

Hidrogenación de Cinamaldehído con el uso de catalizadores de Pt soportado

HUGO ROJAS¹
GLORIA BORDA¹
MARÍA BRIJALDO¹
JOSÉ MARTÍNEZ¹
PATRICIO REYES²

¹ Grupo de Catálisis (GC-UPTC) Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Escuela de Química, Facultad de Ciencias. Avenida Norte - Tunja, Colombia.

² Facultad de Química, Universidad de Concepción, Chile. Concepción, Casilla 160-C, Concepción, Chile.

Resumen

Se estudio la hidrogenación del grupo C=C y C=O del cinamaldehído para la obtención de hidrocinaldehído y alcohol cinamilico respectivamente sobre catalizadores de platino soportados en titania y alúmina y óxidos mixtos ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) los cuales fueron reducidos a alta (HT: 773 K) y baja (LT: 473 K) temperatura. Para catalizador Pt/TiO_2 HT la presencia del efecto SMSI favorece la selectividad hacia el alcohol cinamilico, mientras que el enriquecimiento de la titania sobre alúmina en los sistemas $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ muestran la producción de hidrocinaldehído como consecuencia del aumento en la acidez en el soporte..

Palabras claves: Cinamaldehído, soporte mixto, hidrogenación, aldehído saturado.

Key words: Cinnamaldehyde, mixed support, hydrogenation, aldehyde saturated.

Abstract

The selective hydrogenation of the C=C and C=O cinnamaldehyde group, to obtain hydrocinnamaldehyde and cinnamyl alcohol, respectively, over Pt catalysts supported on the titania and alumina and catalysts with mixed support ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) reduced at high temperature (HT: 773 K) and low temperature (LT: 473 K) was studied. For Pt/TiO_2 (HT) catalysts was evidenced the presence the SMSI effect (Strong Metal Support Interaction), which favors the high selectivity toward cinnamyl alcohol, while that for the catalysts enriched with alumina for $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ systems displayed a change in the selectivity towards hydrocinnamaldehyde as consequence of acidity support.

1. Introducción

Los aldehídos α - β insaturados están involucrados en varios procesos industriales, que van desde la aplicación a polímeros hasta químicos finos. El cinamaldehído, un miembro de aldehídos α - β insaturados y sus productos semihidrogenados como el hidrocinaldehído y el alcohol cinámico son importantes aditivos en la manufactura de medicamentos y perfumes. Recientemente el Hidrocinaldehído, producto de la hidrogenación del enlace C=C del cinamaldehído ha sido reportado por ser un importante intermediario en la preparación de fármacos usados, en el tratamiento de VIH. El alcohol cinámico, otro producto hidrogenado importante, es fuente de cinamates, los cuales son ampliamente usados en la producción de perfumes (1). El factor clave que controla la actividad y la selectividad de la hidrogenación del

cinamaldehído todavía no está claro, aunque se conoce como regla general que el efecto electrónico y el impedimento estérico predominan. A pesar de que un gran número de investigaciones han sido dedicadas al desarrollo de catalizadores para la hidrogenación selectiva del cinamaldehído, la selectividad continúa siendo aun un tópico importante por la necesidad de mejorarla.

La hidrogenación del cinamaldehído es paralela y la reducción consecutiva de diferentes grupos funcionales se presentan en la misma reacción; la hidrogenación del enlace C=C conduce a la formación de hidrocinaldehído, la reducción del grupo C=O produce un alcohol insaturado y la hidrogenación de ambos grupos provoca la formación de alcohol hidrocinalámico (2). La ruta de hidrogenación se presenta detalladamente en la fig.1

