

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA Y  
ELECTROCATALÍTICA DE SUBSTRATOS ORGÁNICOS CON  
INSATURACIONES C=C Y C=O**

**ANDRÉS SEBASTIÁN SALINAS TRUJILLO**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
POPAYÁN  
2009**

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA Y  
ELECTROCATALÍTICA DE SUBSTRATOS ORGÁNICOS CON  
INSATURACIONES C=C Y C=O**

**ANDRÉS SEBASTIÁN SALINAS TRUJILLO**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de  
Químico**

**Director:**

**Alfonso Enrique Ramírez Sanabria, Ph.D.  
Grupo de Investigación en Catálisis  
Departamento de Química  
Universidad del Cauca**

**Asesor:**

**Germán Cuervo Ochoa, M.Sc.  
Grupo de Investigación en Procesos Electroquímicos  
Departamento de Química  
Universidad del Cauca**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
POPAYÁN  
2009**

## NOTA DE ACEPTACIÓN.

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Director \_\_\_\_\_  
**Ph. D. Alfonso Enrique Ramírez**

Jurado \_\_\_\_\_  
**M. Sc. Sonia Ximena Delgado**

Jurado \_\_\_\_\_  
**M. Sc. Fernando José Hernández Blanco**

Fecha de sustentación: Popayán Ciudad Universitaria, Septiembre 7 de 2009

## Tabla de contenido

	Pág
<b>Introducción</b>	12
<b>Capitulo 1. Generalidades</b>	
<b>1. Resumen</b>	14
<b>2. Planteamiento del problema</b>	15
<b>3. Justificación</b>	16
<b>4. Objetivos</b>	17
4.1. Objetivo general	17
4.2. Objetivos específicos	18
<b>Capitulo 2. Hidrogenación catalítica de ciclohexeno y oleato de metilo</b>	
<b>1. Introducción</b>	20
1.1 Hidrogenación en fase heterogénea	20
1.2 Hidrogenación en fase homogénea	22
<b>2. Hidrogenación catalítica de ciclohexeno</b>	23
2.1 Hidrogenación de ciclohexeno en fase heterogénea	24
2.2 Hidrogenación de ciclohexeno en fase homogénea	26
<b>3. Hidrogenación catalítica de oleato de metilo</b>	29
3.1 Hidrogenación en fase heterogénea de oleato de metilo	30
3.2 Hidrogenación en fase homogénea de oleato de metilo	32
<b>4. Sección experimental</b>	33
4.1 Selección de los catalizadores	33
4.1.1 Catalizadores para hidrogenación en fase homogénea	33
4.1.2 Catalizadores para hidrogenación en fase heterogénea	34
4.2 Caracterización de los catalizadores	37
4.2.1 Espectrofotometría de Absorción Atómica	37
4.2.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-TF)	39
4.2.3 Análisis de Área Superficial (S)	40
4.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	41

4.2.5 Difracción de rayos X (DRX)	42
4.3 Tests catalíticos	42
4.3.1 Seguimiento de la reacción de hidrogenación	44
<b>5. Resultados y Análisis</b>	<b>45</b>
5.1 Caracterización de los catalizadores heterogéneos	45
5.1.1 Contenido de Niquel	45
5.1.2 Espectroscopía Infrarroja	46
5.1.3 Área Superficial	49
5.1.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	50
5.1.5 Difracción de Rayos X	51
5.2 Hidrogenación de ciclohexeno	53
5.2.1 Reacciones en ausencia de catalizador	53
5.2.2 Hidrogenación de ciclohexeno en fase homogénea	54
5.2.3 Reacción de hidrogenación de ciclohexeno en fase heterogénea	59
5.3 Reacciones de hidrogenación de oleato de metilo	63
5.3.1 Reacciones en fase homogénea	63
5.3.2 Reacciones en fase heterogénea	63
5.4. Estudio de la estabilidad del catalizador	70
<b>6. Conclusiones</b>	<b>71</b>
<b>Referencias Bibliográficas</b>	<b>72</b>
<b>Capitulo 3. Hidrogenación electrocatalítica de ciclohexeno y oleato de metilo</b>	
<b>1. Fundamentos de la hidrogenación electrocatalítica</b>	<b>78</b>
<b>2. Mecanismo</b>	<b>78</b>
<b>3. Materiales electrocatalíticos</b>	<b>80</b>
<b>4. Metodología</b>	<b>81</b>
4.1 Obtención de los electrocatalizadores	81
4.1.1 Acondicionamiento del material catódico	81
4.1.2 Conformación de los electrodos	82

4.1.3 Caracterización de los electrocatalizadores	82
4.2 Hidrogenación Electroquímica	83
4.2.1 Determinación del potencial de trabajo	83
4.2.2 Test electrocatalítico	83
4.2.3 Análisis de los productos de reacción	84
<b>5. Discusión de resultados</b>	<b>85</b>
5.1 Caracterización de los electrocatalizadores	85
5.2 Determinación del potencial de reacción	87
5.3 Reacción de hidrogenación electrocatalítica	89
5.3.1 Ensayos preliminares	89
5.3.2 Hidrogenación Electrocatalítica de Ciclohexeno	90
5.3.3 Hidrogenación Electrocatalítica de Oleato de Metilo	92
5.4 Estabilidad de los recubrimientos	94
<b>6. Conclusiones</b>	<b>95</b>
<b>Referencias Bibliográficas</b>	<b>96</b>
<b>Capitulo 4. Conclusiones generales</b>	<b>99</b>

### Lista de tablas

<b>Tabla 2.1.</b> Principales sistemas catalíticos reportados para la hidrogenación en fase heterogénea de ciclohexeno	25
<b>Tabla 2.2.</b> Principales sistemas catalíticos reportados para la hidrogenación en fase homogénea de ciclohexeno	28
<b>Tabla 2.3.</b> Principales sistemas catalíticos reportados para la hidrogenación en fase heterogénea de esteres grasos insaturados	31
<b>Tabla 2.4.</b> Complejos organometálicos empleados en las reacciones de hidrogenación de ciclohexeno y oleato de metilo en fase homogénea	34
<b>Tabla 2.5.</b> Sistemas a base de Ni soportados en óxidos de estaño	

preparados	37
<b>Tabla 2.6.</b> Condiciones de trabajo para el análisis por cromatografía de gases de la reacción de hidrogenación	44
<b>Tabla 2.7.</b> Análisis del contenido de Níquel en los catalizadores heterogéneos	45
<b>Tabla 2.8.</b> Áreas superficiales de los soportes y sistemas catalíticos	49
<b>Tabla 2.9.</b> Contenido de Ni al inicio y final de cada reacción de hidrogenación	71
<b>Tabla 3.1.</b> Condiciones de trabajo para el análisis por cromatografía de gases de la reacción de hidrogenación	85

