

Síntesis de Alcohol Alílico por Desoxideshidratación de Glicerol sobre Catalizadores Metálicos Soportados

Synthesis of Allyl Alcohol by Deoxydehydration of Glycerol on Supported Metal Catalysts

Presentación: XX/XX/2024 (Arial 9)

Nicolás S. Castellanos

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC)

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina.

ncastellanos@fiq.unl.edu.ar

Pablo J. Luggren

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC)

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina.

pluggren@fiq.unl.edu.ar

Verónica K. Díez

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC)

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina.

verodiez@fiq.unl.edu.ar

Resumen

Se propone obtener selectivamente alcohol alílico a partir de glicerol mediante una reacción de desoxideshidratación. Para ello, se sintetizaron catalizadores metálicos (Re, Mo y Ce) soportados sobre diferentes óxidos (Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , SiO_2) y CsHPA, mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Los sólidos obtenidos se caracterizaron empleando diferentes técnicas tales como fisisorción de N_2 , ICP, EDX, XRD, TPD de CO_2 y de NH_3 . Se evaluó el efecto sobre la reacción de desoxideshidratación de variar la temperatura, el tiempo, la carga de catalizador y la naturaleza del co-reactivo. Los catalizadores que presentan mayor acidez Lewis permiten obtener los mayores rendimientos de alcohol alílico. La mejor conversión obtenida fue de 90% (0,1 g de 5.2ReAl, 423 K, 7 h, 2-hexanol como co-reactivo) con un rendimiento a alcohol alílico de 51%.

Palabras clave: Biomasa, Desoxideshidratación, Catalizadores soportados, acidez Lewis

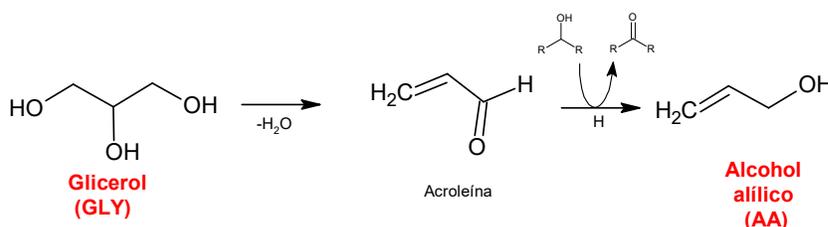
Abstract

It is proposed to selectively obtain allyl alcohol from glycerol through a deoxydehydration reaction. For this, metal catalysts (Re, Mo and Ce) supported on different oxides (Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , SiO_2) and CsHPA were synthesized, using the incipient wetness impregnation method. The solids obtained were characterized using different techniques such as N_2 physisorption, ICP, EDX, XRD, TPD of CO_2 and NH_3 . The effect on the deoxydehydration reaction of varying temperature, time, catalyst loading and the nature of the co-reactant, was evaluated. Catalysts of the highest Lewis acidity allow obtaining the best yields of allyl alcohol. The best conversion obtained was 90% (100 mg of 5.2ReAl, 423 K, 7 h and 2-hexanol as co-reactant) with a yield of allyl alcohol of 51%.

Keywords: Biomass, Deoxydehydration, Supported catalysts, Lewis acidity.