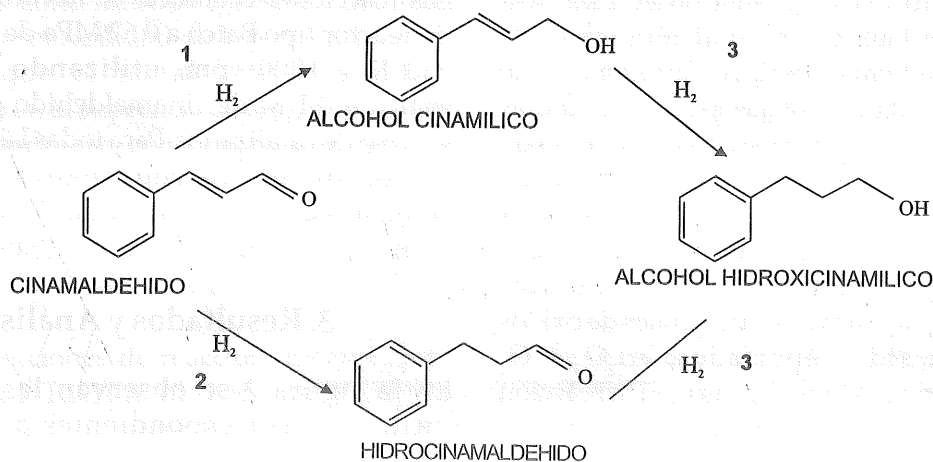


Figura 1. Posibles rutas de hidrogenación del cinamaldehído.

La hidrogenación selectiva del cinamaldehído es un proceso que presenta dificultad, especialmente bajo condiciones de catálisis heterogénea, por la reducción competitiva del grupo carbonilo y olefinico. La selectividad hacia el hidrocinamaldehído y al alcohol cinamílico varía considerablemente con el método de preparación de los catalizadores, el solvente, aditivos, condiciones de proceso empleadas y varias trazas de impurezas en los reactivos (3). Los metales tienen selectividades específicas en la hidrogenación del cinamaldehído; el paladio es selectivo para hidrocinamaldehído y rutenio es moderadamente selectivo para alcohol cinamílico. La selectividad del metal puede estar relacionada en la diferencia en la expansión radial de la banda *d*; el ancho de la banda, la fuerte interacción electrónica repulsiva con el enlace C=C y la baja probabilidad de adsorción del enlace C=C. (4)

El soporte juega un papel importante en la selectividad en la hidrogenación del cinamaldehído. Se ha observado la existencia de interacciones electrónicas entre él y el metal. Hay diversas aplicaciones a nivel industrial de la alumina, esta es usada como soporte de catalizadores en procesos de refinación, como co-catalizador en reacciones químicas que involucran funciones ácidas (reformado e isomerización) (5). La titania posee baja área superficial y baja estabilidad térmica de la anatasa a altas temperaturas, características que se convierten en desventajas, para superar esas deficiencias, la titania ha sido combinada con alumina o sílice tomando la ventaja de la alta estabilidad térmica de la sílice para estabilizar el área superficial y mejorar la estructura de la anatasa (6). Varios estudios sobre las propiedades catalíticas y estructurales de óxidos mixtos han sido reportados; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ presento buenas características para la reacción de hidrosulfuración (7). Sin embargo los estudios aplicados a reacciones de hidrogenación han sido escasos.

En este trabajo se compara el comportamiento catalítico del platino en la hidrogenación del

cinamaldehído, con el uso de soportes de alumina (Al_2O_3), titania (TiO_2) y soportes mixtos ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) a diferentes temperaturas de reducción ($\text{HT}=773\text{ K}$ y $\text{LT}=473\text{ K}$). El objetivo de esta investigación es desarrollar catalizadores selectivos para la producción de hidrocinamaldehído y alcohol cinamílico

2. Experimental

Los catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Pt/TiO_2 fueron preparados por el método de impregnación a 313 K , con una cantidad adecuada de solución acuosa de H_2PtCl_6 para obtener un catalizador al 1% en peso del metal, posteriormente se calcino a 673 K y se redujo en atmósfera de hidrogeno a alta y baja temperatura de reducción. Los catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (Pt/AT) se prepararon por el método de anclaje, en el cual a la titania se le adiciono isopropoxido de aluminio en proporción de 1 mmol/g de titania disuelto en propanol. La mezcla se mantuvo en agitación durante 16 h , bajo atmósfera de N_2 y luego se seco a 473 K . El enriquecimiento con alumina se realizo sucesivamente en la misma proporción, hasta obtener cuatro muestras, las cuales fueron impregnadas con la solución de ácido hexacloroplatinico y reducidas a 473 K y 773 K .

Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en un reactor tipo Batch a 0.62 MPa de hidrogeno, 363 K y 1000 rpm , utilizando 50 mL de solución 0.1 M de cinamaldehído en heptano y 0.05 g de catalizador. Para todas las reacciones los productos fueron analizados en un cromatógrafo de gases (Varían 3800) acoplado a un espectrómetro de masas (Saturno 2000).

3. Resultados y Análisis

En la figura 2 se observan las líneas de difracción correspondientes a las cuatro muestras de la síntesis Pt/AT que comparadas con las tablas ASTM (American Society for Testing of Materials) indican la presencia de las fases tetraédricas correspondientes a anatasa y rutilo en $2\theta = 25.24^\circ$ y 27.42° respectivamente

los resultados concuerdan con los reportados por Montes *et al* para TiO_2 (P-25) (8). La mayor proporción en el pico anatasa comparada con rutilo, se debe a que en el tratamiento de calcinación a 673 K se favorece la formación de los cristales de anatasa. Esta señal presenta una leve disminución a medida que aumenta el enriquecimiento con alumina. Una leve señal en $2\theta = 57^\circ$ corresponde a la Al_2O_3 (γ) indicando la presencia de un soporte amorfo.

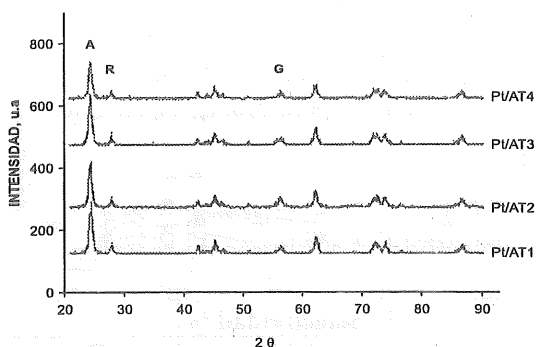


Figura 2. DRX Difractogramas de los sistemas de los sistemas catalíticos Pt/AT1, Pt/AT2, Pt/AT3, Pt/AT4.

Para los cuatro catalizadores no se evidencia la presencia del metal teniendo en cuenta que el contenido de platino es de 1% en peso del catalizador, concentración que se encuentra en el límite de sensibilidad de la técnica, además, muestra que el metal activo está bien distribuido en la superficie de los soportes. Con este resultado se comprueba que tanto el método de impregnación como de anclaje permiten que los átomos de los metales nobles se encuentren muy difundidos sobre el soporte logrando mayor fase activa.

En las condiciones de reacción, los productos observados fueron hidrocinnamaldehído, alcohol cinámico, algunas trazas de alcohol hidrocinnámico. La evolución del nivel de conversión con el tiempo de reacción durante la hidrogenación del cinamaldehído a 363K y 0,62 MPa, para los sistemas HT se muestra en

la fig.3. En todos los catalizadores la velocidad aumenta progresivamente a medida que transcurre el tiempo de reacción. Se observa que el mayor nivel de conversión lo presenta el catalizador Pt/ TiO_2 , con un 17.5% a las 7 horas de reacción, seguido de los sistemas de soporte mixto Pt/AT, en el siguiente orden; Pt/AT1 > Pt/AT2 > Pt/AT3 > Pt/AT4, a medida que aumenta el enriquecimiento con alumina la conversión disminuye considerablemente.

El catalizador Pt/ Al_2O_3 presenta un nivel de conversión (5%) bajo en comparación con el sistema Pt/ TiO_2 , (17.5%) esto se explica en función de la acidez originada en el catalizador, pues la alumina retiene fuertemente iones cloruro (Cl^-) provenientes del H_2PtCl_6 los cuales no son eliminados completamente en las etapas de calcinación y reducción, lo que afecta significativamente la actividad. Los resultados de conversión para estos sistemas siempre fueron superiores para los que fueron reducidos a alta temperatura que para los que redujeron a baja temperatura (9).