### Lista de Figuras

<b>Figura 2.1.</b> Mecanismo de la hidrogenación catalítica en fase heterogénea	21
<b>Figura 2.2.</b> Mecanismo de la hidrogenación catalítica en fase homogénea	23
<b>Figura 2.3.</b> Posibles productos generados en la hidrogenación de ciclohexeno	24
<b>Figura 2.4.</b> Posibles productos de la hidrogenación del oleato de metilo	29
<b>Figura 2.5.</b> Mecanismo de la reducción del grupo carbonilo	30
<b>Figura 2.6.</b> Esquema general de la preparación de óxidos de estaño (II) y (IV)	35
<b>Figura 2.7.</b> Proceso de incorporación de níquel en los óxidos de estaño	36
<b>Figura 2.8.</b> Curva de calibración para la determinación de níquel por absorción atómica	38
<b>Figura 2.9.</b> Espectrofotómetro infrarrojo empleado en los análisis	39
<b>Figura 2.10.</b> Instrumento empleado para determinar el área superficial	40
<b>Figura 2.11.</b> Reactor empleado para la reacción de hidrogenación	39
<b>Figura 2.12.</b> Espectro Infrarrojo de los óxidos de estaño (II) y (IV) empleados como soportes	46
<b>Figura 2.13.</b> (a) Estructura cristalina tipo rutilo; (b) estructura tipo PbO	47

<b>Figura 2.14.</b> Espectro infrarrojo del sistema Ni/SnO	48
<b>Figura 2.15.</b> Espectro infrarrojo del sistema Ni/SnO <sub>2</sub>	48
<b>Figura 2.16.</b> Micrografías obtenidas para, (a) C1, Ni <sub>2.3</sub> /SnO <sub>2</sub> , (b) C2, Ni <sub>3.5</sub> /SnO <sub>2</sub>	50
<b>Figura 2.17.</b> Micrografías obtenidas para, (a) Ni <sub>2.0</sub> /SnO, (b) Ni <sub>6.8</sub> /SnO	51
<b>Figura 2.18.</b> Difractogramas obtenidos para los sistemas a)Ni <sub>2.3</sub> /SnO <sub>2</sub> . b)Ni <sub>3.5</sub> /SnO <sub>2</sub>	52
<b>Figura 2.19.</b> Difractogramas obtenidos para los sistemas a)Ni <sub>2.0</sub> /SnO. b)Ni <sub>6.8</sub> /SnO	53
<b>Figura 2.20.</b> Complejos de rutenio empleados como catalizadores	54
<b>Figura 2.21.</b> Conversión para ciclohexeno con los complejos de Rutenio	55
<b>Figura 2.22.</b> Conversión para ciclohexeno con los complejos de Rutenio entre 0 y 10% de conversión	55
<b>Figura 2.23.</b> Complejos de Paladio empleados como catalizadores	57
<b>Figura 2.24.</b> Conversión de ciclohexeno para los complejos de Paladio	57
<b>Figura 2.25.</b> Reacción de hidrogenación de ciclohexeno a 10 horas con el catalizador	59
<b>Figura 2.26.</b> Hidrogenación de ciclohexeno con sistemas Ni/SnO <sub>2</sub>	60
<b>Figura 2.27.</b> Hidrogenación de ciclohexeno con sistemas Ni/SnO	61
<b>Figura 2.28.</b> Hidrogenación de ciclohexeno con Ni <sub>6.8</sub> /SnO bajo diferentes condiciones de reacción	62
<b>Figura 2.29.</b> Reacción de hidrogenación de oleato de metilo con catalizadores de Rutenio	63
<b>Figura 2.30.</b> Reacción de hidrogenación de oleato de metilo con catalizadores de Paladio	65
<b>Figura 2.31.</b> Hidrogenación de oleato de metilo a 12 horas con catalizador Pd1	66
<b>Figura 2.32.</b> Reacción de hidrogenación de oleato de metilo con sistemas Ni/SnO <sub>2</sub>	67



<b>Figura 2.33.</b> Hidrogenación de oleato de metilo con sistemas Ni/SnO condiciones de reacción	68
<b>Figura 2.34.</b> Reacción de hidrogenación de oleato de metilo bajo diversas	69
<b>Figura 3.1.</b> a) Montaje de la celda; b) Potenciostato/galvanostato (ECH Instruments)	84
<b>Figura 3.2.</b> a) Ni <sub>3.5</sub> /SnO <sub>2</sub> soportado en electrodo de Titanio; b) Ni <sub>3.5</sub> /SnO <sub>2</sub> en polvo	86
<b>Figura 3.3.</b> Voltamograma cíclico en ausencia de electrolito soporte	87
<b>Figura 3.4.</b> Voltamograma cíclico para el sistema Ni <sub>3.5</sub> /SnO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M	88
<b>Figura 3.5.</b> Voltamograma cíclico para el sistema Ni <sub>6.8</sub> /SnO en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M	89
<b>Figura 3.6.</b> Hidrogenación electrocatalítica de ciclohexeno con sistemas Ni/SnO <sub>2</sub>	90
<b>Figura 3.7.</b> Hidrogenación electrocatalítica de ciclohexeno con sistemas Ni/SnO	91
<b>Figura 3.8.</b> Hidrogenación electrocatalítica de oleato de metilo con sistemas Ni/SnO <sub>2</sub>	92
<b>Figura 3.9.</b> Hidrogenación electrocatalítica de oleato de metilo con sistemas Ni/SnO	93
<b>Figura 3.10.</b> a) Difractograma del sistema Ni <sub>3.5</sub> /SnO <sub>2</sub> antes de reacción. b) Difractograma del sistema Ni <sub>3.5</sub> /SnO <sub>2</sub> después de reacción	95

## Introducción

En el contexto actual de la *Química Sostenible*, la utilización de tecnologías limpias para la obtención de compuestos orgánicos de interés permite evitar la generación de residuos, el empleo de disolventes orgánicos peligrosos, el uso de condiciones de reacción que requieren grandes consumos de energía como el trabajar a altas temperaturas y bajo presiones elevadas y en muchos casos la utilización de catalizadores tóxicos y/o que una vez concluida la reacción es necesario someterlos a diversos tratamientos para evitar la contaminación que producen al ser desechados.

En este marco, el Grupo de Catálisis realiza propuestas de investigación que aporten al concepto de *Química Sostenible* y el actual trabajo surge de la convergencia de dos metodologías que contribuyen a ello. Una, la catálisis, que involucra la preparación, caracterización y aplicación de catalizadores a procesos de tipo industrial, como la oleoquímica, y la segunda, los procesos electrocatalíticos. Se ha planteado, estudiar el proceso de hidrogenación de dos diferentes sustratos por vía catalítica y electrocatalítica y poder así examinar *pros* y *contras* de cada una de ellas.