Introducción

En la actualidad, existe un interés creciente en la industria química en encontrar alternativas eco-amigables que permitan el reemplazo gradual de los combustibles fósiles. El glicerol (GLY) es un subproducto de la biomasa, que puede alcanzar un mayor valor agregado si se transforma en productos más valiosos, como el alcohol alílico (AA), que se puede obtener a partir de GLY por reacción de desoxideshidratación (DODH), Esquema 1. El AA es usado como compuesto plataforma en la industria química, de polímeros y farmacéutica, así como solvente industrial, herbicida y fungicida. Debido a la versatilidad del AA, su síntesis ha sido estudiada por diferentes autores. En general, en la reacción se requiere de un agente reductor que actúe como donador de hidrógeno, que puede ser un co-reactivo o el propio reactivo (glicerol) (Shiramizu y col., 2012). Por ejemplo, empleando ácido fórmico como agente reductor es posible obtener AA con un rendimiento de 80 % a 503 K (Arceo y col., 2009), el principal problema de usar este ácido es que su temperatura de ebullición es similar a la del AA, lo que dificulta su posterior separación. Con el objetivo de mejorar el rendimiento de la reacción, se han implementado sistemas catalíticos empleando catalizadores con propiedades redox que actúan como aceptores de electrones. Se ha utilizado catálisis homogénea empleando metiltrioxorenio alcanzando un rendimiento de AA de 90% a 413 K (Canale y col., 2014). Sin embargo, con el objetivo de desarrollar procesos sustentables que permitan la reutilización del catalizador, se ha incursionado en la catálisis heterogénea tanto en fase gaseosa y como líquida. Se han reportado avances en la obtención de AA en fase gaseosa con un rendimiento de 46%, empleando CsFeMo/HZSM-5 a 623 K durante 25 h (Kostyniuk y col., 2020). A su vez, en fase líquida se han obtenido rendimientos altos utilizando catalizadores principalmente promovidos con Re, por ejemplo, usando $\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, 2-hexanol (agente reductor) a 421 K se reporta un rendimiento de AA de 91%. Si bien se han reportado avances significativos empleando catálisis heterogénea, aún hay un desafío en encontrar condiciones de reacción que sean escalables. En este trabajo nos focalizamos en tratar de optimizar tanto el diseño como la preparación y caracterización, de sólidos metálicos soportados para lograr los requerimientos de sitios activos que permitan obtener selectivamente AA a partir de GLY en fase líquida. Además, se evaluó el efecto de variar diferentes parámetros de reacción (temperatura, relación de reactivos, etc.) sobre el desempeño catalítico.



Esquema 1. Caminos de la reacción para la desoxideshidratación de glicerol a alcohol alílico.

Metodología

Materiales

Durante la preparación de catalizadores metálicos soportados se emplearon las siguientes fuentes de Re (HReO_4 , 75 % en peso en agua, Sigma-Aldrich, 99.9%), Ce ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fluka, 99.0%) y Mo (Na_2MoO_4 , Merck, 98.0%); y los siguientes soportes comerciales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CK 300), SiO_2 (UPV), TiO_2 (Degussa-Huls), ZrO_2 (DKKK) y CeO_2 (Rhodia). En particular, el soporte sólido CsHPA se sintetizó en el laboratorio a partir de CsCO_2 (Sigma-Aldrich, 99.9%) y $\text{H}_3\text{O}_{40}\text{PW} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Merck, GR).

En la reacción catalítica se utilizó como reactivo glicerol (Cicarelli, 99.5%) y como co-reativos 2-hexanol (Sigma-Aldrich, 98.0%) y metilisobutilcarbinol (Sigma-Aldrich, 98.0%). Se empleó tetrahidrofurano (Cicarelli, 99.0%) como estándar externo.

Síntesis y caracterización de los catalizadores.

Se sintetizó una serie de catalizadores basados en cationes metálicos soportados sobre diferentes óxidos MO_x , $\text{M}^{n+}/\text{MO}_x$ ($\text{M}^{n+} = \text{Re}^{7+}$, Ce^{4+} , Mo^{6+}), por el método de impregnación a humedad incipiente. Previo a la preparación los soportes se calcinaron a 773 K (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2), 573 K (CsHPA), 723 K (CeO_2) y 823 K (ZrO_2). La promoción de los soportes con los metales se realizó adicionando gota a gota soluciones acuosas conteniendo la concentración adecuada de los cationes metálicos. Todas las muestras impregnadas fueron secadas en estufa a 363 K y

posteriormente tratadas en flujo de aire (50 mL/min) a la correspondiente temperatura de calcinación. Los sólidos finales fueron nombrados como xMS , donde x es el % en peso de M y S identifica al soporte.

Los materiales fueron caracterizados empleando diferentes técnicas fisicoquímicas, texturales, estructurales y espectroscópicas. Las superficies específicas BET (S_g) fueron medidas por fisisorción de N_2 a 77K. El contenido metálico fue analizado por acoplamiento inductivo de plasma (ICP) y espectroscopía de energía dispersiva (EDX). Las propiedades estructurales se determinaron por difracción de rayos X (XRD) empleando radiación $Cu K\alpha$ $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, en el rango de 2θ entre $10-90^\circ$. Las propiedades básicas superficiales de los sólidos se determinaron por desorción a temperatura programada de CO_2 (TPD de CO_2) previamente adsorbido a temperatura ambiente. Por otro lado, las propiedades ácidas superficiales de los catalizadores se midieron por desorción a temperatura programada de NH_3 (TPD de NH_3) previamente adsorbido a 373 K.

