

DOI: <https://doi.org/10.47300/actasidi-unicyt-2025-119>

DE BIOMASA A COMPUESTOS VALIOSOS: SÍNTESIS CATALÍTICA DE ALCOHOL ALÍLICO VÍA DESOXIDESHIDRATACIÓN DEL GLICEROL

Castellanos B., Nicolás S.

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

Santa Fe, Argentina

ncastellanos@fiq.unl.edu.ar

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2813-9341>

Luggren, Pablo J.

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

Santa Fe, Argentina

pluggren@fiq.unl.edu.ar

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0006-5093>

Díez, Verónica K.

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

Santa Fe, Argentina

verodiez@fiq.unl.edu.ar

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5810-4203>

RESUMEN

Se estudió la síntesis de alcohol alílico a partir de glicerol derivado de la biomasa, mediante una reacción de desoxideshidratación. Para ello, se prepararon catalizadores metálicos, basados en Re soportado sobre distintos óxidos (Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , SiO_2) y $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Cs-HPA). Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados mediante diversas técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas que incluyen fisiorción de N_2 , ICP, EDX, XRD, HRTEM, EDS-TEM, TPD de CO_2 y TPD de NH_3 . Se optimizó la obtención de alcohol alílico, evaluando el efecto de diferentes variables experimentales, como la temperatura de reacción, la naturaleza ácido-base del catalizador y el contenido de Re en los mismos. Los resultados indican que los catalizadores que poseen acidez Lewis favorecen la síntesis del producto de interés. Se alcanzó una conversión de glicerol de $\approx 99\%$ con un rendimiento a alcohol alílico de $\approx 60\%$, empleando 1 g de 5.2ReAl y metil isobutil carbinol como co-reactivo, a 443 K durante 7 h de reacción.

Palabras clave: Acidez Lewis, alcohol alílico, biomasa, catálisis heterogénea, desoxideshidratación del glicerol.

ABSTRACT

The synthesis of allyl alcohol from glycerol derived from biomass, was studied via a deoxydehydration reaction. For that, metal catalysts based on Re supported on different oxides (Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , SiO_2) and $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Cs-HPA) were prepared. The obtained catalysts were characterized using different physicochemical and spectroscopic techniques including N_2 physisorption, ICP, EDX, XRD, HRTEM, EDS-TEM and TPD of CO_2 and NH_3 . In order to optimize the obtaining of allyl alcohol, the effect of different experimental variables, such

as reaction temperature, acid-base nature of the catalyst and Re content in the solids, was studied. The results indicate that catalysts with Lewis acidity are favourable during the synthesis of the desired product. A glycerol conversion of $\approx 99\%$ with a yield of $\approx 60\%$ towards allyl alcohol was achieved employing 1 g of 5.2ReAl and methyl isobutyl carbinol as co-reactant, at 443 K for 7 h of reaction.

Keywords: Allyl alcohol, biomass, glycerol deoxydehydration, heterogeneous catalyst, Lewis acidity.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el desarrollo de procesos sostenibles para sustituir los combustibles fósiles constituye una prioridad en la industria química. De esta manera, el glicerol (GLY), subproducto abundante de la transformación de biomasa durante la síntesis de biodiesel, genera un interés considerable como materia prima para su valorización (Bournay et al, 2008). Entre los productos de interés, que pueden obtenerse a partir de GLY, el alcohol alílico (AA) se destaca por sus aplicaciones como compuesto plataforma en la síntesis de productos químicos, polímeros y fármacos, así como su empleo como solvente industrial, herbicida y fungicida (Loy et al, 2023). Dado su valor industrial, la síntesis de AA ha sido objeto de numerosas investigaciones. Se ha evidenciado que para su obtención a partir de GLY -vía desoxideshidratación (DODH) empleando catálisis heterogénea en fase líquida- es necesario emplear catalizadores con propiedades redox y ácidas, y un co-reactivo reductor, capaz de actuar como donador de hidrógeno. Kon et al. (2017) reportaron resultados promisorios empleando como co-reactivos alcoholes secundarios de cadena larga, cuya función es interactuar con los hidroxilos terminales del GLY para obtener el AA. Vargas et al. (2023) evaluaron estrategias para optimizar esta reacción, empleando catalizadores soportados, promovidos con renio, alcanzando un rendimiento a AA del 91% a las 2.5 h y 421 K, en presencia de 2-hexanol como co-reactivo.