De manera, que en este proyecto es objeto de estudio la comparación de la reacción de hidrogenación de los sustratos oleato de metilo y ciclohexeno, llevada a cabo por la vía catalítica, homogénea y heterogénea, y por la vía electrocatalítica. El documento ha sido realizado en forma de capítulos.

En el 1<sup>er</sup> capítulo, se abordan las generalidades del trabajo, el por qué del interés en abordar el tema y los objetivos que se plantearon al inicio. Seguidamente, en el capítulo 2, se presenta lo referente a la hidrogenación catalítica, detallando los principales referentes bibliográficos que muestran en parte la originalidad del trabajo, la metodología seguida para encontrar los resultados del estudio y unas primeras conclusiones y en el capítulo 3, se trata lo referente a la hidrogenación electrocatalítica. Finalmente, se realiza una comparación de las metodologías estudiadas a forma de conclusión general.

# **Capitulo 1.**

# **Generalidades**

## 1. Resumen

Desde el punto de vista sintético, la hidrogenación catalítica (HC) representa una reacción muy importante en química orgánica y ha sido estudiada ampliamente tanto en fase gaseosa como fase líquida. El proceso puede ser llevado a cabo a diferentes condiciones de temperatura desde 25 hasta 400 °C y a presiones de hidrógeno de 1 a 350 atm, sobre catalizadores heterogéneos u homogéneos que incluyen la presencia de metales nobles y/o de transición, soportados o no, y metales tipo Raney. De igual manera la hidrogenación electrocatalítica (HEC) es una vía alternativa para hidrogenar moléculas orgánicas, pero a diferencia de la hidrogenación catalítica opera bajo condiciones más suaves, temperatura moderada (<100°C) y a presión atmosférica, evitando así productos indeseables generados en condiciones más severas.

Con el fin de comparar la eficiencia de los métodos de hidrogenación antes mencionados, se estudió dicha reacción sobre dos sustratos, oleato de metilo y ciclohexeno, los cuales presentan diferente reactividad y diferentes tipos de insaturaciones, en el primer caso el compuesto presente insaturaciones olefínicas, tipo C=C y carbonílicas, C=O; mientras que en el segundo solo se tiene una insaturación del tipo C=C.

Para cumplir con los objetivos propuestos la metodología incluyó en una primera instancia pruebas catalíticas de la reacción de interés con sistemas homogéneos a base de Pd y Ru. La siguiente etapa comprendió la preparación de catalizadores heterogéneos a base de Ni soportado sobre SnO<sub>2</sub> y SnO, al igual que su caracterización por las técnicas de Espectroscopía Infrarroja, Microscopía Electrónica de Transmisión, Área Superficial y Absorción Atómica de Llama. Y, finalmente, los catalizadores heterogéneos fueron estudiados bajo las condiciones de reacción por vía electrocatalítica.

## 2. Planteamiento del problema

La hidrogenación de compuestos orgánicos es un tipo de reacción RedOx cuyo resultado final es la adición de hidrógeno a un enlace múltiple. Para que sea posible la hidrogenación se deben cumplir tres requisitos, i) una fuente de hidrógeno, que en la mayoría de los casos corresponde a hidrógeno gaseoso; ii) temperatura que puede oscilar entre 25 a 400 °C; y iii) un catalizador, quien es el que permite la adición del hidrógeno al enlace insaturado.

Puesto que esta reacción es un proceso que ocupa un sitio de gran interés e importancia dentro del sector industrial, ya que permite obtener productos o materias primas de mayor valor agregado, es un reto de los químicos la búsqueda de metodologías eficientes que operen bajo el concepto de “*economía atómica*”: condiciones suaves de reacción, menor costo energético y cero desecho al ambiente. Entre ellas, sobresalen el empleo de catalizadores activos y selectivos y utilización de la electroquímica.

Tradicionalmente se han empleado como catalizadores de la reacción de hidrogenación metales nobles como el Pt, el Pd y el Ru o complejos organometálicos de estos, los cuales son los más activos a condiciones de temperatura y presión de hidrógeno moderadas, sin embargo debido a factores como su elevado costo y dificultad de separar al final de la reacción, se han desarrollado catalizadores heterogéneos a base de metales no preciosos como el Ni (como el catalizador de Raney-Níquel) como alternativa económica, pero estos son activos solamente bajo condiciones de reacción más fuertes que aquellas a las que son activos los catalizadores a base de metales nobles y conllevan a una baja selectividad, debido a que las condiciones favorecen reacciones colaterales generando subproductos indeseables. Dadas estas dificultades resulta pertinente explorar rutas alternativas, como la hidrogenación electrocatalítica, la cual ha mostrado buenos rendimientos y selectividades comparables o superiores a los de

los métodos clásicos, con la bondad que catalizadores económicos como el Ni, Cu, Fe, C, presentan gran actividad bajo condiciones de reacción mas suaves a las de las rutas convencionales. Esto es posible, gracias a que el hidrógeno activo es generado *in situ* en la superficie de un electrocatalizador por la acción del potencial o corriente de electrolisis, simultáneamente el sustrato insaturado se adsorbe al electrocatalizador para ser hidrogenado de manera similar a la ruta convencional.

Es por eso que este trabajo se centró en comparar la eficacia de cada una de las hidrogenaciones, catalítica y electrocatalítica, con dos sustratos de reactividad diferente, oleato de metilo y ciclohexeno; con sistemas catalíticos homogéneos, heterogéneos a base Ni y electrocatalizadores a base de Ti.

### 3. Justificación

La hidrogenación de olefinas, y en general de compuestos orgánicos insaturados permite llevar a cabo transformaciones de materias primas con el fin de obtener productos y/o subproductos de alto valor agregado. Aunque se trata de una reacción exotérmica, existe una gran barrera energética que no sería posible vencer sin la presencia de un catalizador, se convierte entonces este, en el principal factor de esta reacción.

En este sentido los catalizadores hidrogenantes más importantes están constituidos por metales de la serie de transición, entre ellos el Rutenio, el Rodio, el Platino, Paladio, que son escasos y costosos. Como alternativa, han surgido de manera importante sistemas catalíticos a base de Níquel, Cobre, Cobalto y Hierro, pero su actividad está limitada a condiciones de temperatura y presión más fuertes que las empleadas en el caso de catalizadores a base de metales nobles. Esto conlleva a la generación de costos operacionales elevados, riesgos inherentes por

el uso indiscriminado de hidrógeno y la generación de productos indeseables promovidos por reacciones colaterales que surgen a partir de condiciones fuertes.

