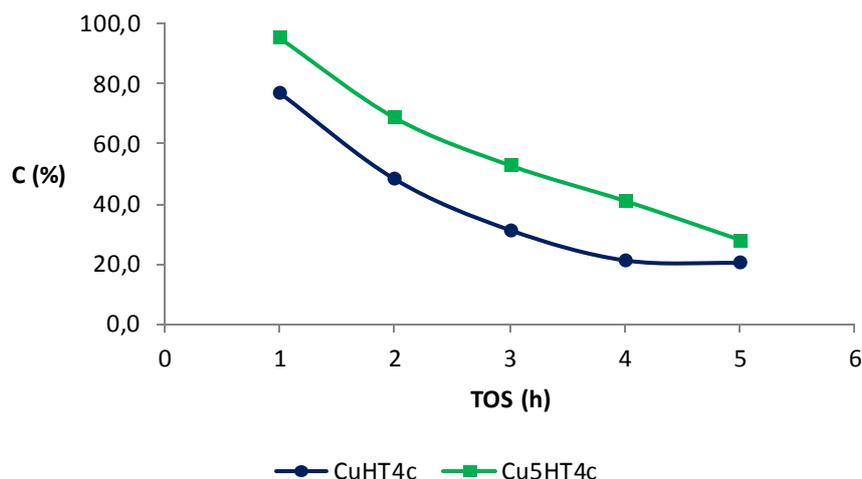


Figura 23. Conversión del glicerol en la deshidratación selectiva de glicerol en reactor de lecho fijo y flujo continuo utilizando catalizadores con diferentes contenidos de Cu. (Condiciones de reacción: T=240 °C, flujo=2 mL/h, $m_{\text{catalizador}}=0,5 \text{ g}$)

Es interesante también comentar que la selectividad a acetol va disminuyendo con el tiempo en favor de la aparición de ciertos subproductos, principalmente ácido láctico (mostrado en la figura 24) y ácido glicólico. Es muy probable, como ya se ha comentado, que este hecho se deba a una desactivación preferencial de aquellos sitios activos más efectivos para llevar a cabo la deshidratación del glicerol al acetol, por lo que los sitios activos más selectivos a la formación de los ácidos glicólico y láctico representarán, a mayores TOS, una fracción mayor del total de centros presentes en el catalizador.

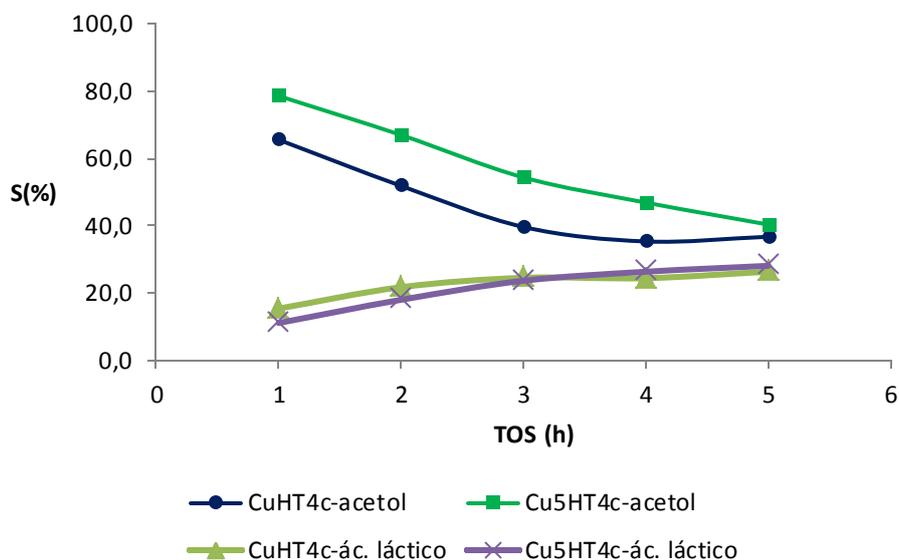


Figura 24. Selectividad a productos en la deshidratación selectiva de glicerol en reactor de lecho fijo y flujo continuo utilizando catalizadores con diferentes contenidos de Cu. (Condiciones de reacción: $T=240^{\circ}\text{C}$, flujo=2 mL/h, $m_{\text{catalizador}}=0,5\text{ g}$)

4.2.7 Influencia del tiempo de contacto en la deshidratación selectiva de glicerol en reactor de lecho fijo y flujo en continuo.

Con el objetivo de intentar mejorar la selectividad a acetol y disminuir la desactivación del catalizador con el TOS, se probó a disminuir el tiempo de contacto. Para ello, se variaron las velocidades de introducción de la alimentación líquida en el reactor catalítico trabajando con flujos de 2, 3 y 4 mL/h, manteniendo constantes el resto de condiciones de operación y empleando el catalizador Cu5HT4c.

