

Perspectivas futuras para el uso de catalizadores de Ir en el proceso de hidrogenación de ácido oleico

HUGO ROJAS¹
HÉCTOR SANCHEZ¹
GLORIA BORDA¹
JOSÉ J. MARTÍNEZ²

¹ Escuela de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias, Grupo de Catálisis (GC-LIPTC), Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia.

² Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Centro de Catálisis Heterogénea, Universidad Nacional de Colombia.

Resumen

La hidrogenación selectiva de ácido oleico a alcoholes grasos saturados e insaturados intermediarios en la formulación de agentes surfactantes se llevó a cabo sobre catalizadores de Ir soportados en Nb_2O_5 y TiO_2 con el objetivo de determinar su posible aplicación en la transformación de ácidos grasos naturales, activando el enlace $\text{C}=\text{O}$ sin hidrogenar el enlace $\text{C}=\text{C}$ de la molécula de partida. Los análisis de superficie específica (S_{BET}), tamaño de partícula (TEM) y quimisorción de hidrógeno para los catalizadores de Ir/ Nb_2O_5 a altas (HT: 773 K) y bajas (LT: 473 K) temperaturas de reducción presentaron menor área superficial y por consiguiente menor tamaño de partícula en relación a los catalizadores de Ir/ TiO_2 reducidos a altas y bajas temperaturas. Se concluyó que la temperatura de reducción no influye en la conversión pero sí en la selectividad, particularmente en el catalizador Ir/ TiO_2 HT favoreciendo la formación de los alcoholes grasos saturados e insaturados y disminuyendo la formación de iso-ácidos

Abstract

Selective hydrogenation of oleic acid to saturated and unsaturated fatty alcohols intermediates as surfactants agents, was carried out over Ir catalysts supported on Nb_2O_5 and TiO_2 , the aim was determine the possible application in the conversion of natural fatty acids with the preferential activation of $\text{C}=\text{O}$ bond with respect $\text{C}=\text{C}$ bond. Surface area (S_{BET}), particle size and hydrogen chemisorption analysis revealed that for Ir/ Nb_2O_5 reduced at high temperature (HT: 773 K) and low temperature (LT: 473 K) presents a lower S_{BET} and particle size compared with counterpart Ir/ TiO_2 reduced at HT and LT. Temperature reduction do not alter the conversion but favors the selectivity towards saturated and unsaturated fatty alcohols occasioning an decrease in the formation of iso-acids.

Introducción

La hidrogenación es la más versátil y extensa reacción aplicada en la química de grasas. El objetivo de los procesos de hidrogenación de aceites vegetales es ajustar sus propiedades de disolución, mejorar su estabilidad frente a la oxidación [1,2]. La viscosidad puede disminuirse fácilmente con la conversión a sus esteres metílicos, mientras la estabilidad a la oxidación debe lograrse con una hidrogenación selectiva. Catalizadores de Ni son comúnmente usados para hidrogenación de aceites vegetales pero desafortunadamente se llevan a cabo reacciones de isomerización *cis* a *trans*. Las grasas saturadas *trans*, han sido asociadas en los recientes años con enfermedades cardiovasculares [3]. Como consecuencia existe un creciente interés en nuevos procesos de hidrogenación que disminuyan la proporción de ácidos grasos *trans* formados.

Metales nobles han sido ensayados con relativo éxito, así catalizadores de Pd son más selectivos que Ni, siempre que la hidrogenación proceda a baja temperatura, presión de hidrógeno y estricto control de la textura del catalizador. La disponibilidad de hidrogeno en la superficie del catalizador es limitada por su baja solubilidad y alta resistencia a la transferencia de masa de la fase líquida [4]. La escasez de hidrógeno favorece la transposición del doble enlace y la isomerización *cis-trans* depende de las variables operacionales [5,6]. Catalizadores de Pt disminuyen drásticamente la formación de isómeros *trans* en aceites hidrogenados pero conlleva a una alta relación de ácidos grasos saturados mayor que con Ni, Pd o Ru [7].