La tabla 1 resume el nivel de conversión y selectividad a siete horas de reacción así como la actividad inicial en la hidrogenación del cinamaldehído expresada en $\mu\text{mol/s.gcat}$ al 3% de conversión. En los catalizadores a los que se les adicionó un segundo compuesto (alumina) al soporte de titania y que fueron reducidos a baja temperatura, la conversión siempre fue mayor, como consecuencia del aumento de la cantidad de alumina que va a retener mayor cantidad de iones Cl^- hacen que probablemente aumente la acidez y por consiguiente la actividad sea menor. En cuanto a actividad inicial de los sistemas de Pt/ TiO_2 y Pt/ Al_2O_3 reducidos a 773 K; es mayor para el catalizador de titania debido a que durante el proceso de reducción se crean sitios muchos más activos en la interfase metal soporte (Pt-TiOx). Por el contrario cuando sitios en la interfase Pt-AlOx son requeridos no son desarrollados como sucede en el sistema en la titania debido a que el soporte interactúa muy poco con el metal (10).

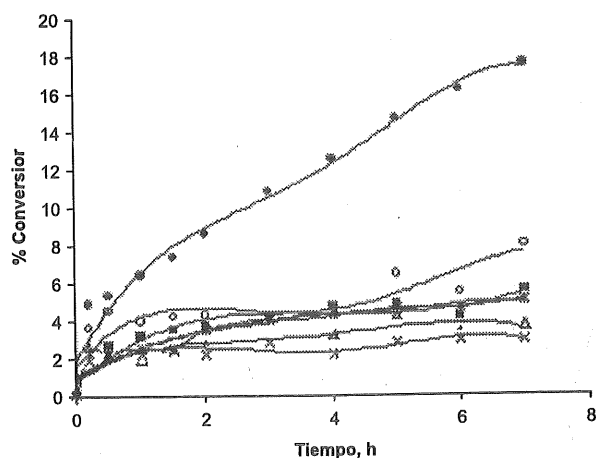


Figura 3. Nivel de conversión vs. Tiempo en la hidrogenación del cinamaldehído a 363 K y 0.062 MPa con catalizadores de platino soportados. Sistemas reducidos a alta temperatura, (.) Pt/TiO₂, (o) Pt/AT1, (■) Pt/AT2, (,) Pt/AT3, (Δ)Pt/AT4, (x)Pt/Al₂O₃.

Tabla 1. Actividad inicial al 3%, Conversión y Selectividad a 7 horas de reacción.

Catalizador	Conversión %	Actividad inicial (μmol/s.gcat)	Selectividad %		
			Alcohol cinámico	Hidro-cinamaldehído	Otros
Pt/A (HT)	5,0	0,1	32,22	53,97	13,81
Pt/A (LT)	4,2	0,4	26,49	55,75	17,76
Pt/T (HT)	17,5	2,5	77,16	13,14	10,71
Pt/T (LT)	7,28	3,0	64,32	23,67	12,01
Pt/AT 1 (HT)	6,2	1,2	43,86	27,82	28,32
Pt/AT 1 (LT)	7,9	4,2	25,82	41,83	32,35
Pt/AT 2 (HT)	4,8	0,5	32,54	38,53	28,03
Pt/AT 2 (LT)	5,6	6,3	21,17	46,78	31,05
Pt/AT 3 (HT)	3,6	0,3	26,73	43,98	29,29
Pt/AT 3 (LT)	4,4	4,2	24,17	46,40	25,43
Pt/AT 4 (HT)	2,9	0,2	27,01	48,29	22,01
Pt/AT 4 (LT)	3,98	3,1	15,94	49,80	34,26