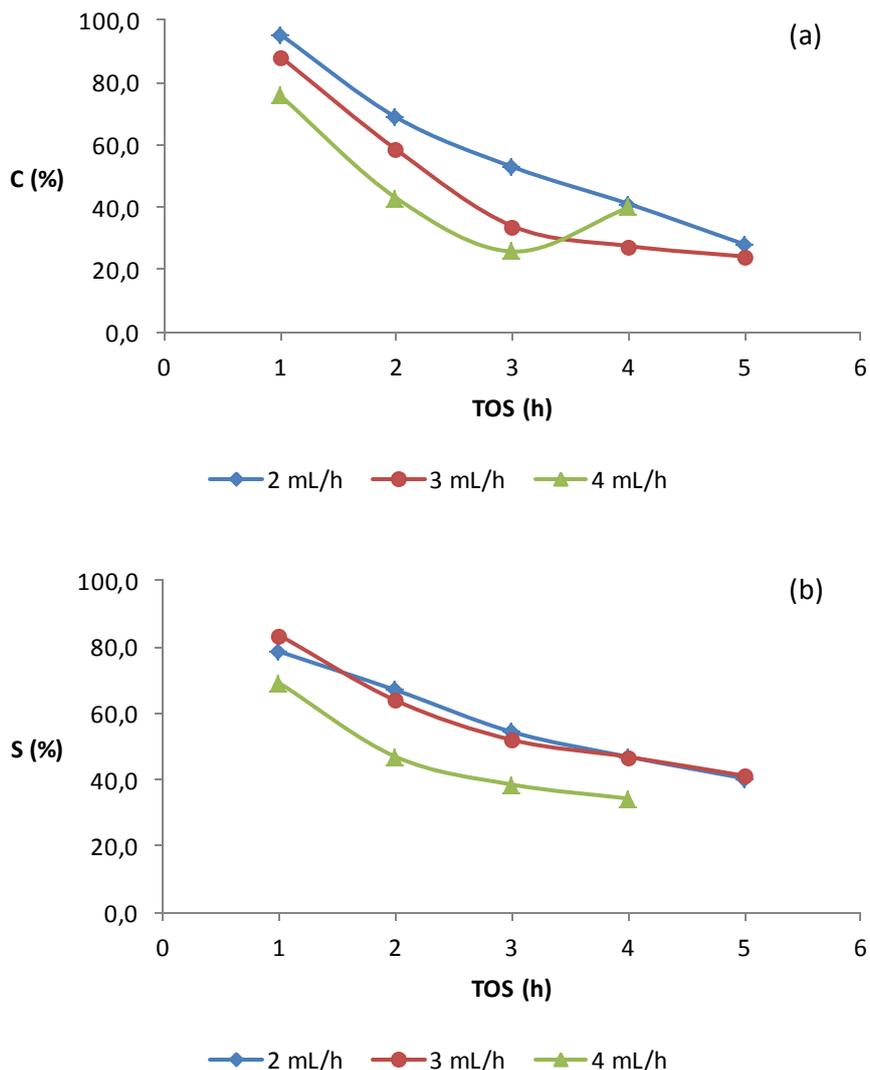


Figura 25. a) Conversión de glicerol y b) Selectividad al acetol en la deshidratación selectiva de glicerol en reactor de lecho fijo en continuo a distintos flujos de alimentación sobre el catalizador Cu5HT4c. (Condiciones de reacción: $T=240\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{catalizador}}=0,5\text{ g Cu5HT4c}$)

En primer lugar, se puede observar una predecible caída en la conversión debida a dos motivos principales. Por un lado, al menor tiempo de contacto entre catalizador y reactivo que puede ser perjudicial para que la reacción se complete. Por otro, a que el catalizador se desactive en realidad con el propio reactivo de entrada (glicerol) y, en consecuencia, lo que provocamos al aumentar el flujo es que para un TOS determinado, al haber pasado más glicerol por el catalizador, la desactivación sea mayor.

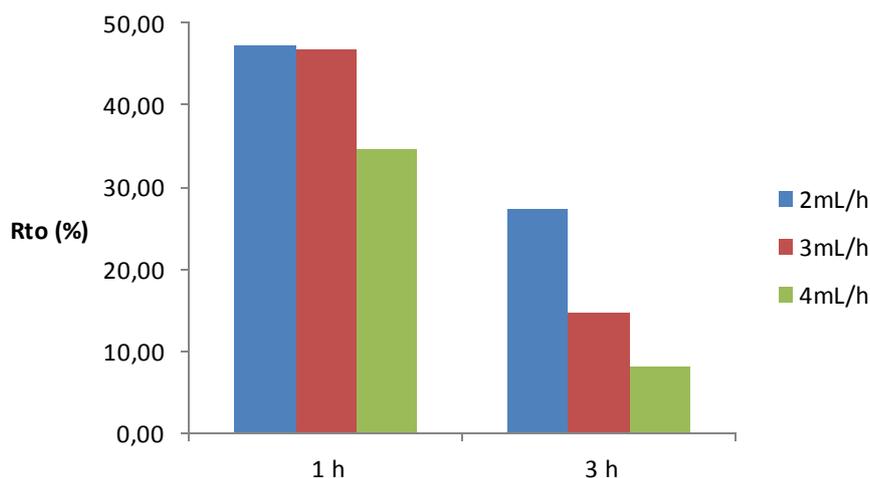


Figura 26. Rendimiento de la reacción de deshidratación selectiva de glicerol en reactor de lecho fijo en continuo a distintos flujos de alimentación sobre el catalizador Cu5HT4c. (Condiciones de reacción: $T=240\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{catalizador}}=0,5\text{ g Cu5HT4c}$)

Además, tras evaluar los resultados obtenidos (Figura 25) se puede ver como la selectividad también se ve perjudicada al aumentar el flujo, especialmente al alcanzar los 4 mL/min. Ello puede deberse a la ya comentada desactivación preferencial de aquellos sitios activos responsables de la formación de acetol.

Con el fin de estudiar con algo más de detalle el fenómeno de la desactivación y el efecto del proceso reactivo en la estabilidad del catalizador, se llevaron a cabo análisis ICP del catalizador utilizado y de los líquidos de reacción obtenidos a la salida del reactor para la experiencia con Cu5HT4c y flujo=3mL/h. Las medidas indicaron que no hubo pérdida significativa de metal en el material sólido, mientras que no se detectó por ICP la presencia de Mg, Al o Cu en el líquido de reacción. Todo esto indica que, a priori, la cantidad y tipos de metales o especies metálicas presentes en el catalizador son las mismas que antes de comenzar la reacción. Por otro lado, y tras un análisis termogravimétrico (TG) del catalizador Cu5HT4c utilizado en la misma experiencia antes comentada (reactor de lecho fijo y flujo=3mL/h), se observó una pérdida de masa de un 13 % correspondiente a materia orgánica adsorbida sobre el catalizador, lo cual podría explicar el origen de la fuerte pérdida de actividad observada durante el proceso reactivo.

