



Encuentro
de JÓVENES
INVESTIGADORES

SÍNTESIS DE ALCOHOL ALÍLICO A PARTIR DE GLICEROL EMPLEANDO CATÁLISIS HETEROGÉNEA Castellanos, Nicolás Stiven

*Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC)
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (CONICET-UNL)*

Directora: Díez, Verónica K.

Codirector: Luggren, Pablo J.

Área: Ingeniería

Palabras claves: Biomasa, Desoxideshidratación, Catalizadores soportados

INTRODUCCIÓN

El glicerol es un compuesto orgánico usado en una amplia variedad de aplicaciones industriales y comerciales; es un subproducto en la obtención de biodiesel por lo que hay un interés creciente en utilizarlo como fuente renovable de materia prima en la síntesis de otros productos químicos de mayor valor agregado. Uno de los procesos químicos de interés es su conversión en alcohol alílico (**Figura 1**) empleando reacciones catalíticas heterogéneas, mediante el uso de óxidos metálicos o metales soportados en fase líquida o gaseosa (Kon, 2017).

El alcohol alílico (AA) es un compuesto plataforma, ya que a partir de él pueden sintetizarse varios compuestos empleando diferentes rutas químicas, y tiene aplicaciones en la industria como pesticida y agente plastificante. La conversión de glicerol (GLY) en AA se da mediante una reacción de desoxideshidratación favorecida por el uso de catálisis heterogénea, que ofrece ventajas significativas como mayor selectividad al producto deseado (Vargas, 2023).

Título del proyecto: NOVEDOSAS RUTAS ECOCOMPATIBLES PARA LA OBTENCIÓN Y VALORIZACIÓN DE ÁCIDO 3-HIDROXIPROPIÓNICO.

Instrumento: PICT-2021-I-A-00306

Año convocatoria: 2021

Organismo financiador: ANPCyT

Director/a: Verónica K. Díez



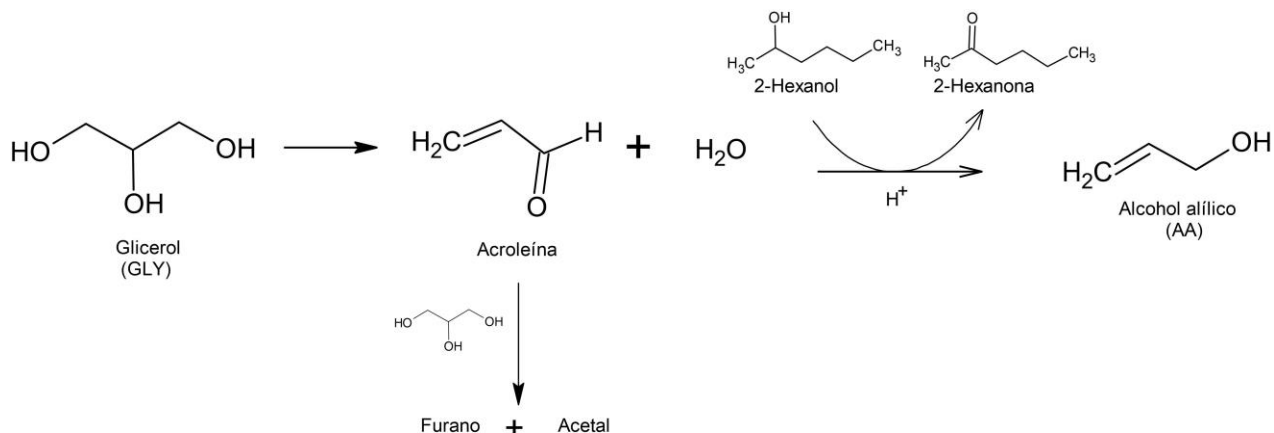


Figura 1: Conversión de glicerol en alcohol alílico mediante procesos de catálisis heterogénea en fase líquida.

En resumen, el uso de glicerol está enmarcado dentro de la química verde, ya que permite obtener químicos valiosos obtenidos tradicionalmente a partir de fuentes no renovables; el empleo de catálisis heterogénea favorece la obtención de productos de mayor valor agregado, a través de un proceso sustentable buscando alternativas más ecológicas dentro de la industria química.

OBJETIVOS

- Convertir selectivamente glicerol en alcohol alílico en una reacción en fase líquida, evaluando la viabilidad técnica del proceso, como una alternativa en la utilización de materias primas provenientes de fuentes fósiles no renovables.
- Identificar los óxidos metálicos más adecuados como soporte del catalizador, mediante la realización de ensayos catalíticos y análisis de los resultados de actividad obtenidos.
- Evaluar el efecto de la temperatura y la cantidad del co-reactivo (2-hexanol) adicionado para obtener las condiciones óptimas de reacción, incluyendo relación de reactivos, velocidad de agitación y masa de catalizador.