Es por eso que el mundo actual exige procesos químicos sostenibles tanto en lo económico como medioambientalmente, lo cual se puede conseguir con la búsqueda de catalizadores activos bajo condiciones de reacción que promuevan la racionalización de los recursos energéticos. Bajo este punto de vista, en los últimos años se ha incrementado el interés por el estudio de la reacción de hidrogenación por vía electrocatalítica, la cual centra su éxito en que se consiguen rendimientos comparables a los obtenidos por métodos químicos, con selectividades mas altas, bajo condiciones de reacción moderados, presión y temperatura ambiente y quizá lo mas importante, que metales hidrogenantes económicos como el níquel, hierro y cobre han presentado buena actividad, bajo condiciones que por métodos químicos seria difícil alcanzar. Últimamente se ha dirigido especial atención al Sn por sus propiedades como ácido de Lewis que permite capturar los grupos carbonilo y así forzar a que la hidrogenación se presente en este y no en las insaturaciones entre 2 carbonos, por lo que se han obtenido resultados sobresalientes en obtención de alcoholes grasos insaturados. El presente trabajo reporta por primera vez un estudio comparativo entre los óxidos de estaño (II) y (IV) empleados como soporte para níquel en la aplicación catalítica y electrocatalítica en la hidrogenación de ciclohexeno y oleato de metilo.

## 4. Objetivos

### 4.1. Objetivo general

Comparar la eficiencia de la hidrogenación electrocatalítica frente a la hidrogenación catalítica en compuestos orgánicos con insaturaciones tipo  $-C=C-$  y  $-C=O$ .

## 4.2. Objetivos específicos

- a. Aplicar técnicas desarrolladas en el Grupo Catálisis para la preparación de catalizadores heterogéneos tipo Ni/SnO<sub>2</sub> y Ni/SnO.
- b. Caracterizar materiales catalíticos empleando las técnicas, Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), Área Superficial, Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), Difracción de Rayos X (DRX) y Espectrofotometría de Absorción Atómica de Llama (EAA).
- c. Evaluar el comportamiento de los sistemas Ni soportados en SnO y SnO<sub>2</sub> en la reacción de hidrogenación catalítica de ciclohexeno y oleato de metilo.
- d. Evaluar el comportamiento de sistemas homogéneos a base de Pd y Ru en la reacción de hidrogenación catalítica de ciclohexeno y oleato de metilo.
- e. Mediante la técnica Voltamperometría Cíclica establecer parámetros electroquímicos para llevar a cabo la reacción de hidrogenación electrocatalítica de ciclohexeno y oleato de metilo.
- f. Evaluar el comportamiento de sistemas homogéneos, a base de Pd y Ru, heterogéneos, Ni soportado en SnO y SnO<sub>2</sub>, en la reacción de hidrogenación electrocatalítica de ciclohexeno y oleato de metilo.
- g. Establecer ventajas y desventajas de los métodos de hidrogenación catalítica y electrocatalítica, con el fin de obtener condiciones de reacción más suaves para la hidrogenación de ciclohexeno y oleato de metilo.



**Capitulo 2.  
Hidrogenación  
catalítica de  
ciclohexeno y oleato  
de metilo**

## 1. Introducción

Desde un punto de vista general la hidrogenación de compuestos orgánicos insaturados es un método para convertir un enlace múltiple en otro con mayor grado de saturación, tras la adición de hidrógeno ( $H_2$ ) [1], tal como se muestra en la ecuación (1). De esta manera se puede convertir por ejemplo un alqueno en un alcano [1,2], una cetona o aldehído en el correspondiente alcohol, un nitrilo o nitrocompuesto en la respectiva amina [3].



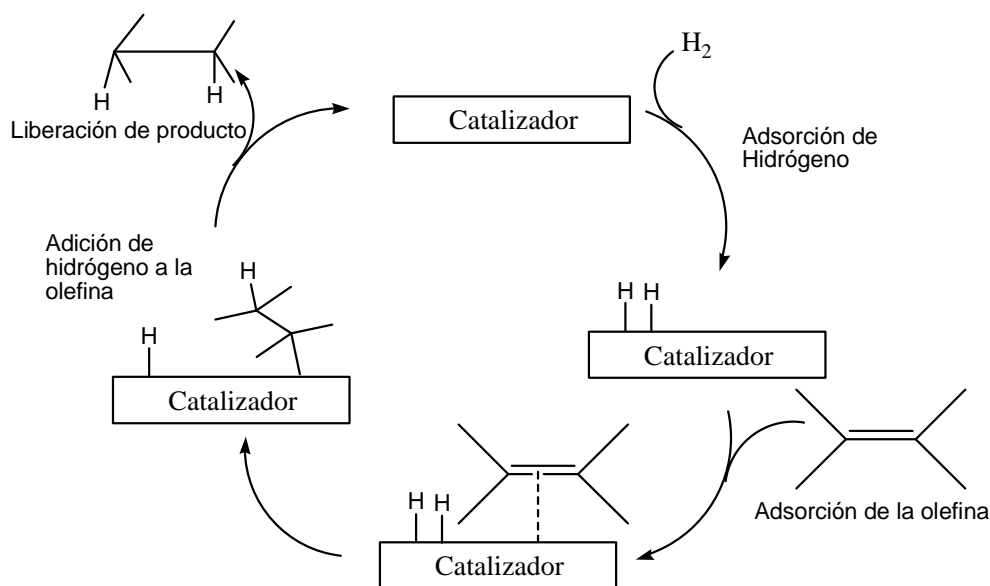
En la gran mayoría de los casos se requiere de un catalizador y en general se distinguen dos tipos de hidrogenación catalítica (HC), la heterogénea (en donde el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de la solución reaccionante) y la homogénea (en la cual el catalizador se encuentra en la misma fase de la solución reaccionante). En cualquiera de los dos casos el catalizador es quien provoca la adición del hidrógeno al compuesto orgánico [3, 4].

### 1.1 Hidrogenación en fase heterogénea

La hidrogenación por vía heterogénea es el método clásico ampliamente usado a nivel industrial tanto a pequeña como a gran escala [1]. Usualmente el catalizador es un metal noble finamente dividido, por lo común platino o paladio que se encuentra en una fase diferente a la de la solución reaccionante [1-4] o níquel, una alternativa más económica que es activo bajo condiciones más fuertes respecto a las empleadas con metales preciosos. El sustrato a hidrogenar, inicialmente se disuelve en un solvente orgánico apropiado con una pequeña cantidad de catalizador y en presencia de hidrógeno gaseoso a una presión de hidrógeno gaseoso ( $P_{H_2}$ ) de 1 a 350 atm, se aplica una temperatura que puede

oscilar entre 25 y 400°C y la reacción es llevada a cabo en un recipiente sellado bajo agitación constante.