Dada la necesidad de continuar realizando avances tanto en la efectividad del catalizador como en el proceso reactivo en sí mismo, y con el objetivo fundamental de disminuir la desactivación del catalizador lo máximo posible, existen algunas opciones a considerar. En este sentido, la composición de la corriente de entrada al reactor, la introducción de ciertos elementos que contribuyan a estabilizar el óxido mixto o la posibilidad de emplear hidrotalcitas rehidratadas son sólo algunas de las alternativas que podrían constituir el objeto de estudio de futuros trabajos destinados a mejorar la estabilidad del catalizador bajo las condiciones de reacción.

4.3 Aminación Reductiva de Acetol

4.3.1 Experimentos con catalizadores de Pd y Pt comerciales (1% en peso de contenido metálico).

Una vez obtenido el acetol, sería posible llevar a cabo una reacción de aminación reductiva del mismo con etilendiamina para dar lugar a la 2-metilpiperazina deseada. Sin embargo, se puede prever que la reacción no estará exenta de desafíos a superar, no sólo por la dificultad inherente a la activación del hidroxilo, sino también por el hecho de que son muchas las reacciones laterales o competitivas que podrían suceder (hidrogenación del carbonilo, condensación de cada uno de los reactivos por separado, poli-condensaciones, etc).

Los catalizadores escogidos para esta parte del trabajo fueron materiales de Pt o Pd soportado sobre alúmina básica. Debido a los estudios realizados por nuestro grupo (6, 7), sabemos que los metales Pt y Pd son adecuados para llevar a cabo la reacción de aminación reductiva debido a su facilidad para disociar el Hidrógeno molecular y donar hidruros, mientras que este soporte proporciona la basicidad adecuada para llevar a cabo la condensación de acetol y etilendiamina, así como unos pocos centros ácidos que ayudarían a su función catalítica. Respecto a la posible utilización de otros soportes; el CaO fue descartado por su gran facilidad para dar lugar a lixiviados en el medio de reacción, mientras que MgO y ZnO se dejaron para estudios posteriores debido a la necesidad de prepararlos a partir de síntesis que diesen lugar a materiales con un área superficial específica suficiente como para permitir su uso como soportes.

En primer lugar, se hicieron algunos ensayos preliminares con catalizadores comerciales de Pt/Al₂O₃ y Pd/Al₂O₃, para realizar una primera comprobación acerca de qué metal podría tener mayor capacidad hidrogenante, estudiar la influencia de la temperatura y comprobar cuáles eran los principales subproductos de la reacción.

Tabla 17. Reacción de aminación reductiva de acetol y etilendiamina con catalizadores de Pt y Pd comerciales (1% en peso de contenido metálico).

Catalizador	Conversión de etilendiamina (%)	Selectividad a 2-metilpiperazina (%)	Rdto. (%)
Pt/Al ₂ O ₃ ^a	43,0	20,3	8,7
Pd/Al ₂ O ₃ ^a	49,4	20,6	10,2
Pt/Al ₂ O ₃ ^b	66,6	<5,0	<3,0
Pd/Al ₂ O ₃ ^b	80,9	48,5	39,2

Condiciones de reacción: Micro-reactor , t=7h, 5 bar H₂, 15 mg de catalizador, a temperaturas de a) 85 °C y b) 110 °C.

Como podemos observar, y tal y como se esperaría, la conversión de etilendiamina aumenta al hacerlo la temperatura de reacción. También sucede lo mismo en el caso de la selectividad a la

2-metilpiperazina para el Pd, pero no así para el Pt, que pierde mucha selectividad en favor de subproductos aromáticos nitrogenados.

Estas reacciones nos sirven también para comprender el mecanismo de reacción. En la figura 27, correspondiente a la evolución de la reacción para el caso del catalizador de Pd/Al₂O₃ trabajando a 110 °C, se aprecia claramente la rápida formación de las iminas, formándose la mono-imina resultante de la reacción entre los grupos carbonilo y amino incluso en ausencia de catalizador (t=0 h). Con el paso del tiempo, las iminas van dando lugar a otros productos nitrogenados además de la piperazina de interés; subproductos nitrogenados cíclicos y abiertos y subproductos nitrogenados aromáticos, que son los responsables de una selectividad a piperazina que no alcanza el 50%. La optimización de esta transformación de las iminas al producto nitrogenado de interés parece ser clave para mejorar la selectividad del proceso y estará muy relacionada con la capacidad hidrogenante del catalizador. Aunque en este punto es todavía pronto para establecer conclusiones, podemos aseverar, atendiendo a los resultados de la Tabla 17, que el Pd, hasta este momento, parece tener una actividad hidrogenante superior a la del Pt en estas condiciones de reacción.