Evaluación catalítica

La reacción de desoxideshidratación de glicerol (GLY) con co-reactivos (alcoholes) se llevó a cabo a 423 K y presión atmosférica en un reactor de vidrio de 25 mL bajo agitación magnética (900 rpm). En cada experiencia se utilizó 1 mmol de GLY y 100 mg de catalizador. Durante las experiencias se extrajeron 15 muestras líquidas de la mezcla reaccionante que fueron centrifugadas. Los productos de la reacción se identificaron por GC-MS utilizando una unidad Thermo Scientific Trace 1300 GC con un Thermo Scientific TR- Columna capilar 5MS acoplada a un Thermo Scientific Unidad ISQ QD MS. El GLY sin reaccionar y los productos se analizaron y cuantificaron por cromatografía gaseosa utilizando un GC 7890A Agilent Technologies equipado con un detector FID y una columna capilar HP1 (50 m x 320 μm x 1.05 μm).

La conversión de GLY (X_{GLY}) y el rendimiento a productos (Y_j) se calcularon empleando las Ecuaciones 1 y 2, respectivamente.

$$X_{GLY}^t (\%) = \frac{C_{GLY}^0 - C_{GLY}^t}{C_{GLY}^0} \cdot 100 \quad (1)$$

donde C_{GLY}^0 y C_{GLY}^t son las concentraciones de GLY at $t = 0$ y $t = t$, respectivamente.

$$Y_j^t (\%) = \frac{X_{GLY}^t \cdot S_j^t}{100} \quad (2)$$

donde S_j^t se calcula según la Ecuación 3:

$$S_j^t (\%) = \frac{C_j^t \cdot N_j}{(C_{GLY}^0 - C_{GLY}^t) \cdot N_{GLY}} \cdot 100 \quad (3)$$

siendo C_j^t la concentración del producto j a tiempo t , N_j es el número de átomos de C en el producto j y N_{GLY} es el número de átomos de C en GLY ($N_{GLY} = 3$).

Resultados y discusión

Efecto de la naturaleza del metal promotor y del alcohol que actúa como co-reactivo

Empleando condiciones iniciales extraídas y adaptadas de la literatura ($T = 423K$; 1 mmol GLY; relación molar GLY/co-reactivo = 0.07; 100 mg catalizador), se realizaron experiencias catalíticas preliminares para evaluar el efecto de la naturaleza del metal promotor y del co-reactivo. Para ello, primero se sinterizaron catalizadores basados en Re, Ce y Mo soportados sobre Al_2O_3 . Todos los sólidos exhibieron contenidos similares de metal promotor. Por otro lado, utilizando el catalizador 6.8ReAl se evaluó la reacción de desoxideshidratación de glicerol empleando 2-HNOL y metil isobutilcarbinol (MIBC) como co-reactivos. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 1.

La Figura 1 a) evidencia que el catalizador promovido por Re resultó el más promisorio para convertir el GLY ($X_{GLY} = 99\%$) con un rendimiento de AA de casi 20%. esto se puede explicar ya que el Re debido a sus propiedades para donar H favorece las reacciones de oxidación de alcoholes (Raju y col., 2015). Además, los resultados de la Figura 1b) muestran que la naturaleza del co-reactivo no tiene una influencia significativa, ambos son alcoholes secundarios de 6 carbonos, y permiten alcanzar resultados catalíticos similares. Se decidió continuar trabajando con 2-hexanol.

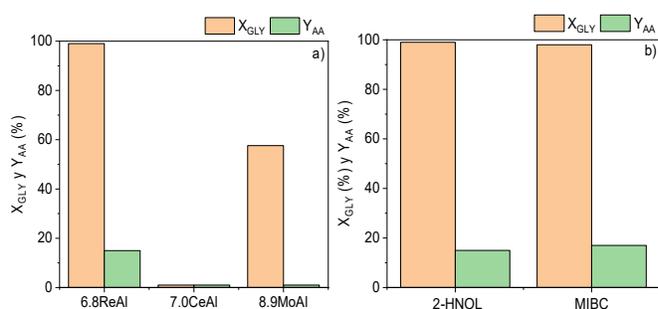


Figura 1. a) Efecto del metal promotor (Re, Ce y Mo), usando 2-HNOL como co-reactivo, b) Efecto del co-reactivo (2-HNOL y MIBC) utilizando el catalizador 6.8ReAl.