A pesar de los avances alcanzados, la búsqueda de condiciones de reacción que sean técnica y económicamente escalables continúa representando un desafío.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se diseñaron, prepararon y caracterizaron catalizadores metálicos soportados, basados en Re con el objetivo de desarrollar materiales activos y selectivos para la obtención de AA. Además, se estudió el efecto de distintas condiciones de reacción sobre el desempeño catalítico, a saber, temperatura de reacción, contenido de Re y naturaleza ácido-básica del soporte.

Materiales:

Para la preparación de los catalizadores metálicos soportados basados en renio se utilizó como fuente de Re el HReO_4 . Se emplearon soportes comerciales ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 y CeO_2) y la sal césica del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. El soporte sólido $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Cs-HPA) se sintetizó en el laboratorio por precipitación utilizando como reactivos Cs_2CO_3 y $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Díez et al, 2008). Para la síntesis catalítica de AA, se utilizó glicerol (GLY) y como co-reactivo el alcohol secundario metil isobutil carbinol (MIBC).

Síntesis y caracterización de catalizadores:

Se incorporaron cationes Re^{7+} a los soportes por el método de impregnación a humedad incipiente (IHI), agregando gota a gota soluciones acuosas con la concentración adecuada del metal. Antes de la preparación, los soportes fueron tratados térmicamente a las siguientes temperaturas: Cs-HPA a 573 K; CeO_2 a 723 K; SiO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 a 773 K y ZrO_2 a 823 K. Posteriormente, las muestras impregnadas fueron secadas en estufa a 363 K y tratadas en flujo de aire (50 mL/min) a la correspondiente temperatura de calcinación, excepto el catalizador de Re soportado sobre Cs-HPA que fue tratado en flujo de N_2 . Los catalizadores obtenidos fueron denominados como $x\text{ReM}$, donde x representa el contenido de Re (% en peso) y M identifica el

soporte utilizado. También se sintetizaron por IHI catalizadores $x\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con diferente contenido de Re.

Para caracterizar los materiales se emplearon diversas técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas. La superficie específica (S_g) de los sólidos se determinó por fisorción de N_2 . El contenido metálico de los catalizadores fue analizado por espectroscopía de energía dispersiva (EDX) y plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Las propiedades estructurales fueron analizadas por difracción de rayos X (XRD). Las propiedades básicas superficiales se determinaron a través de la desorción a temperatura programada de CO_2 (TPD de CO_2). Las propiedades ácidas superficiales fueron medidas mediante desorción a temperatura programada de NH_3 (TPD de NH_3). Para el análisis morfológico y elemental se utilizó microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopía por energía dispersiva acoplada a TEM (EDS-TEM).

Ensayos catalíticos:

La reacción de DODH de GLY se llevó a cabo empleando MIBC como co-reactivo. Se definieron condiciones iniciales de reacción y se utilizó un reactor de vidrio de 25 mL agitado magnéticamente (900 rpm). Se empleó 1.0 g de catalizador y 14 mmol de GLY. Se extrajeron 14 muestras del medio reaccionante a diferentes tiempos. Los productos obtenidos se identificaron utilizando un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas. El GLY y los productos obtenidos fueron analizados y cuantificados por cromatografía gaseosa con detector FID.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los catalizadores:

Se prepararon catalizadores de Re soportado sobre diferentes óxidos metálicos y Cs-HPA ($x\text{ReM}$), con similar contenido de Re. Además, una serie de catalizadores de Re soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x\text{ReAl}$), con distinto contenido de Re. Se evaluaron las propiedades texturales y ácido-básicas de los catalizadores preparados y de los respectivos soportes.

Los resultados de las caracterizaciones se presentan en la Tabla 1. Los sólidos catalíticos $x\text{ReM}$ exhiben superficies específicas (S_g) menores que las de los soportes, sugiriendo que las especies de Re incorporadas estarían causando un bloqueo de los poros. El análisis estructural de los sólidos $x\text{ReM}$ mediante XRD mostró solo la fase estructural de los correspondientes soportes, sin evidenciar fases cristalinas de especies de Re (difractogramas no mostrados). Esto indicaría que las especies de Re se encuentran dispersas sobre las superficies de los soportes.

En estudios previos realizados en el grupo, Pighin et al. (2018) se determinó que los soportes presentan acidez de naturaleza Lewis, con excepción de la Cs-HPA que exhibe acidez Brønsted. La incorporación de cationes Re^{7+} aumenta la acidez de Lewis respecto a la observada para los soportes (número de sitios ácidos n_a , Tabla 1). Por otro lado, los soportes mostraron bajos números de sitios básicos (n_b), siendo apreciable solo para CeO_2 . La incorporación del Re disminuyó notablemente los valores de n_b .