El mecanismo más ampliamente aceptado para este tipo de hidrogenación se representa en la Figura 2.1. El primer paso involucra la adsorción de una molécula de hidrógeno molecular sobre la superficie del catalizador, al tiempo que este debilita el enlace H-H, generándose una especie metal-hidruro, a menudo llamada etapa de activación del hidrógeno [5], luego esta molécula sufre una ruptura homolítica [6]. Simultánea o posterior al primer paso, el compuesto insaturado se adsorbe en los sitios activos del catalizador a través de su enlace pi. Luego el hidrógeno se adiciona a la olefina adsorbida y finalmente el producto se libera del catalizador dejando sitios activos vacantes.

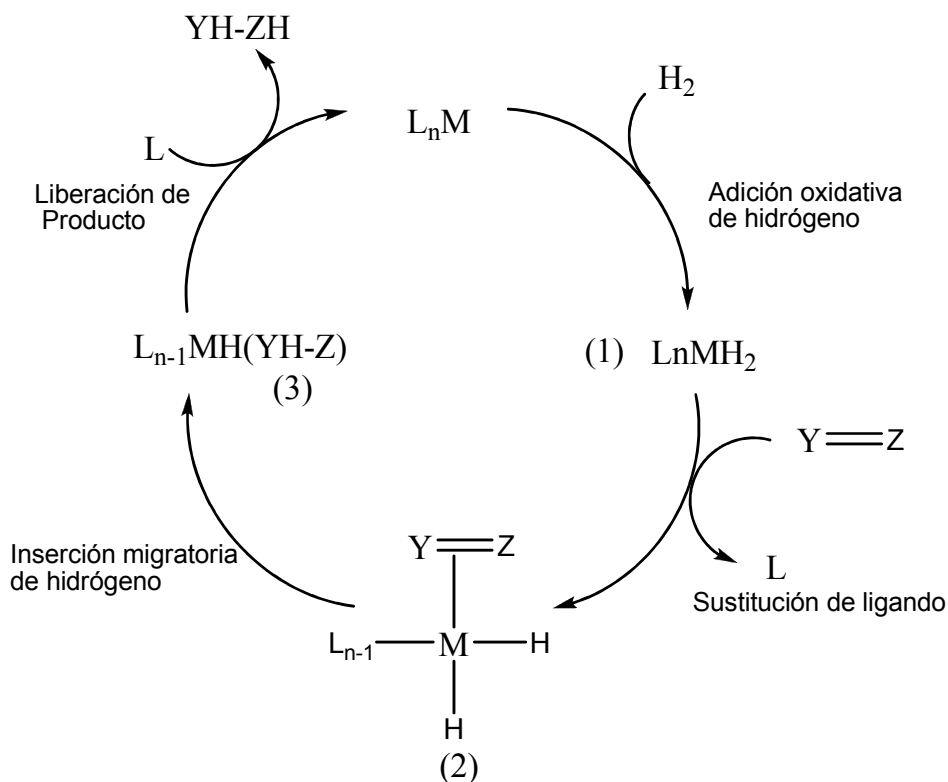


**Figura 2.1.** Mecanismo de la hidrogenación catalítica en fase heterogénea

### 1.2 Hidrogenación en fase homogénea

La hidrogenación en fase homogénea es una vía mucho más moderna que la hidrogenación heterogénea y permite obtener rendimientos y selectividades muy altas, incluso bajo condiciones más suaves que las empleadas en catálisis heterogénea [1]. En este caso los catalizadores son complejos organometálicos de metales de transición como el Ru, Rh, o Pd que se encuentran en la misma fase de la solución reaccionante.

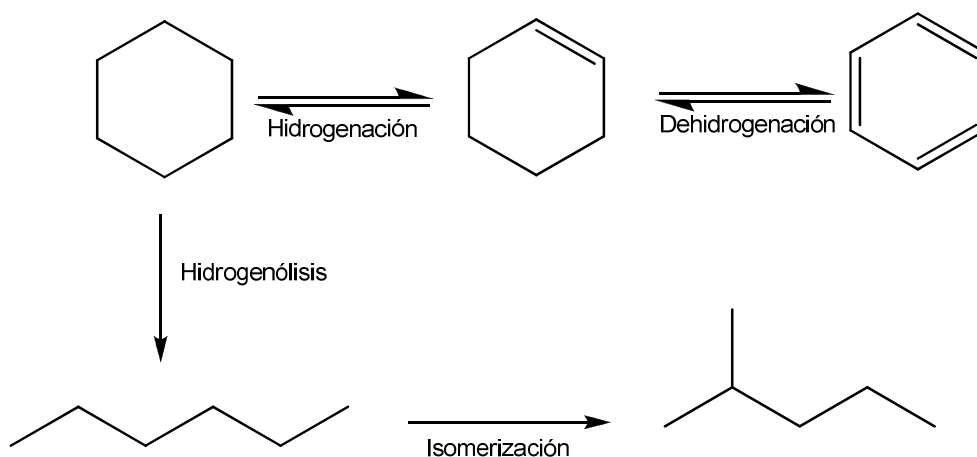
Aunque la hidrogenación de sustratos orgánicos insaturados por vía homogénea presenta ciertas ventajas sobre la ruta heterogénea, su principal y gran desventaja radica en la dificultad de separar el catalizador al final de la reacción [1]. En la Figura 2.2, se muestra el mecanismo más aceptado para la hidrogenación en fase homogénea, el cual se inicia con la adición oxidativa de hidrógeno molecular ( $H_2$ ) al catalizador ( $L_nM$ , donde L es el ligando y M el metal), generando el hidruro metálico (1) con el que se inician los mecanismos de hidrogenación. El siguiente paso involucra la sustitución de un ligando del complejo organometálico por el compuesto orgánico insaturado, el cual quedará en posición *trans* respecto al hidruro, debido al efecto *trans*, se genera entonces la especie (2). Posteriormente se transfiere un hidrógeno del metal al enlace pi del sustrato orgánico por inserción migratoria, especie (3). Finalmente se transfiere el segundo átomo de hidrógeno a la molécula orgánica, con la simultánea disociación del compuesto saturado, por sustitución del ligando, paso que es totalmente irreversible [2,3,5].



**Figura 2.2.** Mecanismo de la hidrogenación catalítica en fase homogénea

## 2. Hidrogenación catalítica de ciclohexeno

La hidrogenación de ciclohexeno al igual que la del benceno es útil comercialmente para la producción de ciclohexano, el cual es uno de los intermediarios claves en la síntesis de los polímeros Nylon-6 y Nylon-66 [8]. Además existe un gran interés académico en el estudio de la reacción de hidrogenación de ciclohexeno ya que con este sistema cíclico de 6 carbonos pueden presentarse simultáneamente reacciones competitivas bajo las condiciones a las que se efectúa este proceso, como la hidrogenólisis, isomerización y la dehidrogenación, lo que lo hace un proceso atractivo en catálisis para estudios de selectividad en el desarrollo de materiales con actividad catalítica [9], en la Figura 2.3 se muestran los diferentes caminos que puede tomar la reacción de hidrogenación de ciclohexeno.