incremento en la temperatura genera a su vez una disminución en el rendimiento hacia AA. Esto se debe a que se favorece la formación de subproductos. De este modo se concluye que para obtener AA conviene trabajar a

Tabla 1. Efecto de la temperatura y de la relación de reactivos

Condiciones de reacción ^a		Tiempo			
Temperatura (K)	GLY/2-HNOL ^b (molar)	2.5 h		7.0 h	
		X_{GLY} (%)	Y_{AA} (%)	X_{GLY} (%)	Y_{AA} (%)
423	0.06	57.9	18.4	93.3	50.3
423	0.07	59.9	17.8	90.0	50.8
443	0.06	75.3	19.8	96.0	19.0

^a [1 mmol GLY, 100 mg catalizador 5.2ReAl] ^b Relación molar.

Efecto de la temperatura y la cantidad de co-reactivo

Para analizar estos efectos y luego de demostrar que el catalizador promovido con Re es el que mejores resultados permitió obtener, se realizaron ensayos catalíticos utilizando el sólido 5.2ReAl, ya que se han reportado previamente buenos resultados con catalizadores con similar contenido de Re. Se evaluó el efecto de la temperatura de reacción y la relación molar GLY/2-HNOL. Los resultados alcanzados se muestran en la Tabla 1.

Se evidenció que a mayor temperatura se favorece la conversión del GLY, sin embargo, un incremento en la temperatura genera a su vez una disminución en el rendimiento hacia AA. Esto se debe a que se favorece la formación de subproductos. De este modo se concluye que para obtener AA conviene trabajar a 423K. Respecto del análisis del efecto de la relación molar GLY/2-HNOL, los resultados de la Tabla 1 muestran que no existe un efecto significativo sobre la reacción. Considerando, una relación molar GLY/2-HNOL alta implica un menor uso de co-reactivo, resulta más conveniente trabajar con una relación de 0.07 pensando en la economía del proceso.

Efecto del soporte

En base a los resultados obtenidos previamente, se seleccionó al Re como metal promotor para investigar el efecto de las propiedades del soporte (MO_x). De este modo, se preparó una serie de catalizadores basados en Re soportado sobre diferentes MO_x y CsHPA. Se evaluaron las propiedades texturales y ácido-básicas de los soportes y los resultados se presentan en la Tabla 2. También se caracterizaron los catalizadores finales en sus propiedades texturales, estructurales y ácido-básicas (Tabla 3).

Los resultados de la Tabla 3 muestran que el contenido metálico determinado por ICP y EDX resultó ligeramente menor al nominal. Esto sugiere que los cationes metálicos no se depositaron totalmente sobre la superficie del soporte. Todos los sólidos catalíticos exhiben superficies específicas (S_g) inferiores a la de los soportes, que varían entre 39 y 257 m^2/g . Esto sugiere un bloqueo de poros producido por las especies de Re agregadas durante la preparación.

El análisis estructural por XRD de los sólidos (difractogramas no reportados) no difieren de los patrones de cada uno de los soportes. Los XRD de las muestras xRe /soporte exhibieron los picos correspondientes a $\gamma-Al_2O_3$ cuasi-amorfa, SiO_2 amorfa, CeO_2 , ZrO_2 , TiO_2 principalmente anatasa y CsHPA, no detectándose ninguna fase cristalina de óxidos de Re. Esto indica que a aún a cargas cercanas al 7% en peso las especies de Re están altamente dispersas sobre las superficies de los soportes.

La acidez de los catalizadores se cuantificó en forma teórica empleando el parámetro potencial iónico (q/r) que relaciona la carga de los cationes con su radio iónico. En trabajos previos determinamos que los soportes investigados poseen acidez Lewis y/o Bronsted y que la incorporación del metal promotor confiere al catalizador acidez Lewis. Es de esperar que los cationes Re^{7+} incrementen la acidez del soporte, generando materiales más adecuados para aceptar electrones. Por otro lado, los soportes exhiben en general baja cantidad de sitios básicos

(n_b) como se aprecia en la Tabla 2 y la incorporación del metal promotor disminuye notablemente los valores de n_b (Tabla 3).

Tabla 2. Propiedades texturales y ácido-básicas de los soportes catalíticos.