Con respecto a la caracterización de los catalizadores $x\text{ReAl}$ con distinto contenido de Re, estos muestran similares propiedades texturales, número de sitios básicos y dispersión del Re, independientemente del contenido de Re. No obstante, se observó un incremento del número de sitios ácidos (n_a) a medida que x aumenta. Esta característica es relevante, ya que la acidez del catalizador es un factor clave en la reacción de DODH en estudio.

Por otro lado, la serie de sólidos $x\text{ReAl}$ se estudió por HRTEM y EDS-TEM (micrografías no mostradas). Los resultados muestran la presencia de especies de Re oxidadas en la superficie, para todos los contenidos de Re estudiados y confirmándose la dispersión de Re sobre la

superficie de la alúmina. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros autores al depositar Re sobre alúmina mediante IHI (Baranowska et al, 2014).

Tabla 1

Caracterización de catalizadores de Re soportado sobre óxidos metálicos y Cs-HPA.

Catalizador ^a xReM	Superficie específica S_g (m ² /g) ^b	Propiedades ácido-base		Caracterización por HRTEM		Fases estructurales por XRD
		n_b ($\mu\text{mol/g}$) ^{b, c}	n_a ($\mu\text{mol/g}$) ^{b, d}	d_{Re} (nm) ^e	D_{Re} (%) ^f	
3.5ReCs-HPA	98 (143)	<1 (<1)	111 (147)	-	-	Cs-HPA
3.6ReSi	257 (300)	<1 (3)	258 (18)	-	-	SiO ₂
3.8ReCe	193 (260)	66 (354)	283 (223)	-	-	CeO ₂
4.4ReZr	67 (93)	1 (11)	65 (38)	-	-	m-ZrO ₂
4.6ReTi	39 (54)	<1 (<1)	137 (57)	-	-	TiO ₂
1.7ReAl	199 (230)	2 (19)	110 (89)	1.3	90.0	γ -Al ₂ O ₃
3.5ReAl	200 (230)	1 (19)	167 (89)	1.4	83.6	γ -Al ₂ O ₃
5.2ReAl	200 (230)	<1 (19)	199 (89)	1.5	78.0	γ -Al ₂ O ₃

Nota. ^a contenido de Re (x) por ICP o EDX; ^b entre paréntesis valores obtenidos para los soportes puros; ^c por TPD de CO₂; ^d por TPD de NH₃; ^e tamaño de partícula por HRTEM; ^f dispersión estimada a partir del tamaño de partícula d_{Re} .

Síntesis de alcohol alílico por desoxideshidratación de glicerol:

Las reacciones de DODH involucran la transferencia de electrones entre el catalizador y los reactivos, dicha transferencia es facilitada por un catión metálico soportado, con propiedades redox. A su vez, la DODH es una reacción sensible a la estructura, por lo tanto, se requiere de una interacción fuerte entre el soporte (óxido metálico) y el catión. Debido a que el Re exhibe propiedades redox, y afinidad para interactuar con diferentes óxidos metálicos, fue elegido como metal promotor de los distintos soportes. Además, la DODH requiere de propiedades ácidas en la superficie del catalizador para favorecer el mecanismo de reacción deseado, por ello, se eligió una serie de soportes con diferente carácter ácido. Durante la DODH el alcohol secundario empleado como co-reactivo se oxida para formar la correspondiente cetona. El MIBC posee las características necesarias para funcionar como donador de H y está comercialmente más accesible que otros isómeros, haciendo más sostenible el proceso.

Se evaluó el efecto de diferentes parámetros experimentales en la DODH de GLY, para la obtención de AA. Los resultados se presentan en la Figura 1, donde se muestra la evolución de la conversión de GLY (X_{GLY}) y el rendimiento a AA (Y_{AA}) con el tiempo de reacción.

Para evidenciar el efecto de la naturaleza del soporte (Figura 1.I), fueron ensayados los sólidos basados en Re soportados sobre distintos óxidos y sobre Cs-HPA (serie xReM). Los diferentes soportes estudiados como se evidenció en las caracterizaciones realizadas, poseen diferencias en sus propiedades estructurales, texturales, morfológicas y ácido-base, obteniendo así diversos perfiles de X_{GLY} y Y_{AA} en función del tiempo. El valor final de X_{GLY} más bajo se obtuvo sobre el catalizador 3.8ReCe y podría deberse a que este soporte tiene un alto valor de n_b . Además, las propiedades redox del Ce podrían estar modificando el estado de oxidación del Re, lo que no favorece la reacción. Del mismo modo, la superficie amorfa de la sílice y su baja acidez (Tabla 1) hacen que este soporte no posea los requerimientos catalíticos para la DODH y que la interacción con las especies de Re no sea adecuada. Por otro lado, la obtención de AA se desfavorece sobre sólidos con propiedades ácidas de Brønsted, como el 3.5ReCs-HPA. Los catalizadores que presentaron una mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis conducen a la formación selectiva de AA, siendo la Al₂O₃ el soporte más favorable, alcanzando valores de Y_{AA} de hasta un 46% sobre el catalizador 5.2ReAl, después de 7 h de reacción. El principal subproducto obtenido fue un dioxalano (DIOX), formado en una reacción de cetalización debido