**Figura 2.3.** Posibles productos generados en la hidrogenación de ciclohexeno

### 2.1 Hidrogenación de ciclohexeno en fase heterogénea

En fase heterogénea, la hidrogenación catalítica de ciclohexeno ha sido estudiada con catalizadores soportados de Ni, Pt, Pd, Ir y Rh, usando  $P_{H_2}$  cercanas a 5 bares y temperaturas aproximadas de 70 °C [8]. En particular, los catalizadores basados en níquel han recibido mucha atención [10]. En experimentos específicos con catalizadores de níquel soportado, la hidrogenación de ciclohexeno es llevada a cabo en un rango de temperatura de 152 a 200 °C y  $P_{H_2}$  de 1 a 10 bares [9]. En un estudio comparativo de la actividad de complejos de Ni, Pd, Rh y Ru soportados sobre óxido de aluminio, Cagnola y col. encontraron que la actividad de estos catalizadores en la conversión de ciclohexeno a ciclohexano disminuye de acuerdo al orden  $Rh > Ru > Pd > Ni$ , alcanzando un rendimiento entre el 50 y el 90% [11]. A modo de revisión bibliográfica, en la Tabla 2.1 se resumen los principales sistemas catalíticos utilizados en la hidrogenación en fase heterogénea del ciclohexeno.

**Tabla 2.1.** Principales sistemas catalíticos reportados para la hidrogenación en fase heterogénea de ciclohexeno

Catalizador	T (°C)	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (bares)	Resultado	Referencia
Pt-Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Pt-Co/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	30	5.5	La actividad hacia la hidrogenación de ciclohexeno fue mayor con el catalizador bimetalico de Pt-Ni en un 15% respecto al de Pt-Co, y cinco veces mayor en actividad en relación al correspondiente catalizador monometálico.	[8]
Pd/resina polivinil	25	5.5	100% de conversión. Al reutilizar el catalizador se pierde hasta el 75% de conversión.	[12]
Pd/C	30	1	Se obtuvo un 20% mas de actividad con catalizadores preparados en medio básico, comparado con catalizadores obtenidos en medio ácido.	[13]
Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	1	Se incrementó la actividad y selectividad en la hidrogenación de ciclohexeno al aumentar el contenido del líquido iónico empleado como co-solvente, hasta alcanzar una velocidad cinco veces mayor con una relación molar de líquido iónico de 1.	[14]
Complejos de rutenio (II) ortometalados anclados a poliestireno macroporoso	70	30	Se obtuvo un rendimiento de 90% con selectividad de 100% hacia la formación de ciclohexano.	[15]
Ir-Pt <sub>nano</sub> / TiO <sub>2nanotubo</sub>	50-250	No reportado	Se obtuvo una conversión máxima de 78% a 250 °C, pero al aumentar la temperatura disminuyó en un 100 % la selectividad a ciclohexano, favoreciéndose la dehidrogenación.	[16]

Nanopartículas de Rh, Ir y Co	75-90	4	Las nanopartículas de cobalto presentaron una actividad prácticamente insignificante frente a las de Ir y Rh. Incluso con las nanopartículas de rodio se alcanzó un porcentaje de conversión de hasta 100%.	[17]
Compuesto intermetálico Ni <sub>3</sub> Ge soportado en SiO <sub>2</sub> MCM-41 <sup>a</sup>	90	1	El catalizador Ni <sub>3</sub> Ge/MCM-41 presentó una actividad hasta 11 veces mayor respecto al catalizador soportado en SiO <sub>2</sub> .	[18]
Nanopartículas de rodio soportadas en nanofibras de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	25 y 75	1 y 6	Se obtuvo una conversión de 100% hacia ciclohexano en menos de una hora. Se presentó un aumento de tres veces en la actividad al aumentar la presión de 1 a 6 bar. Al aumentar la temperatura no se observó cambio en la actividad. El catalizador pudo ser reutilizado hasta 20 veces sin perder actividad.	[19]
Complejos de rodio-diaminas soportados en carbón	60	10	La hidrogenación de ciclohexeno fue favorecida ampliamente por el uso de los complejos soportados en comparación a los que no se heterogeneizaron. Otro hecho sobresaliente fue el aumento de la actividad con la reutilización de los catalizadores.	[20]

---

<sup>a</sup> En un reactor de flujo

## 2.2 Hidrogenación de ciclohexeno en fase homogénea

En cuanto a la ruta en fase homogénea para la hidrogenación de ciclohexeno se destaca la utilización de complejos de rutenio, paladio, platino, rodio e iridio, como catalizadores, pues presentan una amplia variedad de estructuras y reactividades, y un particular énfasis se ha puesto en sus propiedades de transferencia de



electrones y en su habilidad para catalizar una amplia variedad de reacciones orgánicas [10]. Para este trabajo se ha puesto especial atención al estudio de complejos de Rutenio y Paladio que contienen ligandos N-heterocíclicos, tales complejos con átomos de nitrógeno con hibridización  $sp^2$  en un sistema aromático han tomado una gran importancia, puesto que el enlace donador aceptor formado por átomos de nitrógeno son en general muy fuertes impidiendo así la descomposición de la especie activa [21-25]. Reportes previos de Bolaños y col. acerca del estudio específico de la reacción de hidrogenación de ciclohexeno con complejos de este tipo, muestran que en la cinética de hidrogenación de ciclohexeno con el catalizador  $Ru(PPh_3)_2Cl_2(4-t-Bu-py)_2$  la ley de velocidad es directamente proporcional a la concentración del catalizador y de la  $P_{H_2}$ , lo que corresponde a un mecanismo que involucra una rápida coordinación de ciclohexeno a la especie intermediaria activa, seguida de una adición oxidativa de hidrógeno, que es el paso determinante de la velocidad y una rápida eliminación reductiva del producto [22].

Igualmente se ha puesto atención en el estudio de complejos de Paladio (II) ya que esta especie  $d^8$  forma complejos para los cuales la geometría cuadrado planar es la más favorecida, resultado de ello su importancia en catálisis, pues el átomo metálico puede ampliar su esfera de coordinación aceptando ligandos en los sitios apicales [26]. Este tipo de complejos tienen también la habilidad de disociar el hidrógeno molecular y estabilizar una variedad de intermediarios de reacción a través de su coordinación como ligandos en complejos relativamente estables pero reactivos, lo cual hace posible promover rearrreglos dentro de su esfera de coordinación [27].