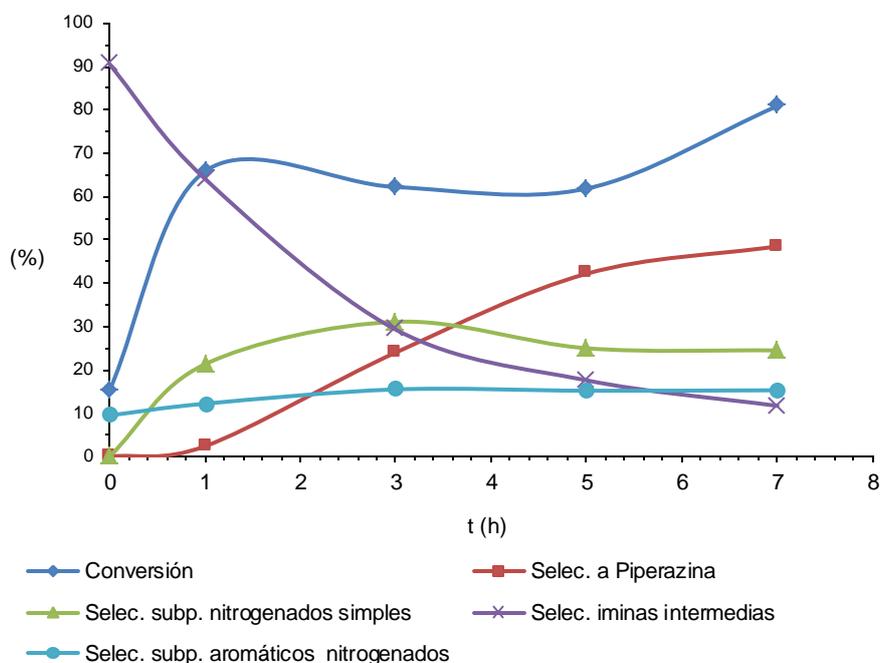


Figura 27. Evolución de reactivos y productos con el tiempo en la reacción de aminación reductiva de acetol con etilendiamina y el catalizador 1%Pd/Al₂O₃ comercial. Condiciones de reacción: Micro-reactor, T=110 °C, t=7h, 5 bar H₂, 15 mg de catalizador.

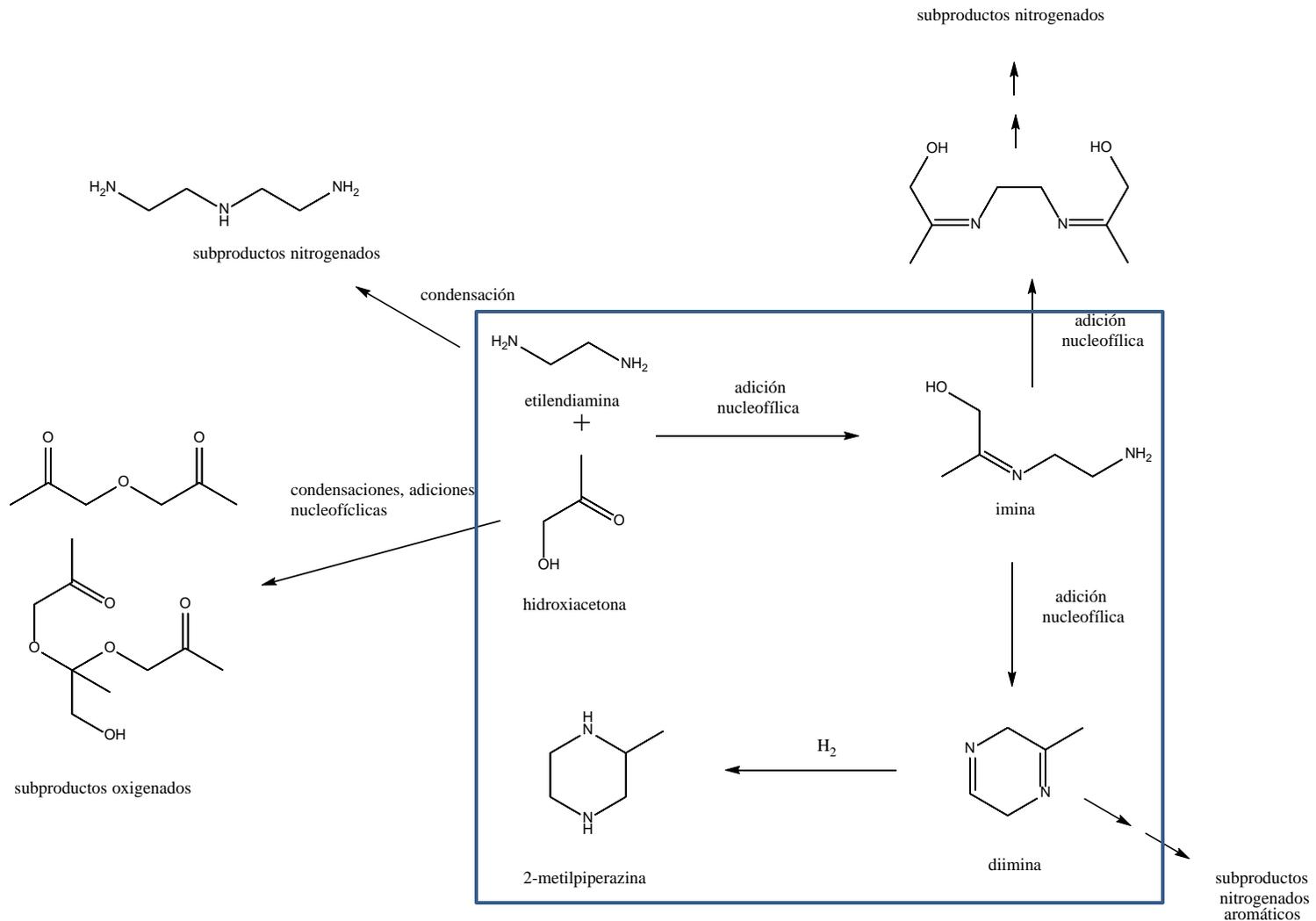


Figura 28. Esquema de reacción propuesto para la aminación reductiva de acetol con etilendiamina.

4.3.2 Experimentos con catalizadores de Pd y Pt comerciales (5% en peso de contenido metálico).

Tras los primeros ensayos, el siguiente paso era comprobar que sucedía si aumentábamos la capacidad hidrogenante del catalizador utilizando catalizadores con mayor contenido en Pt o Pd, con 110 °C como temperatura de reacción vista la mayor actividad de los catalizadores a esta temperatura. La comparación de los resultados para uno y otro metal se puede ver en la Tabla 18, mientras que en la figura 29 se muestra la evolución de productos y reactivos durante las 7 h de reacción para el catalizador con mejores resultados.

