

## RESUMEN

En el contexto de la búsqueda de alternativas sostenibles a la utilización de fuentes fósiles para la producción de combustibles y productos químicos, la presente tesis doctoral aborda el desarrollo de nuevos procesos catalíticos centrados en la valorización del glicerol, subproducto principal en la síntesis de biodiesel. El objetivo principal del trabajo consiste en utilizarlo como fuente de carbono para la producción de heterociclos nitrogenados de interés industrial, en concreto, para la producción de 2-metilpiperazina y 2-metilpirazina.

No obstante, debido a la baja reactividad del glicerol y las drásticas condiciones de reacción que serían necesarias para llevar a cabo las transformaciones a estos heterociclos, se ha planteado como paso previo un estudio detallado acometiendo la optimización y el entendimiento del proceso de deshidratación selectiva de esta molécula a hidroxiacetona (o acetol). A través de la obtención de este compuesto intermedio, se han podido desarrollar procesos de producción de los heterociclos nitrogenados eficientes y selectivos, llevados a cabo en condiciones de reacción razonablemente moderadas.

A este respecto, los precursores de hidrotalcitas del tipo Cu-Mg-Al dan lugar a una familia de materiales basados en óxidos mixtos Cu-Mg-Al capaces, una vez optimizada su composición, de llevar a cabo la deshidratación selectiva de glicerol a acetol en continuo con rendimientos del  $\approx 40\%$ . Además, estos catalizadores son estables durante más de 8 horas bajo condiciones de operación, mostrando también una excelente capacidad de regeneración y reusabilidad.

Del mismo modo, la interesante combinación de centros ácido-base y redox exhibida por estos materiales ha permitido, a través de la combinación de estudios catalíticos y de caracterización, avanzar significativamente en el estado del arte en lo que respecta a la comprensión de esta reacción de deshidratación catalítica de glicerol. De esta forma, se ha podido comprobar el papel fundamental de las especies de Cu y, en concreto de las especies Cu(I) presentes en los catalizadores, en la generación de gliceraldehído como intermedio clave para la producción de acetol. Del mismo modo, los centros ácidos del catalizador facilitan la primera adsorción del glicerol, acelerando así la reacción.

No obstante, la necesidad de alcanzar productividades de acetol más elevadas para asegurar el éxito de la estrategia global motivó el desarrollo y estudio, en este proceso de deshidratación selectiva de glicerol en continuo, de una segunda familia de catalizadores basados en óxido de cobre soportado sobre diferentes óxidos metálicos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ ), combinando centros ácidos de Lewis y una alta exposición del Cu. La adecuada selección y optimización de estos materiales lleva a lograr, con varios de ellos, rendimientos del 60% a acetol con concentraciones de glicerol en la alimentación mucho más elevadas.

Por un lado, la serie de materiales  $\text{CuO/SiO}_2$  presenta un comportamiento catalítico altamente dependiente del grado de dispersión del CuO. La alta dispersión trae consigo un aumento del área activa de Cu, una mayor acidez y, en consecuencia, una mayor actividad catalítica, pudiendo pasar, con las mismas composiciones, de materiales prácticamente inactivos a catalizadores con una alta actividad. No obstante, un exceso en la dispersión de las nanopartículas de CuO genera demasiada

acidez, disminuyendo el rendimiento a acetol. Por otro lado, los catalizadores CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan una alta dependencia de las propiedades ácido-base de la alúmina escogida como soporte. Concretamente, el material CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-*npw* parece exponer la acidez apropiada para permitir la adsorción de glicerol, sin formar excesivos subproductos ni perjudicar el rendimiento a productos líquidos.

En el estudio de los materiales CuO/ZrO<sub>2</sub>, nuevamente, las diferentes propiedades ácido-base exhibidas por el catalizador, en función de la fase de zirconia empleada como soporte, son fundamentales para determinar la actividad catalítica. En este sentido, CuO/*m*-ZrO<sub>2</sub> tiene menor densidad ácida que CuO/*t*-ZrO<sub>2</sub>, lo que conlleva realizar la reacción de manera más selectiva. En concreto, el primer catalizador es el que, en las condiciones de reacción escogidas, presenta el mejor rendimiento y productividad al producto deseado, pudiendo realizar el proceso por más tiempo, y siendo posible su reutilización. Además, la incorporación de las nanopartículas de CuO por un método de deposición-precipitación mediante formación de micelas en fase reversa, permite generar nanopartículas más activas, capaces de llevar a cabo la reacción incluso con contenidos más bajos de Cu.

Una vez establecidos varios sistemas catalíticos para la producción de acetol, se abordó la producción de los heterociclos nitrogenados de interés a partir de la combinación de esta molécula con etilendiamina. En primer lugar, la serie de materiales basados en nanopartículas de Pd soportadas sobre óxidos metálicos simples y mixtos logró buenos rendimientos en la síntesis 2-metilpiperazina a partir de acetol y etilendiamina. En concreto, el catalizador Pd/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene alta actividad específica hacia la formación de 2-metilpiperazina (80% de rendimiento), gracias a su elevada exposición de centros de Pd insaturados, crítica para activar el doble enlace C=N y así proceder a la hidrogenación de las iminas intermedias, que constituye, aparentemente, la etapa limitante de la reacción. En segundo lugar, se ha podido comprobar que, en presencia de un catalizador principalmente ácido conteniendo Cu, es posible realizar la dehidrociclación de acetol con etilendiamina para dar lugar a 2-metilpirazina y otras alquil-pirazinas. En este sentido, soportes como ZrO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultaron ser los más adecuados y estables para llevar a cabo la reacción. Concretamente, el catalizador CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-*npw*, muestra rendimientos del 50% a la 2-metilpirazina, siendo posible alcanzar valores cercanos al 60% cuando, al igual que pasaba para el catalizador CuO/*m*-ZrO<sub>2</sub>, se usa el método de precipitación-deposición por micelas en fase reversa para incorporar las nanopartículas de CuO. Finalmente, se llevó a cabo una prueba de concepto para la síntesis de 2-metilpirazina a partir de glicerol en un reactor multi-lecho especialmente diseñado para realizar las dos etapas del proceso en “one-pot” con el mismo catalizador basado en CuO-soportado, obteniéndose resultados prometedores.

En definitiva, se han establecido dos nuevas rutas catalíticas para la producción de heterociclos nitrogenados con glicerol como la principal fuente de carbono a través de su derivado hidroxiacetona, siendo posible incluso, tal y como se ha demostrado en el trabajo, diseñar procesos catalíticos en los que el glicerol se alimente directamente como reactivo de partida; lo cual abre nuevas perspectivas en el campo de la valorización sostenible de moléculas plataforma derivadas de biomasa.