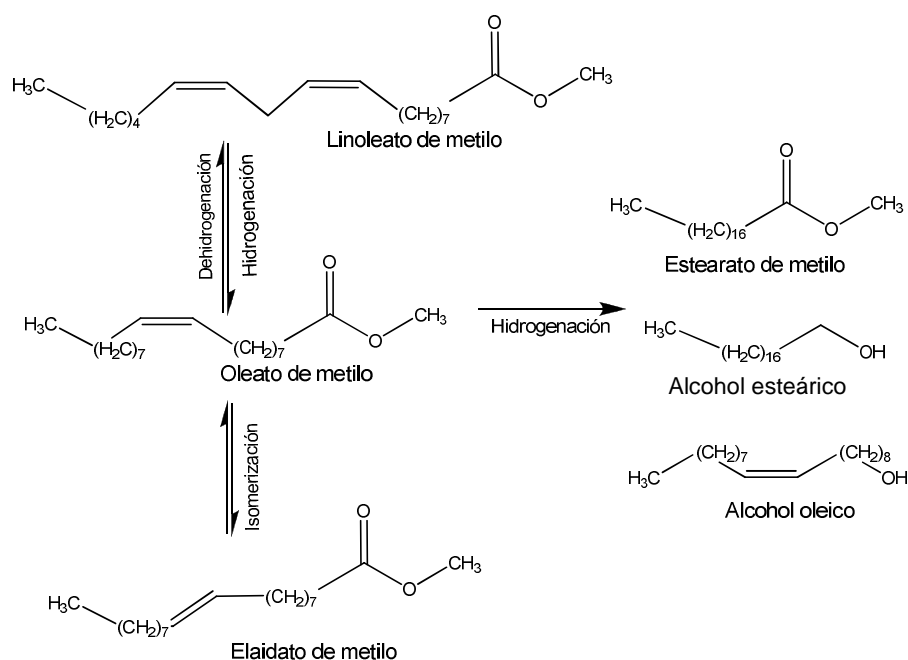
A modo de revisión bibliográfica, en la Tabla 2.2 se resumen los principales sistemas catalíticos utilizados en la hidrogenación en fase homogénea del ciclohexeno donde se destacan las condiciones empleadas, el tipo de catalizador seleccionado y los resultados más sobresalientes.

**Tabla 2.2.** Principales sistemas catalíticos reportados para la hidrogenación en fase homogénea de ciclohexeno

Catalizador	T (°C)	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (bares)	Resultado	Referencia
Complejos de paladio con ligandos tipo salicilaldiminas	25 y 45	1	El sustrato fue completamente reducido a ciclohexano, notándose un incremento en la actividad proporcionalmente al aumentar la temperatura de reacción de 25 a 45 °C. También al incluir un grupo <i>terc</i> -butilo se incrementa la actividad de los complejos.	[28]
Complejos de Ir y Rh con el ligando bidentado <i>O</i> -carboranilaminofosfina	80	20	El complejo de Rh fue dos veces más activo que el de Ir en un solvente polar, como el metanol. El de Ir alcanza una actividad comparable a la de Rh en 1,2-dicloroetano.	[29]
Na[Ru(EDTA-H)N <sub>3</sub> ]2H <sub>2</sub> O y [Ru(EDTA-H)NO]BF <sub>4</sub>	10-40	0.4-1	El estudio cinético mostró que no hay dependencia entre la concentración de ciclohexeno y la presión parcial de hidrógeno, en tanto que si hay una dependencia lineal respecto la concentración de catalizador.	[30]
Complejos de Ru(II) con ligandos bidentados polifosfinas	100	20	Los complejos bidentados presentaron el doble en actividad en relación a los análogos monodentados. El ciclohexeno fue hasta 50% menos reactivo en comparación a otros modelos moleculares como ciclohexanona y propanal.	[31]
Complejos de Ru(II) conteniendo ligandos nitrosil y ciclopentadienilo.	90	10	Se obtuvo un máximo rendimiento de ciclohexano (94%) empleando agua como solvente. En un ensayo sin el ligando nitrosil, los complejos fueron menos efectivos.	[32]

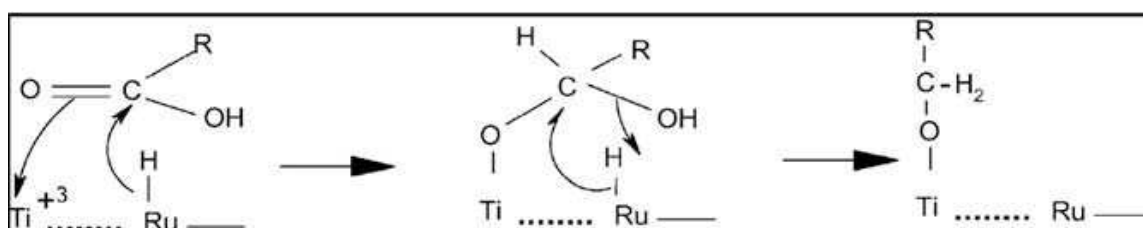
### 3. Hidrogenación catalítica de oleato de metilo

En el campo de la oleoquímica la hidrogenación es una de las vías más importantes para obtener compuestos con propiedades fisico-químicas importantes a nivel industrial siendo algunos de los productos sustitutos y aditivos para el diésel (biodiésel), aceites lubricantes, detergentes y surfactantes no iónicos, como alcoholes grasos [33, 34]. En el caso de sustratos con insaturaciones tipo C=C y C=O, la reacción se vuelve más compleja, ya que la hidrogenación del enlace C=C es termodinámicamente más favorecida ( $\Delta H_{C=C} = -120 \text{ kJ/mol}$ ) que la del enlace C=O ( $\Delta H_{C=O} = -50 \text{ kJ/mol}$ ). Esta diferencia de reactividad proviene del carácter débilmente polarizable de la unión C=O de los ésteres, pero también del impedimento estérico propio de esta función [35]. Para ilustrar mejor lo anterior, en la Figura 2.4 se muestran los posibles productos generados por la hidrogenación catalítica de un ester insaturado, como el oleato de metilo.



**Figura 2.4.** Posibles productos de la hidrogenación del oleato de metilo

El análisis bibliográfico muestra que la hidrogenación selectiva de la función C=O necesita la presencia conjunta de dos especies, un centro metálico y de un centro electrodeficiente. Este último puede ser en ciertos casos el soporte como ZnO, SnO<sub>2</sub> [35], TiO<sub>2</sub> [36], SiO<sub>2</sub> [37] o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [38]. En la Figura 2.5 se da un ejemplo de la reducción de un ácido carboxílico en la presencia de un catalizador de Ru soportado en TiO<sub>2</sub>. En este caso el titanio se encarga de forzar la adsorción del grupo carbonilo, rico en densidad electrónica, al tanto que el metal favorece la reducción de este enlace.



**Figura 2.5.** Mecanismo de la reducción del grupo carbonilo

En la obtención de alcoholes por hidrogenación de ésteres, los metales hidrogenantes más frecuentemente encontrados son el Ru, Rh, Re y Ni y junto con la adición de un segundo metal o promotor como el Ge, Fe, Ga, o Sn.

