

RESUM

En el context de la cerca d'alternatives sostenibles a la utilització de fonts fòssils per a la producció de combustibles i productes químics, la present tesi doctoral aborda el desenvolupament de nous processos catalítics centrats en la valorització del glicerol, subproducte principal en la síntesi de biodièsel, utilitzant-lo com a font de carboni per a la producció d'heterocicles nitrogenats d'interès industrial. En concret, per a la producció de 2-metilpiperazina i 2-metilpirazina.

No obstant això, a causa de la baixa reactivitat del glicerol i les dràstiques condicions de reacció que serien necessàries per a dur a terme les transformacions a aquests heterocicles, s'ha plantejat com a pas previ un estudi detallat escometent l'optimització i l'enteniment del procés de deshidratació selectiva d'aquesta molècula a hidroxiacetona (o acetol). A través de l'obtenció d'aquest compost intermedi, s'han pogut desenvolupar processos de producció dels heterocicles nitrogenats eficients, selectius i en condicions de reacció raonablement moderades.

Referent a això, els precursors hidrotalcítics Cu-Mg-Al donen com a resultat una família de materials basats en òxids mixtos Cu-Mg-Al capaços, una vegada optimitzada la seua composició, de dur a terme la deshidratació selectiva de glicerol a acetol en continu amb rendiments del 40%. Així mateix, aquests catalitzadors són estables durant més de 8 hores d'operació, mostrant a més una excel·lent regenerabilitat i reusabilitat.

De la mateixa manera, la interessant combinació de centres àcid-base i redox exhibida per aquests materials ha permès, a través de la combinació d'estudis catalítics i de caracterització, avançar significativament en l'estat de l'art pel que fa a la comprensió d'aquesta reacció catalítica. D'aquesta manera, s'ha pogut comprovar el paper fonamental del Cu i, en concret del Cu(I), en la generació de gliceraldehid com a intermedi de reacció clau. De la mateixa manera, els centres àcids del catalitzador faciliten la primera adsorció del reactiu, accelerant així la reacció.

No obstant això, la necessitat d'aconseguir productivitats de acetol més elevades per a assegurar l'èxit de l'estratègia global va motivar l'ús, en aquest procés de deshidratació selectiva de glicerol en continu, d'una segona família de catalitzadors basats en òxid de coure suportat sobre diferents òxids inorgànics d'alta àrea (SiO_2 , Al_2O_3 i ZrO_2), combinant centres àcids de Lewis i una alta exposició del Cu. L'adequada selecció i optimització d'aquests materials aconseguix, amb alguns d'ells, rendiments del 60% a acetol amb concentracions de glicerol en l'alimentació molt més elevades.

Per una banda, la sèrie de materials CuO/SiO_2 presenta un comportament catalític altament dependent del grau de dispersió del CuO. L'alta dispersió porta amb si un augment de l'àrea activa de Cu, una major acidesa i, en conseqüència, una major activitat catalítica, podent passar, amb les mateixes composicions, de materials pràcticament inactius a catalitzadors amb una alta activitat. No obstant això, un excés en la dispersió de les nanopartícules de coure genera massa acidesa, disminuint el rendiment a acetol. D'altra banda, els catalitzadors $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$ presenten una alta dependència de les propietats àcid-base de l'alúmina triada com a suport. Concretament, el material $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3\text{-npw}$ sembla exposar l'acidesa apropiada per a permetre l'adsorció de glicerol, sense formar excessius subproductes ni perjudicar el rendiment a productes líquids.

En l'estudi dels materials CuO/ZrO₂, novament, les diferents propietats àcid-base exhibides pel catalitzador en funció de la fase de zircònia emprada com a suport són fonamentals per a determinar l'activitat catalítica. En aquest sentit, CuO/*m*-ZrO₂ té menor densitat àcida que CuO/*t*-ZrO₂, la qual cosa implica realitzar la reacció de manera més selectiva. En concret, el primer catalitzador és el que, en les condicions de reacció triades, presenta el millor rendiment i productivitat al producte desitjat, podent realitzar el procés per més temps, i sent possible la seua reutilització. A més, la incorporació de les nanopartícules de CuO per un mètode de deposició-precipitació mitjançant formació de micel·les en fase reversa, permet generar nanopartícules més actives, capaces de dur a terme la reacció fins i tot amb continguts més baixos de Cu.

Una vegada establits diversos sistemes catalítics per a la producció d'acetol, es va abordar la producció dels heterocicles nitrogenats d'interès a partir de la combinació d'aquesta molècula amb etilendiamina. En primer lloc, la sèrie de materials basats en nanopartícules de Pd suportades sobre òxids metàl·lics simples i mixtos va aconseguir bons rendiments en la síntesi 2-metilpiperazina a partir d'acetol i etilendiamina. En concret, el catalitzador Pd/TiO₂-Al₂O₃ té una alta activitat específica cap a la formació de 2-metilpiperazina (80% de rendiment), gràcies a la seua elevada exposició de centres de Pd insaturats, crítica per a activar el doble enllaç C=N i així procedir a la hidrogenació de les imines intermèdies, que constitueix, aparentment, l'etapa limitant de la reacció. En segon lloc, s'ha pogut comprovar que, en presència d'un catalitzador principalment àcid contenint Cu, és possible realitzar la dehidrociclació d'acetol amb etilendiamina per a obtenir 2-metilpirazina i altres alquilpirazines. En aquest sentit, suports com ZrO₂ i Al₂O₃ van resultar ser els més adequats i estables per a dur a terme la reacció. Concretament, el catalitzador CuO/Al₂O₃-*npw*, mostra rendiments del 50% a la 2-metilpirazina, sent possible aconseguir valors pròxims al 60% quan, igualment que com passava per al catalitzador CuO/*m*-ZrO₂, s'utilitza el mètode de precipitació-deposició per micel·les en fase reversa per a incorporar les nanopartícules de CuO. Finalment, es va dur a terme una prova de concepte per a la síntesi de 2-metilpirazina a partir de glicerol en un reactor multi-llit especialment dissenyat per realitzar les dues etapes del procés en "one-pot" amb el mateix catalitzador basat en CuO-suportat, obtenint resultats prometedors.

D'aquesta manera, s'han establert dues noves rutes catalítiques per a la producció d'heterocicles nitrogenats amb glicerol com a la principal font de carboni, a través del seu derivat hidroxiacetona, sent possible fins i tot, tal com s'ha demostrat en el treball, dissenyar processos en els quals el glicerol s'alimenta directament com a reactiu de partida; obrint així noves perspectives en el camp de la valorització sostenible de molècules plataforma derivades de la biomassa.