Las propiedades de los aceites hidrogenados son determinadas por la composición de ácidos grasos y la relación entre isómeros *cis*, *trans* del ácido oleico [8, 9]. Sin embargo, en el proceso de hidrogenación, el ácido oleico puede conducir a la hidrogenación del enlace C-C, isomerización del enlace C-C o hidrogenación del grupo carboxilo (figura 1). Siendo por tanto la hidrogenación del ácido oleico un problema de hidrogenación selectiva. Este trabajo explora la hidrogenación de ácido oleico sobre catalizadores de Ir soportados en Nb₂O₅ y TiO₂ con el objeto de determinar su posible aplicación en la transformación de ácidos grasos naturales.

Experimental

Catalizadores de Ir soportados en TiO₂ (BASF P-25, S_{BET}=39 m²g⁻¹) y Nb₂O₅ (Merck, S_{BET}=39 m²g⁻¹) se prepararon usando el método de impregnación con una solución acuosa de H₂IrCl₆ y un contenido fijo del metal al 1% en peso, posterior calcinación a 573 K y reducción en atmósfera de hidrógeno a 473 K (LT) y 773 K (HT) por 2 h. Los sólidos fueron caracterizados por fisisorción de nitrógeno y quimisorción selectiva de hidrógeno usando un equipo Micromeritics ASAP 2010. La determinación de sitios ácidos se realizó mediante TPD- NH₃ (temperatura programada de reducción) previamente adsorbida a 393 K.

La hidrogenación de ácido oleico 0,1 M (Merck > 98 %) se llevó a cabo en un reactor Batch con agitación constante (1000 rpm) a temperatura ambiente y 0,62 MPa de presión parcial de H₂, se empleó como solvente hexano (Merck > 99%). La composición de ácidos grasos de los

diferentes materiales fue determinada por cromatografía de gases de los metil-ésteres de los ácidos grasos de las muestras. El proceso de metilación para cada una de las muestras durante la reacción de hidrogenación se efectuó mezclando 10 mg de muestra con 0,5ml de una solución al 5% (p/v) de metóxido de sodio en metanol y calentando a 65 °C durante 30min. La reacción de metilación se detuvo con la adición de 0,5 ml de una solución saturada de cloruro de sodio. Se inyectó 0.2 µl de cada solución de metil-ésteres de ácidos grasos a un cromatógrafo de gases Varían (modelo 3400), helio como gas de arrastre y FID como detector. La columna empleada HP-Wax (30 m, 0,53 mm, 1.0 mm de película) fue calentada de 70 °C a 180 °C a una velocidad de 10 °Cmin⁻¹, los ácidos grasos fueron identificados por los tiempos de retención de estándares de metil-ésteres C₈-C₂₄ (Aldrich).

Resultados y discusión

Los resultados de superficie específica (S_{BET} m²g⁻¹) y tamaño de partícula por TEM, relación H/Ir por quimisorción de hidrógeno y mmol de NH₃ adsorbidos por gramo de muestra, se muestran en la tabla 1. Ir/Nb₂O₅ HT e Ir/Nb₂O₅ LT presentaron una menor área superficial y por consiguiente mayor tamaño de partícula, cercana a las 8 nm. La incidencia del tamaño de partícula en procesos de hidrogenación tiene relación con la disminución de la dispersión y por ende de la conversión obtenida. Así, es de esperar que catalizadores con una menor S_{BET} presenten una menor actividad inicial. La quimisorción de hidrógeno determina la

relación de H/Ir, es decir los sitios activos presentes en el catalizador, en este caso sitios hidrogenantes. El efecto SMSI es más pronunciado en el catalizador Ir/TiO₂ HT el cual utiliza un soporte parcialmente reducible como es el caso del TiO₂ formando especies TiO_{x(x-2)} que migran hacia la superficie: una drástica disminución en este valor da cuenta de la pobre dispersión del metal soportado. En los catalizadores estudiados esta disminución se observó en la serie que es sometida a alta temperatura de reducción (773 K), lo cual no puede deberse a un decrecimiento de la dispersión sino a un fenómeno conocido como SMSI (del inglés; fuerte interacción metal-soporte) que produce una decoración de las partículas del metal, como producto de una parcial transferencia electrónica del metal al soporte en el proceso de reducción.