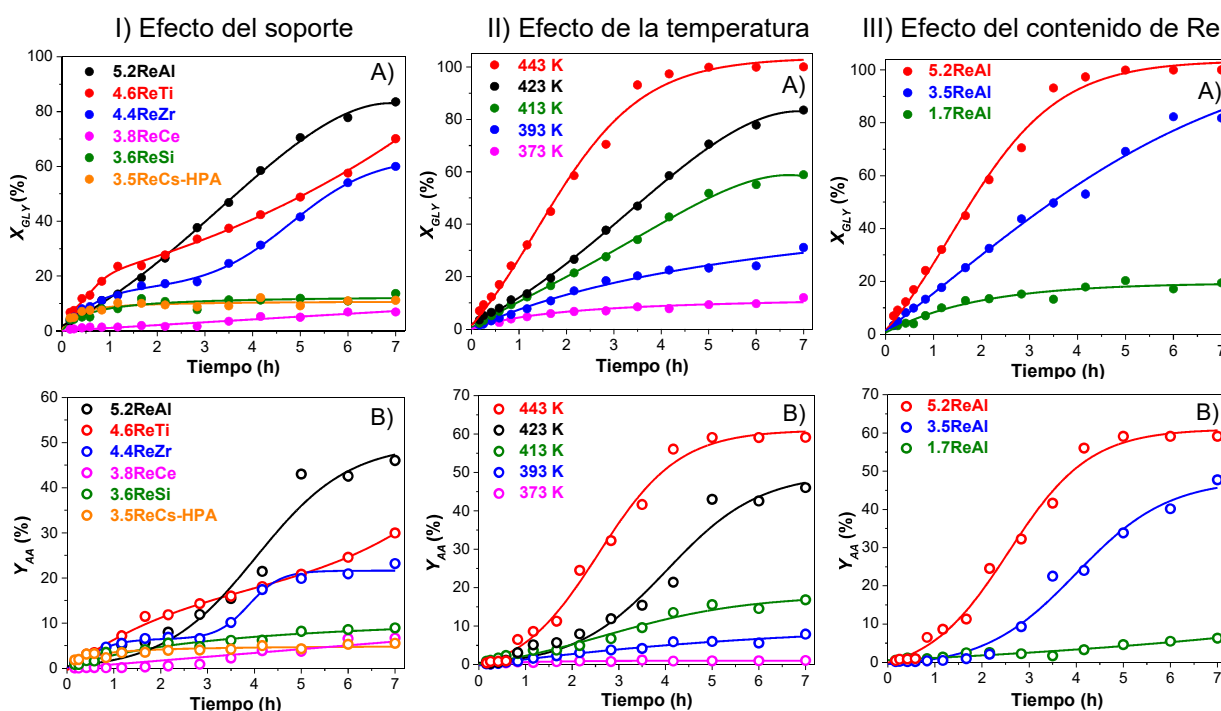
a la interacción entre el GLY y la metil isobutil cetona, que se produce debido a la oxidación del MIBC.

Se empleó el catalizador 5.2ReAl para establecer el efecto de la temperatura de reacción (Figura 1.II). A temperaturas altas se favorecen tanto la X_{GLY} como el Y_{AA} . A bajas temperaturas, se da además del DIOX, la formación de acroleína por deshidratación del GLY. A medida que se incrementa la temperatura, aumentan los valores de Y_{AA} , pero también se produce una mayor cantidad del DIOX, lo que no permite alcanzar altos rendimientos a AA.