METODOLOGÍA

Para evaluar la conversión del glicerol en alcohol alílico y durante la preparación de catalizadores se emplearon los siguientes reactivos: glicerol anhidro (Cicarelli 99.5%), 2-hexanol (SAFC, >98%), tetrahidrofurano (Cicarelli, >99%), γ -alúmina comercial (Cyanamid Ketjen, CK 300), solución de ácido perrénico en agua al 65-70% (Sigma, 99.99%), nitrato de cerio (Fluka, \geq 99%) molibdato de sodio (Merck, 98%).

Se sintetizaron catalizadores basados en Re, Ce y Mo soportados sobre alúmina. La preparación de los catalizadores se realizó por el método de impregnación a humedad incipiente (IHI) de γ -Al₂O₃ comercial tratada previamente a 773K, empleando soluciones acuosas de los precursores metálicos mencionados previamente. Después de la impregnación, los precursores sólidos se secaron en estufa a 363K y se trataron térmicamente en un flujo de aire (50 mL/min) a 673K. Los sólidos finales se denotaron como xMAI, siendo x el contenido metálico y M= Re, Ce o Mo.

El contenido de M en los catalizadores se analizó por plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Las superficies específicas BET (SA) se determinaron por adsorción de N₂ a 77K. Las propiedades estructurales de los sólidos se analizaron por difracción de rayos X (XRD).

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 25 mL, en fase líquida y bajo agitación magnética. Primeramente, se evaluó el efecto del tipo de metal empleado, para ello se establecieron las siguientes condiciones iniciales de reacción: 7h, 423K, 19.0 mmol de 2-hexanol, 1.37 mmol de glicerol y 150 mg de catalizador. Posteriormente, se evaluó el efecto de la temperatura de reacción (423K-443K) y la cantidad de co-reactivo empleado (15.2 mmol – 19.0 mmol).

Los productos de reacción se cuantificaron empleando un cromatógrafo de gases Agilent 7890A (GC) y se identificaron utilizando un GC acoplado a un espectrómetro de masas Thermo-Scientific (GC-MS). El catalizador se separó de la mezcla de reacción por centrifugación y sobre la misma se evaluó la actividad catalítica en el tiempo (t) en términos de conversión de reactivo (X_{GLY}) dada por la **Ecuación 1** y rendimiento de alcohol alílico Y_{AA} , **Ecuación 2** empleando tetrahidrofurano como estándar interno y utilizando factores de respuesta teóricos para reactivo y productos.

$$X_{GLY}(\%) = \frac{[Gly]^0 - [Gly]^t}{[Gly]^0} * 100\% \quad \text{Ecuación 1}$$

$$Y_{AA}(\%) = \frac{[AA]^t}{[Gly]^0} * 100\% \quad \text{Ecuación 2}$$

Resultados

Los resultados de la caracterización de las propiedades químicas, texturales y estructurales se sintetizan en la **Tabla 1**. El contenido metálico medido por ICP varió entre 5.5 y 8.9% en peso. Por otra parte, la superficie específica BET de los sólidos catalíticos resultó inferior a la del soporte, sugiriendo que durante la preparación por IHI se produce un bloqueo de los poros inducido por las especies metálicas. El análisis estructural por XRD muestra que no se observan fases cristalinas de los metales incorporados, sugiriendo que las especies metálicas están dispersas sobre la superficie del soporte.

Tabla 1: Caracterización química, textural y estructural de los catalizadores xMAI.

Catalizador	Contenido de M (x, % en peso) ^a	SA (m ² /g) ^b	Fases estructurales determinadas por XRD
ReAl	5.5	- ^c	nd
CeAl	7.0	173	CeO ₂ , γ-Al ₂ O ₃
MoAl	8.9	128	γ-Al ₂ O ₃
γ-Al ₂ O ₃	-	230	γ-Al ₂ O ₃

^a Determinado por ICP; ^b superficie específica BET; *nd*: determinación pendiente

Los sólidos fueron ensayados en la reacción de conversión de GLY. En el estudio del efecto del tipo de metal promotor utilizando el mismo soporte, se concluye que el catalizador 5.5ReAl presenta los mejores resultados, como se puede observar en la **Figura 2**. Esto se puede atribuir a que, durante la reacción catalítica el catalizador actúa como aceptor de electrones, complementando la acción del co-reactivo que actúa como donador de hidrógeno. En trabajos previos, se ha demostrado que las partículas de Re catalizan la deshidrogenación de alcoholes para la formación de acetonas (Vargas, 2023).