La figura 1 muestra la ruta de hidrogenación en la hidrogenación de ácido oleico sobre catalizadores de Ir. La formación del alcohol insaturado (alcohol oleico) se considera como una hidrogenación competitiva entre enlaces C=O y C=C. La hidrogenación del doble enlace conduce a la formación de ácido esteárico que puede conducir a la hidrogenación completa de la molécula produciendo alcohol estearílico. La isomerización *cis-trans* del ácido oleico conduce al ácido elaidico. Es evidente el rol de la acidez sobre los catalizadores estudiados, así para el catalizador Ir/Nb₂O₅ (figura 2a), la hidrogenación de ambos grupos funcionales junto con la isomerización del ácido tiene lugar tanto en sitios metálicos como en sitios ácidos, respectivamente. Esto no sucede

Tabla 1. Resultados de caracterización de los catalizadores estudiados

Catalizador	S_{BET} m ² g ⁻¹	H/Ir	d_{TEM}	NH ₃ mmolg ⁻¹
Ir/Nb ₂ O ₅ LT	8.1	0,077	8,5	40
Ir/Nb ₂ O ₅ HT	8.2	0,030	8,7	40
Ir/TiO ₂ LT	39	0,091	4,0	2,9
Ir/TiO ₂ HT	39	0,031	4,0	2,9

en el catalizador Ir/TiO₂ (figura 2b), en el que solo sitios metálicos están presentes. Para Ir/Nb₂O₅ la isomerización del ácido oleico tiene lugar en un bajo porcentaje cercano al 5 %, pero su acción hidrogenante conlleva a la hidrogenación total de la molécula. De igual manera, la elevada selectividad hacia el alcohol graso (alcohol oleico) en ambos catalizadores sometidos a alta y baja temperatura de reducción se podría atribuir a que el oxígeno terminal del enlace C=O se expone fácilmente con cationes del soporte parcialmente reducido [10-12]. Puede considerarse que a bajas

temperaturas de reducción (LT) estos cationes o vacantes son creados via spillover con hidrogeno activado por el metal durante el proceso de reducción [12]. A 773 K (HT) la interacción SMSI provoca la creación de sitios activos diferentes en la interface metal soporte que permiten la polarización del enlace C=O y por tanto un aumento de la producción de alcohol graso insaturado. Para Ir/TiO₂ puede observarse que la selectividad no cambia en el tiempo de reacción indicativo de un solo tipo de sitio activo [13,14].

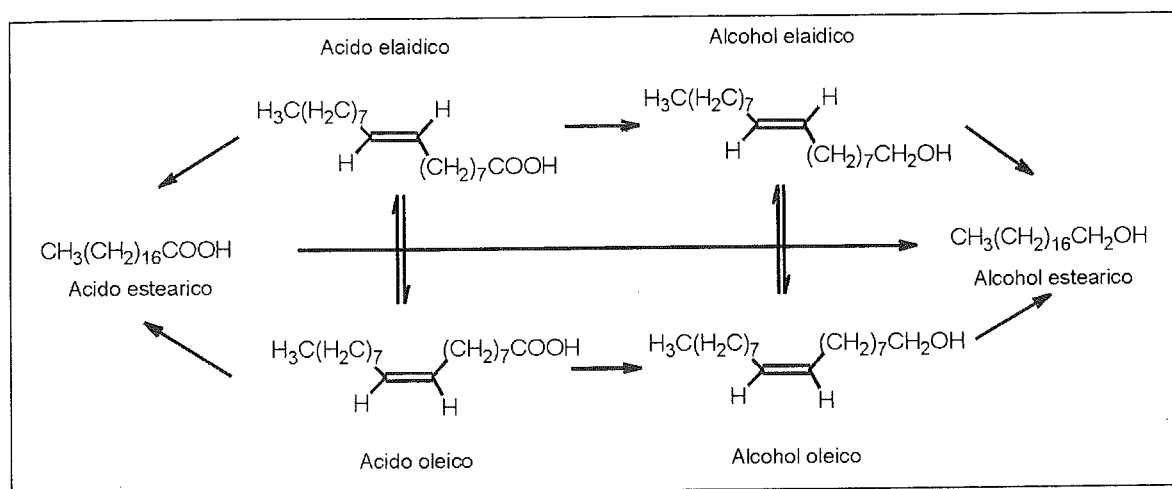


Figura 1. Rutas de reacción del ácido oleico en procesos de hidrogenación.