Soporte	S_g (m ² /g) ^a	n_a (μmol/g) ^b	n_b (μmol/g) ^c	Parámetro q/r
CsHPA	143	47	<1	24
SiO ₂	300	<1	<1	10
CeO ₂	260	42	354	5
ZrO ₂	93	110 ^d	80 ^d	5
TiO ₂	54	87 ^e	31 ^e	7
γ-Al ₂ O ₃	230	186	19	6

^asuperficie específica BET; ^bpor TPD de NH₃; ^cpor TPD de CO₂;

^{d, e} de bibliografía (Nabgan y col. 2020), (Prymak, 2019).

rendimiento a AA se ve desfavorecido sobre sólidos que poseen reconocidas propiedades ácidas de Bronsted, como 3.5ReCsHPA.

Los catalizadores que exhiben mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis favorecen la formación de AA, alcanzándose valores de Y_{AA} de hasta 52% sobre 5.2ReAl al cabo de 7 h de reacción. El principal subproducto obtenido es un dioxano, producido por la interacción entre el glicerol y la acroleína intermediaria, en una reacción de ciclización. También en algunos catalizadores se observa una disminución de los valores de Y_{AA} en el tiempo, esto debido a la formación de otros subproductos que podrían relacionarse con la presencia de agua en el medio de reacción.

Concluyendo, tanto los valores de X_{GLY} como los de Y_{AA} obtenidos a 2.5 y 7 h de reacción sobre los diferentes catalizadores de Re soportado muestran que el catalizador 5.2ReAl resultó el sólido con mejor desempeño catalítico.

Tabla 3. Caracterización de los catalizadores basados en Re.

Catalizador	S_g (m ² /g) ^a	n_b (μmol/g) ^b	Parámetro q/r	Fases estructurales ^c
3.5ReCsHPA	98	<1	37	CsHPA
3.6ReSi	257	<1	20	SiO ₂
3.8ReCe	193	66.2	18	CeO ₂
4.4ReZr	67	1.4	23	m-ZrO ₂
4.6ReTi	39	<1	20	TiO ₂
5.2ReAl	200	<1	19	γ-Al ₂ O ₃
6.8ReAl	197	<1	19	γ-Al ₂ O ₃
1.7ReAl	199	2.5	19	γ-Al ₂ O ₃

^a superficie específica BET; ^b por TPD de CO₂; ^c por XRD.

Efecto del contenido de Re

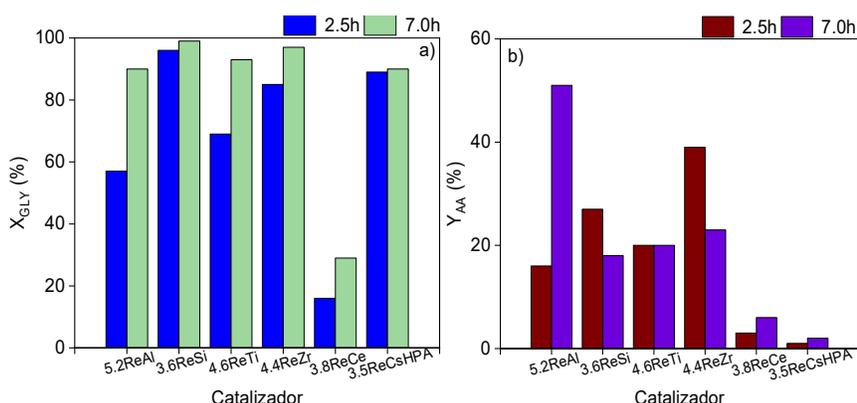


Figura 2. Efecto de la naturaleza del soporte sobre la conversión de glicerol, X_{GLY} , a) y sobre el rendimiento de alcohol alílico, Y_{AA} , b). [T = 423K; 1 mmol GLY; relación molar GLY/2-HNOL = 0.07; 100 mg catalizador].

Habiendo demostrado que el catalizador 5.2ReAl es el más adecuado para sintetizar AA, se decidió evaluar el efecto del contenido de Re en sólidos x ReAl. Los resultados que se obtuvieron se muestran en la Figura 3. Se observa que, al incrementar el contenido del metal sobre el soporte, aumentan los valores de X_{GLY} , mientras que el Y_{AA} presenta un valor óptimo para un contenido metálico de 5.2 % en peso de Re.