Tabla 18. Reacción de aminación reductiva de acetol con etilendiamina con catalizadores de Pd y Pt comerciales (5% en peso de contenido metálico).

Catalizador	Conversión de etilendiamina (%)	Selectividad a 2-metilpiperazina (%)	Rdto. (%)
Pt/Al ₂ O ₃	42,3	53,3	22,5
Pd/Al ₂ O ₃	65,0	79,9	51,9

Condiciones de reacción: Micro-reactor, T=110 °C, t=7h, 5 bar H₂, 15 mg de catalizador.

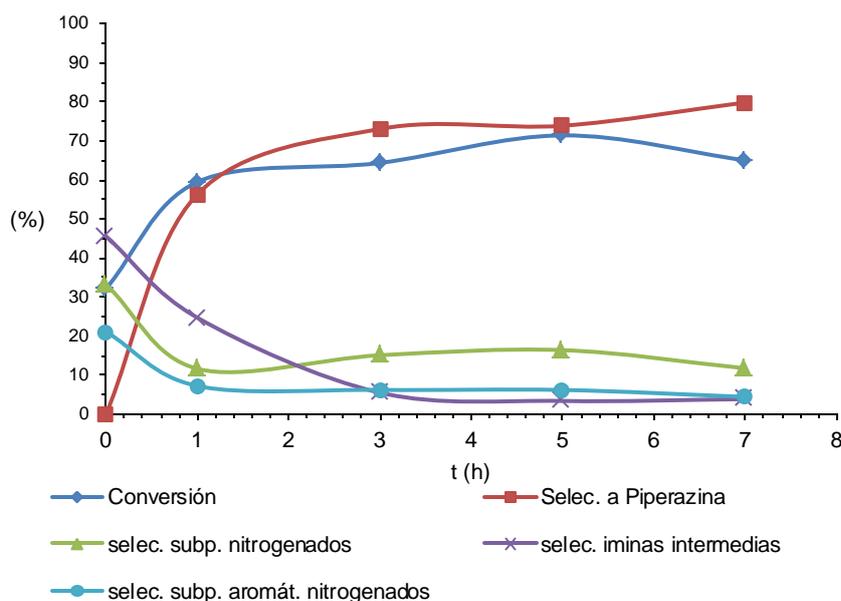


Figura 29. Evolución de reactivos y productos con el tiempo en la aminación reductiva de acetol con etilendiamina y el catalizador 5%Pd/Al₂O₃ comercial. Condiciones de reacción: Micro-reactor, T=110 °C, t=7h, 5 bar H₂, 15 mg de catalizador.

Según los resultados obtenidos, el catalizador de Pd parece ser más activo y selectivo que el de Pt. Además, es importante señalar que al aumentar el porcentaje en peso del metal en el catalizador estamos aumentando la selectividad hacia 2-metilpiperazina, pero no la conversión de etilendiamina. Este aumento en la selectividad a 2-metilpiperazina se debe a que, al introducir más metal en el catalizador estamos aumentando su capacidad hidrogenante,

favoreciendo así la hidrogenación de las iminas intermedias, lográndose de esta forma una mayor formación de piperazinas frente a subproductos nitrogenados y subproductos nitrogenados aromáticos. Esta tendencia se puede ver claramente en la figura 29, donde se observa una mínima formación de estos compuestos o subproductos en comparación con el mismo experimento realizado con catalizador 1%Pd/Al₂O₃ (figura 27). Sin embargo, el aumento en el contenido metálico puede provocar también una disminución del papel catalítico del soporte. Esto se refleja en el rendimiento final a piperazina (menores conversiones), pues la formación de la imina doble mediante el proceso de ciclación se verá especialmente afectada, y será por tanto más complicada de obtener.

Si comparamos el transcurso de la reacción para los catalizadores de Pd con 1 y 5 % de contenido en metal en cuanto a las selectividades de los principales intermedios y productos, es decir mono-imina, imina doble (diimina o imina cíclica) y 2-metilpiperazina (figura 30), se puede observar claramente la mayor capacidad hidrogenante del catalizador con más contenido metálico. Así, la conversión de iminas a piperazina que se alcanza en la primera hora de la reacción con el catalizador 5%Pd/Al₂O₃ es similar a la alcanzada con el catalizador 1%Pd/Al₂O₃ tras 7 horas de reacción.

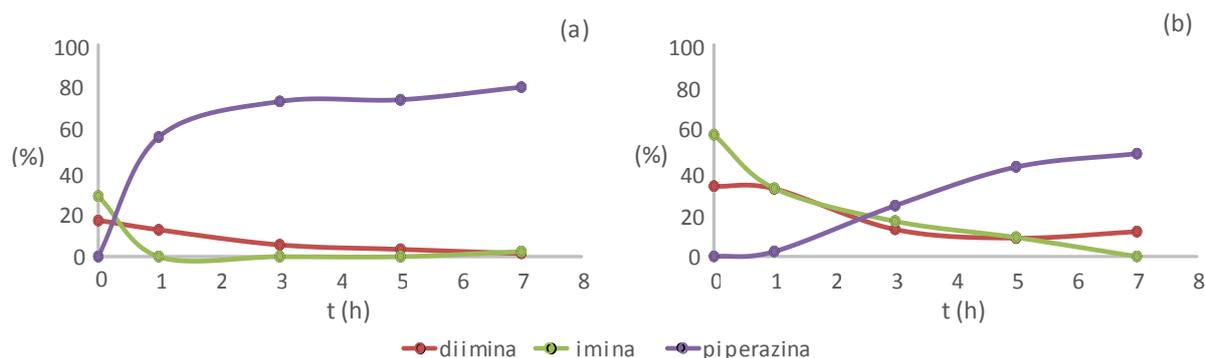


Figura 30. Selectividades para intermedios y productos finales en la aminación reductiva de acetol con etilendiamina y con los catalizadores comerciales a) 5%Pd/Al₂O₃ y b) 1%Pd/Al₂O₃.