Por último, se evaluó el efecto del contenido de Re (x) sobre los catalizadores xReAl (Figura 1.III). Al incrementar la cantidad del metal sobre el soporte, se incrementan los valores finales de X_{GLY} y Y_{AA} . La presencia de una mayor cantidad de especies de Re dispersas en la superficie de la alúmina produce un incremento de los sitios ácidos de Lewis (Tabla 1), conduciendo una mejora en la actividad catalítica. Basado en los resultados se observa que el catalizador más eficiente es 5.2ReAl evaluado a 443 K. Los estudios previos realizados por Kon et al. (2017) y Vargas et al. (2023) han alcanzado valores finales de Y_{AA} más altos y en menor tiempo, sin embargo, en este trabajo se utilizó un co-reactivo más accesible y menores cantidades de catalizador y co-reactivo, con el objetivo de un futuro escalado del proceso más sostenible.

Figura 1

Síntesis de AA a partir de GLY. Efecto de diferentes variables experimentales sobre X_{GLY} (A) y Y_{AA} (B).



Nota. Condiciones de reacción: 14 mmol de GLY; 1 g de catalizador; relación molar GLY/MIBC = 0.1; 900 rpm). I) efecto del soporte (T=423 K). II) efecto de la temperatura (catalizador = 5.2ReAl). III) efecto del contenido de Re (T = 443 K).

5. CONCLUSIONES

Se prepararon y caracterizaron sólidos catalíticos basados en Re soportado que cubren los requerimientos de la reacción de desoxideshidratación de glicerol a alcohol alílico. La formación del producto deseado se favorece sobre sitios ácidos de Lewis conferidos por el metal promotor (Re), así como por las características estructurales del soporte (Al_2O_3), por lo tanto, las propiedades ácidas del catalizador y la interacción metal promotor/soporte cumplen un rol crucial para alcanzar buenos rendimientos en alcohol alílico. Se evaluó el efecto de la temperatura y del

contenido del metal promotor, utilizando el catalizador de Re soportado en Al_2O_3 . Se concluye que en la conversión de glicerol empleando alcoholes secundarios de alto peso molecular (metil isobutil carbinol) como agentes reductores, se ve favorecida la reacción a medida que aumenta el contenido de Re y la temperatura de reacción. Basado en limitaciones experimentales y en el análisis de la viabilidad técnica y económica del proceso, se decide no incrementar la temperatura de reacción por encima de 443 K y se elige esta como la temperatura de trabajo. Se maximizó la eficiencia de la reacción de desoxideshidratación de glicerol, alcanzando conversiones finales de $\approx 99\%$ y rendimientos a alcohol alílico de $\approx 60\%$ utilizando 1.0 g de catalizador 5.2ReAl, a 443 K luego de 7 h de reacción.

REFERENCIAS

- Baranowska, K., Okal, J., & Miniajlu, N. (2014). Effect of rhenium on ruthenium dispersion in the Ru–Re/ γ - Al_2O_3 catalysts. *Catalysis letters*, 144(3), 447-459. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-1169-1>.
- Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., Chodorge, J.A., (2005). New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Cat. Today*, 106, 190-192. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.181>.
- Díez, V. K., Apesteguía, C. R., & Di Cosimo, J. I. (2008). Synthesis of ionones by cyclization of pseudoionone on solid acid catalysts. *Catalysis letters*, 123(3), 213-219. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9453-1>.
- 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. <https://doi.org/10.1002/slct.201702070>.
- Loy, A. C. M., Ng, W. L., Samudrala, S. P., Bhattacharya, S. (2023). Technical, economic, and environmental potential of glycerol hydrogenolysis: a roadmap towards sustainable green chemistry future. *Sust. Energy and Fuels*, 7(11), 2653-2669. DOI: <https://doi.org/10.1039/D3SE00219E>
- Pighin, E. A., Di Cosimo, J. I., & Díez, V. K. (2018). Kinetic and mechanistic study of triose sugar conversion on Lewis and Brønsted acid solids. *Molecular Catalysis*, 458, 189-197. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.11.026>.
- Vargas, K. S., Zaffran, J., Araque, M., Sadakane, M., & Katryniok, B. (2023). Deoxydehydration of glycerol to allyl alcohol catalysed by ceria-supported rhenium oxide. *Molecular Catalysis*, 535, 112856. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112856>.

Los autores del trabajo autorizan a la Universidad Internacional de Ciencia y Tecnología (UNICYT) a publicar este resumen en extenso en las Actas del Congreso IDI-UNICYT 2025 en Acceso Abierto (Open Access) en formato digital (PDF) e integrarlos en diversas plataformas online bajo la licencia CC: Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International (CC BY-NC-SA 4.0) <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>.

La Universidad Internacional de Ciencia y Tecnología y los miembros del Comité Organizador del Congreso IDI-UNICYT 2025 no son responsables del contenido ni de las implicaciones de lo expresado en este artículo.