Para contenidos mayores del metal promotor se favorecen reacciones secundarias como la

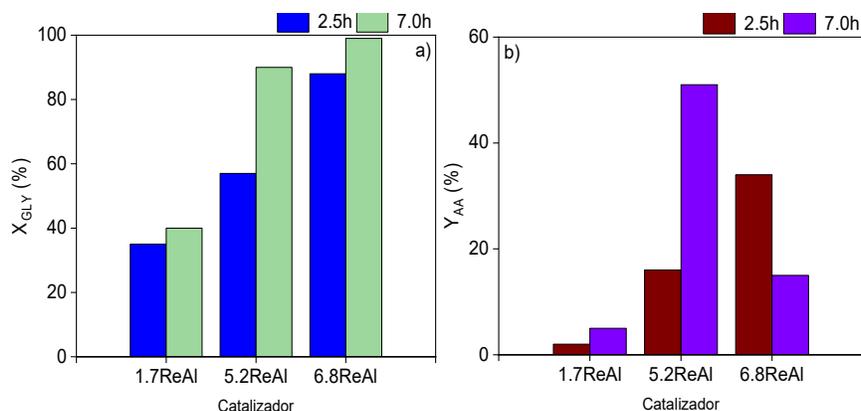


Figura 3. Efecto del contenido de Re en catalizadores $x\text{ReAl}$ sobre la X_{GLY} (a) y sobre el Y_{AA} (b).

desfavorables si se piensa en el escalado del proceso.

Conclusiones

Se evaluaron diferentes catalizadores metálicos soportados en la desoxideshidratación de glicerol. La síntesis de alcohol alílico se favorece sobre sitios ácidos de Lewis proporcionados por el metal promotor y las propiedades estructurales del soporte. La conversión de glicerol se promueve principalmente cuando el Re se emplea como metal promotor. Por otro lado, la selectividad a alcohol alílico se favorece con el empleo de alcoholes secundarios de alto peso molecular como agente reductor.

Se logró maximizar la economía del proceso y favorecer la reacción de desoxideshidratación, obteniendo una conversión de glicerol de 90% y un rendimiento de alcohol alílico de 51% empleando solo 100 mg de 5.2ReAl, a 423 K y 2-hexanol como co-reactivo (GLY/2-HNOL molar de 0.07). Se demostró que el catalizador 5.2ReAl puede reutilizarse hasta en dos reciclos sin presentar una pérdida apreciable de su actividad catalítica.

Referencias

- M. Shiramizu, F. Toste (2012), "Deoxygenation of biomass-derived feedstocks: oxorhenium-catalyzed deoxydehydration of sugars and sugar alcohols". *Angew. Chem. Int. Ed*, 51, 8082.
- E. Arceo, P. Marsden, R. Bergman, J. Ellman (2009), "An efficient didehydroxylation method for the biomass-derived polyols glycerol and erythritol. Mechanistic studies of a formic acid-mediated deoxygenation". *Chemical communications* 23, 3357-3359.
- V. Canale, L. Tonucci, M. Bressan, N. d'Alessandro (2014), "Deoxydehydration of glycerol to allyl alcohol catalyzed by rhenium derivatives", *Catal. Science & Technology*, 4, 3697-3704.
- A. Kostyniuk, D. Bajec, P. Djinović, B. Likozar (2020), "Allyl alcohol production by gas phase conversion reactions of glycerol over bifunctional hierarchical zeolite-supported bi- and tri-metallic catalysts", *Chem. Eng. Journal*, 397, 125430.
- S. Raju, M. Moret, R. Klein Gebbink (2015), "Rhenium-Catalyzed Dehydration and Deoxydehydration of Alcohols and Polyols: Opportunities for the Formation of Olefins from Biomass". *ACS Catalysis*, 5.1, 281-300.
- W. Nabgan, T. Abdullah, H. Alqaraghuli, N. Ngadi, A. Jalil, T. Siang (2020), "Ni-Pt/Al nano-sized catalyst supported on TNPs for hydrogen and valuable fuel production from the steam reforming of plastic waste dissolved in phenol". *Int. J. of Hyd. En.*, 45.43, 22817-22832.
- I. Prymak, *Doctoral dissertation, Universität Rostock* (2019).

formación del dioxano.

A partir de los resultados obtenidos, puede concluirse que el mejor catalizador es el de 5.2ReAl. Otros autores, empleando catálisis heterogénea en esta reacción han alcanzado conversiones de GLY más altas y en menor tiempo que las obtenidas en este trabajo. Sin embargo, en dichos procesos se utilizan mayores cantidades de catalizador y de co-reactivo que las empleadas aquí, y por ello las condiciones resultan