4.3.3 Catalizadores de Pd y Pt soportados preparados por impregnación a humedad incipiente.

Una vez realizados los primeros estudios de la reacción de aminación reductiva de acetol con etilendiamina y con catalizadores de Pd y Pt comerciales, queríamos ver si éramos capaces de sintetizar catalizadores de Pt y Pd sobre alúmina con una alta dispersión del metal y, en consecuencia, capaces de proporcionar mejores rendimientos a 2-metilpiperazina, trabajando con cantidades o contenidos de metal en el soporte cercanos al 1% en peso. En la figura 31 se muestran los valores de TON calculados a la hora de reacción para el proceso de aminación reductiva de acetol utilizando los catalizadores sintetizados en este estudio y los catalizadores de Pd y Pt comerciales con 1% en peso de metal. Tal y como puede observarse, los valores de

TON obtenidos son bastante similares para los catalizadores de Pd y Pt, respectivamente. Sin embargo, y como ya se ha visto y mencionado en apartados anteriores con respecto a los catalizadores de Pd y Pt comerciales, los catalizadores con contenidos metálicos del 1% no son capaces de dar buenas selectividades y rendimientos finales a 2-metilpiperazina.

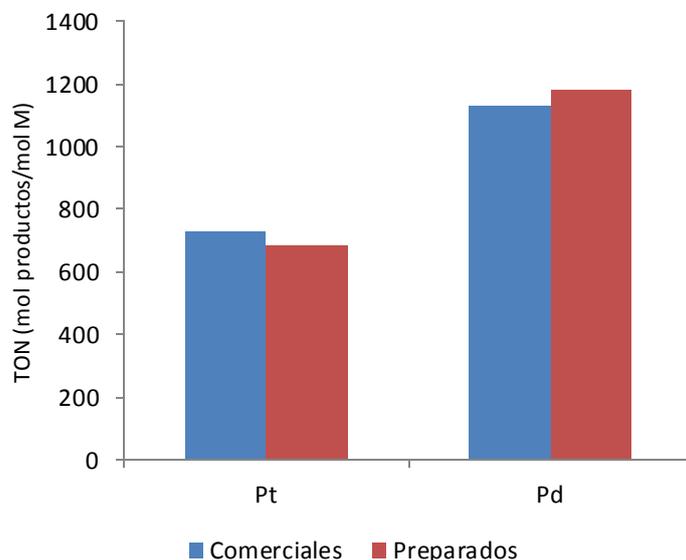


Figura 31. Valores de TON a la hora calculados para los catalizadores de Pd y Pt preparados en este estudio vs. los catalizadores comerciales (Contenido metálico \approx 1%). Condiciones de reacción: Micro-reactor, T=110 °C, t=7h, 5 bar H₂, 15 mg de catalizador.

Una alternativa para aumentar la capacidad hidrogenante de los catalizadores de Pd y Pt con tan sólo un 1% en peso de metal soportado, consistía en aumentar la cantidad de catalizador empleado en la reacción. De esta forma, se podría establecer una buena comparación entre los catalizadores de Pd y Pt comerciales con un 5% de metal y aquellos preparados por nosotros en este trabajo. En la Tabla 19 se muestran los resultados obtenidos en la aminación reductiva del acetol con etilendiamina y los catalizadores de Pd y Pt con un 1% de metal soportado en alúmina cuando se adicionó tres veces la cantidad de catalizador que se venía empleando hasta este momento.

Tabla 19. Resultados (Conversión, selectividad y rendimiento) obtenidos en la aminación reductiva de acetol con etilendiamina para los catalizadores de Pd y Pt preparados en este estudio.

Catalizador	Conversión de etilendiamina (%)	Selectividad a 2-metilpiperazina (%)	Rdto. (%)
\approx 1%Pt/Al ₂ O ₃	44,0	54,5	24,0
\approx 1%Pd/Al ₂ O ₃	48,7	38,6	18,8

Condiciones de reacción: Micro-reactor, T=110 °C, t=7h, 5 bar H₂, 45 mg de catalizador.

Aunque vemos que los rendimientos son claramente mejorables e inferiores a aquellos obtenidos con los catalizadores comerciales de Pd y Pt soportados sobre alúmina con un 5% en peso de metal, es necesario efectuar una comparación de los valores de TON calculados para cada catalizador (figura 32) para así evaluar qué catalizador es más activo. Así mismo, también es necesario realizar una comparación de la selectividad a piperazina de ambos tipos de catalizadores (comerciales vs. preparados en este trabajo) a los mismos niveles de conversión para tener la misma información respecto a la selectividad.

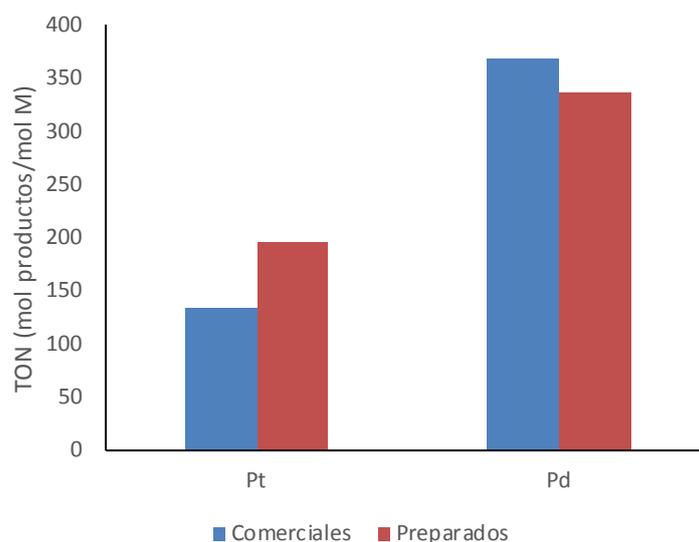


Figura 32. Valores de TON a la hora calculados para los catalizadores de Pd y Pt preparados en este estudio vs. los catalizadores comerciales (Contenido metálico \approx 5%). Condiciones de reacción: Micro-reactor, $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=7\text{h}$, 5 bar H_2 , 45 mg de catalizador.