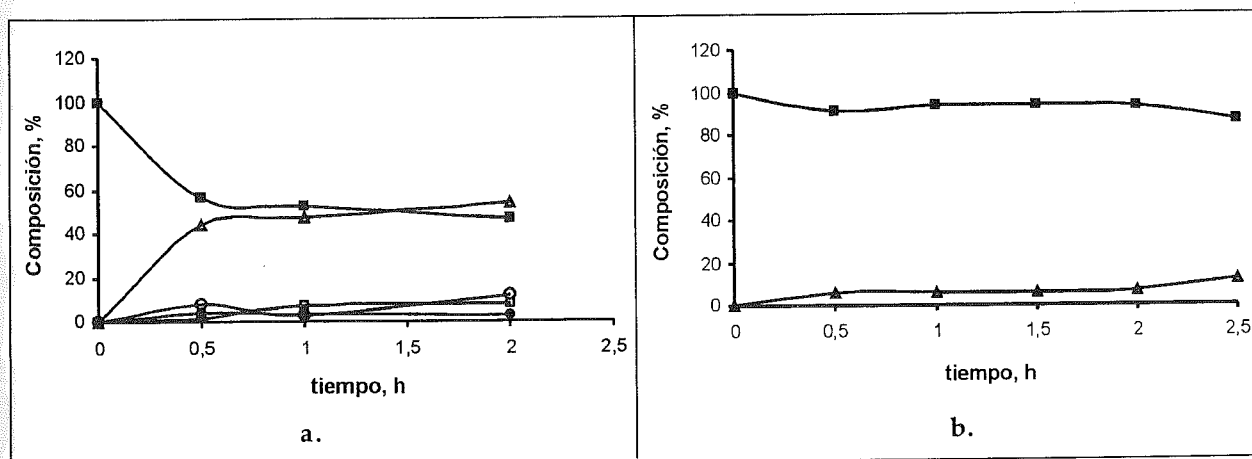


Figura 2a. Conversión del ácido oleico en catalizadores de Ir/Nb₂O₅ LT; 2b Conversión del ácido oleico en catalizadores de Ir/TiO₂ LT; (◊) ácido oleico, (▲) alcohol oleico, (◻) ácido estearico, (◼) alcohol estearílico, (◁) ácido elaidico.

La tabla 2 describe la actividad inicial y actividad por sitio (TOF del inglés turnover frequency) para los catalizadores Ir/TiO₂ e Ir/Nb₂O₅. Considerando que ambos catalizadores presentan similares relaciones H/Ir es interesante observar que la temperatura de reducción no tiene un efecto considerable sobre la transformación del ácido oleico en el catalizador Ir/TiO₂ y que sobre el catalizador Ir/Nb₂O₅ el proceso de reducción conlleva a un aumento de la conversión (figura 3), principalmente explicado por el elevado tamaño de partícula, considerando que el ácido graso es una molécula lineal de gran tamaño [15]. Se puede observar el efecto SMSI en los catalizadores reducidos a alta temperatura, porque a pesar de tener la menor relación H/Ir, los valores de la actividad inicial y TOF son mayores.

Tabla 1. Actividad inicial, TOF calculado al 10 % de conversión de los catalizadores estudiados

Catalizador	Act. Inicial mmol/s gcat.	TOF, s ⁻¹
Ir/TiO ₂ LT	0,04	0,010
Ir/TiO ₂ HT	0,01	0,014
Ir/Nb ₂ O ₅ LT	0,35	0,087
Ir/Nb ₂ O ₅ HT	0,41	0,268

Conclusiones

La temperatura de reducción no influye respecto de la conversión pero si en la selectividad, particularmente en Ir/TiO₂ HT en el que se induce el efecto SMSI, siendo el tipo de sitio hidrogenante el que determina la selectividad obtenida. Reacciones de isomerización *cis-trans* se favorecen en una menor proporción a una mayor acidez. La fracción de alcoholes grasos derivados de la hidrogenación selectiva de ácidos grasos naturales es esencial en la industria de surfactantes, por lo que los resultados de Ir/TiO₂ son promisorios para la obtención de estos compuestos, de igual manera al considerar que por lo general estos compuestos son producidos sobre cromita de cobre, el cual causa severa contaminación ambiental, este catalizador resulta interesante para ser aplicado en el futuro para la industria de oleoquímicos.