En la figura 4. Se observan los resultados de selectividad hacia el alcohol cinámico de los catalizadores reducidos a alta temperatura, el mayor nivel lo presenta el sistema Pt/TiO₂ con un 77,16%, mientras que el catalizador Pt/Al₂O₃ alcanza un 32%. De acuerdo con estos resultados obtenidos la alta selectividad de Pt/TiO₂ hacia el alcohol cinámico, puede atribuirse a la decoración del cristal metálico por especies de soporte parcialmente reducido,

del tipo TiO_x, estas especies tienen alguna movilidad y pueden migrar desde la interfase metal-soporte, produciendo un cubrimiento parcial de la partícula metálica que van a polarizar el enlace C=O del cinamaldehído demostrando la presencia del efecto SMSI (Interacción Fuerte Metal Soporte) (10). De otro lado cuando estos sistemas fueron reducidos a baja temperatura la producción del alcohol insaturado disminuye como consecuencia de

la reducción del efecto SMSI en el caso de Pt/TiO₂ y ausencia en Pt/Al₂O₃, que hace que se presente mayor cantidad de otros productos. En los catalizadores con soporte mixto (Pt/AT), poseen menor afinidad por la adsorción del enlace C=O para la producción de alcohol cinámico, por lo que no presentaron elevada selectividad hacia este; la reacción sigue otra ruta, que va a favorecer la hidrogenación del enlace C=C alcanzando elevadas concentraciones de hidrocinaldehído.

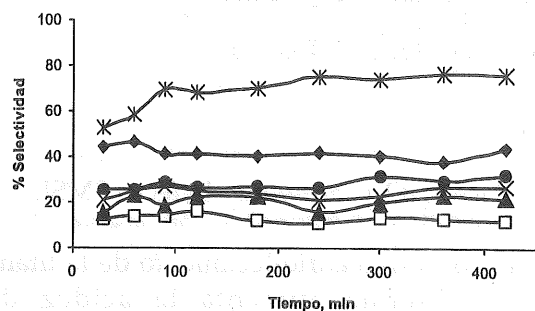


Figura 4. Selectividad hacia el alcohol cinámico en sistemas HT (.) Pt/TiO₂, (◆) Pt/AT1, (●) Pt/Al₂O₃, (x) Pt/AT2, (▼) Pt/AT3, (□) Pt/AT4

En cuanto a la selectividad hacia el hidrocinaldehído, en la figura 4, los sistemas Pt/AT (LT) especialmente en la muestra cuatro, se observa, un alto nivel del 49.8%, es de interés teniendo en cuenta la posibilidad que tiene el cinamaldehído de ser hidrogenado en varios compuestos. Esta selectividad es atribuida a los sitios que tienen oxígeno sobre la titania, los cuales son removidos por aumento de la acidez de la superficie cuando la titania es enriquecida con alumina. Esto es confirmado por Muller *et al.* (11) quien reporto que la formación de hidrocinaldehído puede aumentar significativamente removiendo los grupos oxigenados presentes en la superficie del soporte. Wunderlich *et al.* (12), sugiere que las vacancias de los cationes de Ti⁴⁺ de la titania pueden ser sustituidos por Al³⁺ durante el

método de preparación para la formación del sistema Al₂TiO₅. Además debido a las diferentes cargas de los cationes de Ti y Al, esta sustitución requiere que los sitios cationicos cercanos puedan permanecer parcialmente vacíos. Afirma que cada tres vacancias de los cationes de Ti son sustituidos por aluminio, un sitio puede permanecer vacío. El incremento de vacancias ayuda a la difusión de iones pequeños de aluminio hacia la superficie durante el tratamiento térmico.

La diferencia en la selectividad hacia el alcohol cinámico y el hidrocinaldehído puede ser atribuida a varios factores: a la existencia de alguna interacción metal - soporte entre los cristales de metal y la superficie de la alumina-titania, interacción electrónica que a su vez modifica las propiedades catalíticas. Gallezot *et al* (13) considera que los modos de adsorción del cinamaldehído sobre pequeñas partículas de metal y una superficie metálica plana no puede ser relevante como modelo basado sobre los resultados obtenidos con soporte de carbón; sobre partículas pequeñas los enlaces C=C y C=O pueden aproximarse a la superficie, mientras que en una superficie plana la adsorción del enlace C=O se ve favorecida. Esto sugiere que sobre partículas pequeñas tanto el hidrocinaldehído como el alcohol cinámico pueden ser formados, mientras que con partículas grandes de metal, el alcohol cinámico puede tener preferencia. El soporte podría afectar el tamaño de partícula y esto concuerda con los resultados obtenidos, pues es de esperarse que los sistemas Pt/TiO₂ tenga mayor tamaño de partícula teniendo en cuenta la baja área superficial de la titania, de ahí que se haya observado una elevada producción de alcohol cinámico mientras que en los sistemas de soporte mixto (Pt/AT) formaron tanto el alcohol insaturado como el hidrocinaldehído se espera que por aumento de área superficial del soporte por adición de alumina haya una mejor dispersión de las partículas metálicas.