Tabla 20. Selectividad a piperazina a conversiones \approx 50% en la aminación reductiva de acetol con etilendiamina: comparación entre los catalizadores de Pd y Pt preparados con \approx 1% de metal vs. los comerciales (\approx 5% de metal).

Selectividad a 2-metilpiperazina		
Metal	Catalizador Comercial (\approx 5% de metal)	Catalizador Preparado (\approx 1% de metal)
Pt	37,6	45,3
Pd	56,3	38,5

Condiciones de reacción: Micro-reactor, $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=7\text{h}$, 5 bar H_2 , 15 mg de catalizador para los comerciales al 5% de metal y 45 mg para los preparados en este estudio.

Las conclusiones que se pueden extraer de estos experimentos son variadas. Por un lado, y como ya se vio anteriormente, los valores de TON obtenidos con nuestros catalizadores de Pd

y Pt (con un 1% de metal) son comparables a los comerciales (con un 5% de contenido metálico), así como la selectividad a piperazina. Por otro lado, el Pd/Al₂O₃ se confirma como un catalizador más activo para la aminación reductiva que el Pt/Al₂O₃ aunque, si bien es cierto que en términos de selectividad, el Pt/Al₂O₃ preparado da mejores resultados que el Pd/Al₂O₃, contrariamente a lo que sucedía en el caso de los catalizadores de Pd y Pt comerciales, por lo que resulta difícil establecer conclusiones en este sentido.

Pese a que hemos logrado sintetizar unos catalizadores de Pd y Pt con ≈1% en peso de metal soportado que son comparables en cuanto a actividad y selectividad a los catalizadores comerciales con un 5% de contenido en metal, empleando para ello alúmina comercial sin demasiada área superficial y, por tanto, susceptibles de mejora, parece claro que la reacción requiere de varias optimizaciones hasta alcanzar un rendimiento razonable. En este sentido, una mayor área superficial del soporte podría favorecer el paso de la mono-imina a la doble imina (diimina o imina cíclica) impidiendo la formación de otros productos nitrogenados a partir de la primera. Además, un mayor contenido en metal, mayores presiones de H₂, temperaturas superiores, o quizás una combinación de varias de estas modificaciones al mismo tiempo, nos permitirían favorecer la hidrogenación de la imina doble para dar lugar a la 2-metilpiperazina, que parece ser el paso en el que se pierde más selectividad. Recordemos que estamos trabajando en condiciones muy suaves y, por tanto, tenemos un amplio margen de maniobra hasta acercarnos a las condiciones más drásticas descritas en la bibliografía para reacciones de estas características (Temperaturas ≥200°C y presiones de H₂ ≥50 bares).

Con la finalidad de demostrar la capacidad de mejora del sistema a poco que se modifiquen las condiciones de reacción, se realizó un último experimento con 45 mg del catalizador ≈1,0%Pt/Al₂O₃ preparado aumentando la temperatura hasta los 130 °C y trabajando a una presión de 8 bares de H₂. Los resultados obtenidos (Tabla 21) muestran una mejora importante en cuanto a conversión y una ligera mejora en la selectividad, demostrando la posibilidad de alcanzar buenos rendimientos a piperazina en el futuro a poco que se optimice tanto el catalizador como las condiciones de operación, por ejemplo aumentando presión y/o temperatura de trabajo.

Tabla 21. Resultados (Conversión, selectividad y rendimiento) obtenidos en la aminación reductiva de acetol con etilendiamina para el catalizador de Pt preparados en este estudio a temperaturas y presiones superiores.

Catalizador	Conversión de etilendiamina (%)	Selectividad a 2-metilpiperazina (%)	Rdto. (%)
≈1%Pt/Al ₂ O ₃	91,0	62,0	56,4

Condiciones de reacción: Micro-reactor, T=130 °C, t=7h, 8 bar H₂, 45 mg de catalizador.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Montanari T, Sisani M, Nocchetti M, Vivani R, Delgado MCH, Ramis G, et al. Zinc–aluminum hydrotalcites as precursors of basic catalysts: preparation, characterization and study of the activation of methanol. *Catalysis Today* 2010;152(1):104-109.
- (2) Chiu C, Dasari MA, Suppes GJ, Sutterlin WR. Dehydration of glycerol to acetol via catalytic reactive distillation. *AIChE J* 2006;52(10):3543-3548.
- (3) Montes V, Checa M, Marinas A, Boutonnet M, Marinas J, Urbano F, et al. Synthesis of different ZnO-supported metal systems through microemulsion technique and application to catalytic transformation of glycerol to acetol and 1, 2-propanediol. *Catalysis Today* 2014;223:129-137.
- (4) Anastas P, Eghbali N. Green chemistry: principles and practice. *Chem Soc Rev* 2010;39(1):301-312.
- (5) Mészáros S, Halász J, Kónya Z, Sipos P, Pálkó I. Reconstruction of calcined MgAl- and NiMgAl-layered double hydroxides during glycerol dehydration and their recycling characteristics. *Appl Clay Sci* 2013;80:245-248.
- (6) Domine ME, Hernández-Soto MC, Navarro MT, Pérez Y. Pt and Pd nanoparticles supported on structured materials as catalysts for the selective reductive amination of carbonyl compounds. *Catalysis today* 2011;172(1):13-20.
- (7) Domine ME, Hernández-Soto MC, Pérez Y. Development of metal nanoparticles supported materials as efficient catalysts for reductive amination reactions using high-throughput experimentation. *Catalysis today* 2011;159(1):2-11.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha avanzado en el estudio de una nueva alternativa sintética para la obtención de piperazinas a partir de glicerol como materia prima en dos etapas mediante el diseño de catalizadores heterogéneos y nuevos procesos catalíticos de acuerdo con los principios de la química sostenible.