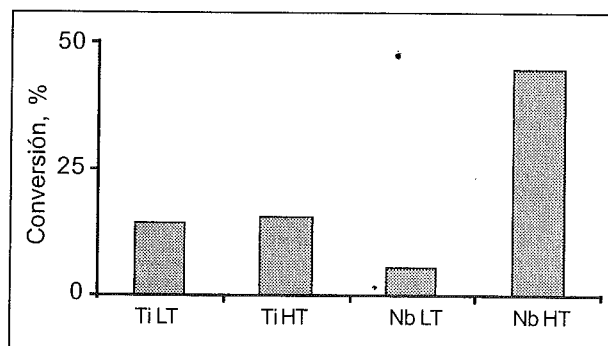


Figura 3. % de conversión a 1 hora de reacción sobre los catalizadores estudiados.

Referencias

- [1] E. Ucciani, in: M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, C. Montassier, G. Pérot (Eds.), *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals*, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 33.
- [2] J. Veldsink, M. Bouma, N. H. Schön, A. Beenackers. Heterogeneous hydrogenation of vegetable oils: a literature review. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 39 (1997) 253.
- [3] S. Stender, J. Dyreberg. The Influence of Trans Fatty Acids on Health, *The Danish Nutritional Council*. 34 (2003) 23.
- [4] B. Fillion, B. Morsi, K. Heier, R. Machado, Kinetics, Gas-Liquid Mass Transfer, and Modeling of the Soybean Oil Hydrogenation Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 697.
- [5] H.B. Patterson, *Hydrogenation of Fats and Oils: Theory and Practice*, 2^{ed} JAOCS Press, Illinois, 1994, pp. 1-28.
- [6] I. Horiuti, M. Polany. Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts. *Trans. Faraday Soc.* 30 (1934) 1164.
- [7] Jang, E. S, Jung, M. Y, Min, D. B. Hydrogenation for Low Trans and High Conjugated Fatty Acids. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 25, (2005) 22.
- [8] M. Naglic, A. Smidovnik. Use of capillary gas chromatography for determining the hydrogenation level of edible oils. *J. Chromatogr. A* 767 (1997) 335.
- [9] S.N. Lee, N.S. Kim, D.S. Lee. Comparative study of extraction techniques for determination of garlic flavor components by gas chromatography-mass spectrometry *Anal. Chim. Acta* 377 (2003) 749.
- [10] A.Y. Stakheev, L.M. Kustov, Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s. *Appl. Catal. A.*, 188 (1999) 3.
- [11] P. Reyes, H. Rojas, G. Pecchi, J.L.G. Fierro. Liquid-phase hydrogenation of citral over Ir-supported catalysts. *Appl. Catal.* 248 (2002) 59.
- [12] P. Reyes, H. Rojas, J.L.G. Fierro. Kinetic study of liquid-phase hydrogenation of citral over Ir/TiO₂ catalysts. *Appl. Catal. A.* 248 (2003) 59.
- [13] P. Reyes, H. Rojas, J.L.G. Fierro. Effect of Fe/Ir ratio on the surface and catalytic properties in citral hydrogenation on Fe-Ir/TiO₂ catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 203 (2003) 203.
- [14] M.A. Vannice. *Kinetics of Catalytic Reactions*, Springer, 2006, p. 157.
- [15] L. Marjolein, N. Alexander, H. Jan, H.B. Johannes, M.A. Vannice. Support effects in hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanofiber supported platinum catalysts: Kinetic modeling. *J. Catal.* 60 (2005) 5682.