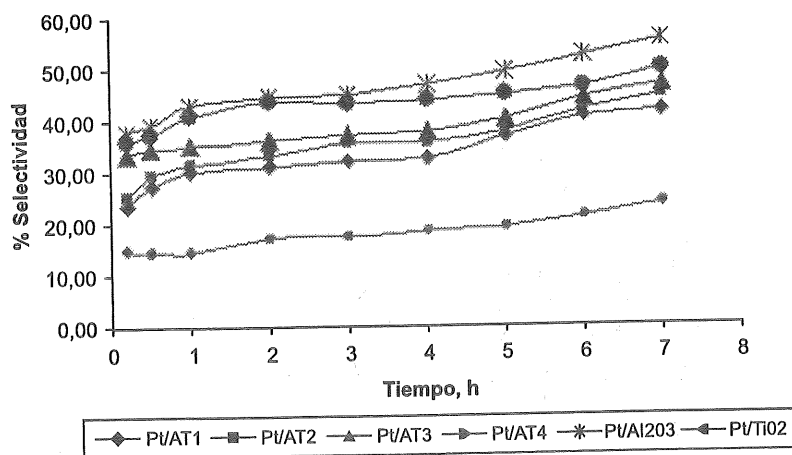


Figura 5. Selectividad hacia el hidrocinaldehído vs. Tiempo. Sistemas reducidos a baja temperatura.

4. Conclusiones

1. Las condiciones de temperatura de reducción, el tipo y el contenido de soporte y el método de preparación tienen un efecto esencial en la actividad y selectividad del catalizador en la hidrogenación del cinamaldehído.
2. El catalizador Pt/TiO₂ presenta alta selectividad hacia el alcohol cinámico ya que reduce preferencialmente el doble

enlace C=O y presenta el efecto SMSI.

3. El progresivo enriquecimiento de la titania con alumina aumenta la acidez del catalizador generando una elevada selectividad hacia el hidrocinaldehído.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen las facilidades económicas otorgadas por DIN-UPTC-Colombia a través del proyecto DIN 01908765.

Referencias

1. A. Muller, J. Bowers, WO Patent Appl. No. WO 99/08989 (1999), First Chemical Corporation.
2. G. Li, T. Li, Y. Xu, S. Wong, X. Guo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 1203.
3. C. Narasimhan, V. Deshpande, K. Ramnarayan, *J. Chem.Soc., Chem. Commun.* (1988), 99.
4. Reyes, P.; Rojas, H.; Pecchi, G.; Fierro, J.L.G. (2002). *Appl. Catal.*, 248, 59
5. Reyes P.; Rojas H.; Fierro J.L.G. *Appl. Catal. A.* (2003). 248 (1-2) pp 59.
6. Rojas H, Borda G. Martínez J.J, Valencia J.S, Reyes P, Fierro J.L.G. *Catal. Today* 133-135 (2008) 699.
7. Rojas H, Borda G. Martínez J.J, Valencia Jesús S. Reyes P. J.L.G. Fierro. 2007. *Rev. Colomb. Quím.* (2007) 36, 183.
8. F. Montes P. Getton, W. Bemmon *Journal of sol-gel Revision Science and Technology.* 8; (1997) 131.
9. Rojas H, Borda G. Martínez J.J, Valencia J.S, Reyes P. J. *Mol. Catal. A.* 286 (2008) 70.
10. Reyes P.; Rojas. J. *Chil. Chem.* 2007. 52 (2) pp 57.
11. M. Muller, G. Harvey, R. Prins, *Micropor. Mesopor. Mater.* 34 (2000) 281
12. W. Underlet et al. / *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 313.
13. P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 40 (1998) 81.