Empleando el catalizador 5.5ReAl, se analizó el efecto de distintas condiciones de reacción. Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 2**.



Inicialmente, se varió la cantidad de co-reactivo y después se modificó la temperatura de reacción. Los resultados muestran que una disminución de la cantidad de 2-hexanol no afecta el rendimiento de alcohol alílico, lo cual resulta conveniente teniendo en cuenta que económicamente conviene utilizar una menor cantidad de 2-hexanol. Esta cantidad no se puede disminuir más debido a problemas de solubilidad de glicerol en 2-hexanol.

Por su parte, el incremento de la temperatura aumenta la X_{GLY} , pero disminuye el Y_{AA} obtenido. El resultado sugiere que es conveniente trabajar a menores temperaturas. Esto puede atribuirse a que a mayor temperatura se forma más agua proveniente de una reacción secundaria de deshidratación del co-reactivo, y se sabe que el agua tiene un rol en la formación del acetal que es un subproducto de la interacción entre el glicerol y la acroleína, entonces un incremento de esta desfavorece el rendimiento de AA (Vargas, 2023).

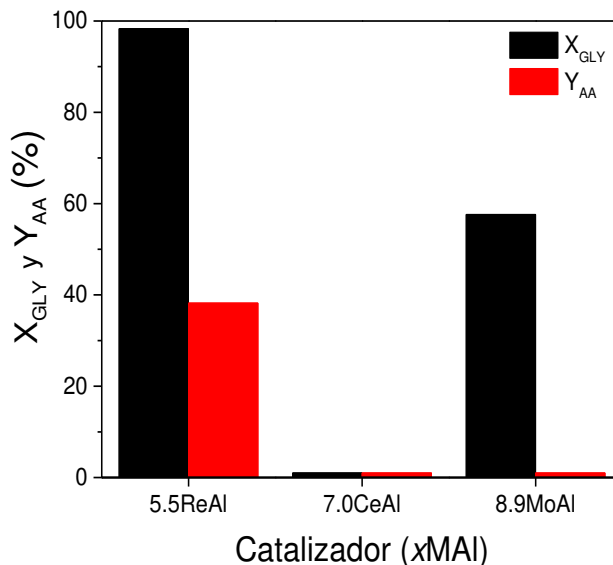


Figura 2: Efecto del tipo de metal promotor (M: Re, Ce y Mo en xMAI) sobre la conversión de glicerol (X_{GLY}) y el rendimiento de alcohol alílico (Y_{AA}). [7h, 423K, 19.0 mmol de 2-hexanol, 1.37 mmol de GLY, 150 mg de xMAI]

Tabla 2: Resultados experimentales de variar las condiciones de reacción sobre 5.5ReAl.

Condiciones: Temperatura (K) + 2-hexanol (mmol)	Tiempo de reacción (h)			
	2.5		7.0	
	X_{GLY} (%)	Y_{AA} (%)	X_{GLY} (%)	Y_{AA} (%)
423K + 19.0 mmol	59.9	35.8	98.3	38.2
423K + 15.2 mmol	57.9	34.8	95.0	40.3
443K + 19.0 mmol	75.3	19.8	96.0	19.0

CONCLUSIONES

Se lograron preparar y caracterizar sólidos catalíticos basados en Re, Ce y Mo soportados en alúmina. El conocimiento de sus propiedades químicas, texturales y estructurales permite analizar la correcta preparación de estos y ayuda a entender por qué la presencia de metales favorece la reacción en estudio.

Mediante el desarrollo experimental se observó que la conversión de glicerol en alcohol alílico se ve favorecida preferentemente en presencia del catalizador basado en Re. Sobre 5.5ReAl se alcanzó el mayor rendimiento de alcohol alílico, $Y_{AA} = 40.3\%$, a una temperatura de 423K, 1.37 mmol de glicerol y 15.2 mmol de 2-hexanol (relación volumétrica de glicerol:2-hexanol de 1:20).

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Kon, Y., Araque, M., Nakashima, T., Paul, S., Dumeignil, F., & Katryniok, B., 2017. Direct conversion of glycerol to allyl alcohol over alumina-supported rhenium oxide. *ChemistrySelect*, 2(30), 9864-9868.

Vargas, K. S., Zaffran, J., Araque, M., Sadakane, M., & Katryniok, B., 2023. Deoxydehydration of glycerol to allyl alcohol catalyzed by ceria-supported rhenium oxide. *Molecular Catalysis*, 535, 112856.