Se han estudiado óxidos mixtos de Cu-Mg-Al derivados de hidrotalcitas como catalizadores prometedores para la obtención de acetol a partir de glicerol via deshidratación selectiva, habiendo demostrado una buena actividad y selectividad al producto deseado, así como una excelente compatibilidad con su aplicación en un sistema de reacción de reactor en lecho fijo con alimentación en flujo en continuo. Por tanto, el proceso descrito para la deshidratación selectiva no sólo representa la posibilidad de emplear estos nuevos catalizadores que constituirían una alternativa sostenible a la cobre cromita, sino también un nuevo sistema de reacción no descrito hasta la fecha para la reacción de estudio y mucho más susceptible de ser escalable a nivel industrial.

Dicho esto, queda por delante el desafío de vencer la rápida tendencia de estos materiales a la desactivación. Apenas abordadas en este trabajo, las distintas alternativas para dotar al catalizador de mayor estabilidad así como el uso de nuevos y más resistentes materiales que compartan una distribución de sitios activos similar a los ya vistos puede ser objeto de estudio de futuros trabajos destinados a terminar de convertir el proceso de deshidratación selectiva del glicerol en continuo con reactor de lecho fijo, en un proceso sostenible medioambiental y económicamente.

Por otro lado, Pt y Pd soportados sobre alúmina han demostrado ser capaces de llevar a cabo la aminación reductiva del acetol con etilendiamina bajo condiciones moderadas de reacción. Si bien es cierto que parecen ser requeridas condiciones algo más drásticas de reacción para mejorar el proceso a nivel de selectividad y rendimiento, no es menos cierto que, con unos catalizadores apenas optimizados composicional y texturalmente, se alcanzan rendimientos en torno al 50 %, por lo que una optimización de los mismos hace pensar en la posibilidad de alcanzar buenos resultados con relativa facilidad. Además, el conocimiento adquirido acerca de la influencia de la capacidad hidrogenante del catalizador, de las condiciones de reacción y de las distintas distribuciones de productos en función de estos parámetros es algo que puede ayudar en futuros estudios destinados a este fin.

Por todo esto, aunque es fácil pensar en un futuro proceso relativamente rentable en términos de rendimiento global para la obtención de piperazinas a partir de glicerol en dos etapas. El proceso "one-pot" que, en última instancia, sería lo más deseable, parece todavía lejano. Sin embargo, la investigación llevada a cabo durante este tiempo ha mostrado cuáles serían los catalizadores heterogéneos para cada una de las etapas y qué características debería de tener cada uno de ellos, estableciendo un punto de partida en la búsqueda de nuevos catalizadores capaces de combinar todas las funciones requeridas. Adicionalmente, el sistema con reactor de lecho fijo y flujo continuo permitiría acoplar las dos etapas con cierta facilidad, pudiéndose

establecer un proceso en un sistema semi-continuo que combinase ambos pasos y diese lugar a una alternativa interesante al ya mencionado proceso “one-pot”.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, gracias a mi jefe el Dr. Marcelo E. Domine por confiar en mí desde el primer día, por saber dirigir y escuchar al mismo tiempo, y porque el conjunto del trabajo que me ofreció desarrollar hace ya varios meses ha supuesto la que hasta el día de hoy ha sido, sin duda, la experiencia profesional y académica de aprendizaje más intensa y completa que he vivido.

Gracias a mis compañeros del Grupo de Transformaciones Catalíticas de Materias Primas Renovables. A Miriam, por acompañarme y enseñarme durante mis primeros pasos en el laboratorio. A Marvin, por su atención, consejos y por mostrarme el camino para llegar a ser, un día, un gran profesional. A Alberto, Susana y Cristina, por la ayuda y amabilidad que habéis tenido hacia mí durante todo este tiempo y a Zaher, que estoy convencido acabará disfrutando y aprendiendo tanto en este Instituto como yo lo he hecho.

No me quiero olvidar tampoco de mis compañeros del laboratorio de QF-1: Borja, Claudia y Lina (mi “segunda madre”), es un placer compartir laboratorio y almuerzos con vosotros. Tampoco de otros miembros del Instituto con los que he trabajado, aprendido y disfrutado muchas cosas: Dani, Pascual, Ferrán, Edi, Rocío..., gracias por todo.

Al Instituto de Tecnología Química y a la UPV, porque me han enseñado otra forma de trabajar y otra forma de hacer Química y a todos los profesores del Instituto implicados en el Máster. No imaginaba que me quedase todavía tantísimo por aprender y, sobre todo, por disfrutar. Sin todo ese conocimiento que me habéis transmitido, este trabajo no sería hoy lo que es.

A mis compañeros del Máster, en especial a Silvia, Andrés, Chusi y Javi, por sacar lo mejor de mí durante el tiempo que hemos estado juntos. Más allá de la Química, la Catálisis y la Sostenibilidad, sois lo mejor que me llevo este año, espero poder seguir compartiendo buenos momentos con vosotros en el futuro.

Por último, no puedo terminar sin expresar mi infinito agradecimiento a mis padres y mi hermana, los cuatro sabemos que sin vuestro apoyo y nuestra unión todo esto habría sido, sino imposible, muchísimo más difícil de conseguir. GRACIAS.

Jaime M. , 20 de julio de 2016