### 3.1 Hidrogenación en fase heterogénea de oleato de metilo

La hidrogenación catalítica en fase heterogénea de esterres grasos ha sido ampliamente estudiada por el grupo de Barrault y colaboradores [37, 38]. En uno de sus estudios se empleó cobalto como metal hidrogenante y Sn como promotor metálico en la hidrogenación de oleato de metilo, obteniendo buena selectividad hacia la formación del alcohol oleico. En dicho estudio se logró establecer que con una relación molar °de SnO<sub>2</sub>/Co aproximadamente de 2 se favorece la formación del alcohol en lugar de oleato de oleil, producto de la transesterificación entre el alcohol oleico, generado por reducción, y el oleato de metilo. En la Tabla 2.3 se

muestran los reportes mas sobresalientes de la hidrogenación catalítica de oleato de metilo u otros esteres alquílicos en fase heterogénea.

**Tabla 2.3.** Principales sistemas catalíticos reportados para la hidrogenación en fase heterogénea de esteres grasos insaturados

Catalizador	T (°C)	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (bares)	Resultado	Referencia
Nanocatalizadores de aleación amorfa Ni-B <sup>a</sup>	120	5	Se obtuvo la mitad del producto de isomerización, en comparación al obtenido con catalizadores de níquel comerciales. Se mejoró la selectividad a estearato de metilo en comparación al catalizador de níquel convencional.	[33]
Ru/TiO <sub>2</sub> , Ru-Sn/TiO <sub>2</sub>	250	50	Con el catalizador monometálico se obtuvo una alta selectividad al producto de hidrogenación, con una poca participación del producto de reducción y de isomerización. Con el catalizador bimetalico se encontró una pérdida en la conversión, pero con una alta selectividad hacia el alcohol insaturado.	[36]
Co-Sn/C, ZnO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	270	80	Los catalizadores soportados en óxido de cinc y aluminio fueron los mas activos. Los catalizadores a base de alúmina y carbono fueron selectivos a la obtención de alcoholes grasos. Los catalizadores soportados en óxido de cinc y silicio fueron selectivos al producto de hidrogenación.	[37]
Pd, Ru, Rh, Pt, Ir/C	25-100	1-10	La relación entre la velocidad de reacción de hidrogenación y la cantidad de catalizador es lineal. Se estimó que al aumentar la P <sub>H<sub>2</sub></sub> la conversión se incrementa, sin favorecer el producto de isomerización. Un aumento en la temperatura genera un aumento en la conversión, pero se favorece en mayor medida la reacción de	[39]

			isomerización.	
Pd/MgO <sup>b</sup>	30-50	1-10	Hay un aumento significativo de la velocidad de hidrogenación respecto a la isomerización con el aumento de presión de 1 a 2 bar de hidrógeno, siendo menos significativo en el rango de 2 a 10 bar. En cuanto a la influencia de la temperatura, hay un aumento de 10 veces en la velocidad de la reacción de hidrogenación con un crecimiento de la temperatura en el rango de 30-50 °C, pero con una disminución de 4.0 a 3.0 en la relación <i>cis/trans</i> .	[40]

<sup>a</sup> Substrato: aceite de soya

<sup>b</sup> Substrato: Linoleato de metilo

### 3.2 Hidrogenación en fase homogénea de oleato de metilo

Comúnmente la hidrogenación de aceites vegetales o esteres grasos ha sido efectuada con catalizadores heterogéneos y son pocos los reportes encontrados con catalizadores homogéneos a pesar de que con estos, se espera que se efectúen las reacciones de manera más selectiva y específica que con los catalizadores heterogéneos [41]. Se encuentran algunos reportes para la hidrogenación de esteres metílicos de aceite de soya con catalizadores homogéneos tipo carbonilos de hierro e iones del complejo pentacianocobalto (II) y mezclas del complejo hidruroplatino con cloruro de estaño (II) [41]. Con relación al uso de complejos de Paladio, se han estudiado complejos de trifenilfosfina y arsina, encontrando dificultades en la separación del catalizador al final de la reacción, dada la inestabilidad de los complejos de Paladio. Igualmente el mencionado reporte mostró que no hay dependencia en la presión, en el rango de 14 a 4 bar, y a presión atmosférica no se presentó conversión; en tanto que la temperatura fue un factor significativo, incrementando la conversión con el aumento de esta variable, con principal formación de esteres saturados a temperatura mas elevadas [41].

En el seguimiento bibliográfico realizado se puede notar que sistemas a base de Ni soportado en óxidos de estaño (II) y (IV) no han sido reportados como catalizadores heterogéneos para el estudio de la reacción de hidrogenación de ciclohexeno y oleato de metilo al igual que es muy poco lo reportado sobre la utilización de catalizadores homogéneos en la misma reacción y de ahí una parte de la novedad del presente trabajo.

### **4. Sección experimental**

#### **4.1 Selección de los catalizadores**

Los catalizadores que se emplearon en el presente estudio de la reacción de hidrogenación en fase homogénea y heterogénea de oleato de metilo y ciclohexeno, se reúnen en dos grupos: el primero, una serie de complejos organometálicos usados en fase homogénea, y el segundo, sólidos a base de níquel soportado en óxidos de estaño (II) y (IV) utilizados en fase heterogénea. A continuación se describen en detalle cada grupo de catalizadores.

##### **4.1.1 Catalizadores para hidrogenación en fase homogénea**

Se estudiaron complejos metálicos a base de Paladio y Rutenio, tipo  $\text{PdCl}_2(\text{L})_2$  y  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_2$ . Estos complejos fueron suministrados por el grupo de investigación en Catálisis Homogénea adscrito a la Universidad del Quindío (Armenia, Colombia), quienes previamente los sintetizaron y caracterizaron [21, 42, 43]. En la Tabla 2.4 se muestra la composición de dichos catalizadores.

**Tabla 2.4.** Complejos organometálicos empleados en las reacciones de hidrogenación de ciclohexeno y oleato de metilo en fase homogénea

<b>Metal</b>	<b>Formula general</b>	<b>Ligando (L)</b>	<b>Código</b>
Ru	RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub>	2-acetilpiridina	Ru1
		4-acetilpiridina	Ru2
		4- <i>terc</i> -butilpiridina	Ru3
Pd	PdCl <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub>	piridina	Pd1
		3-metilpiridina	Pd2

#### 4.1.2 Catalizadores para hidrogenación en fase heterogénea

Los catalizadores heterogéneos que se emplearon para la hidrogenación de los substratos modelo fueron a base de níquel soportados en óxido de estaño (II) y óxido de estaño (IV), y su preparación consta de dos etapas: 1) la preparación de los soportes y 2) la incorporación de Níquel por el método de impregnación en húmedo.

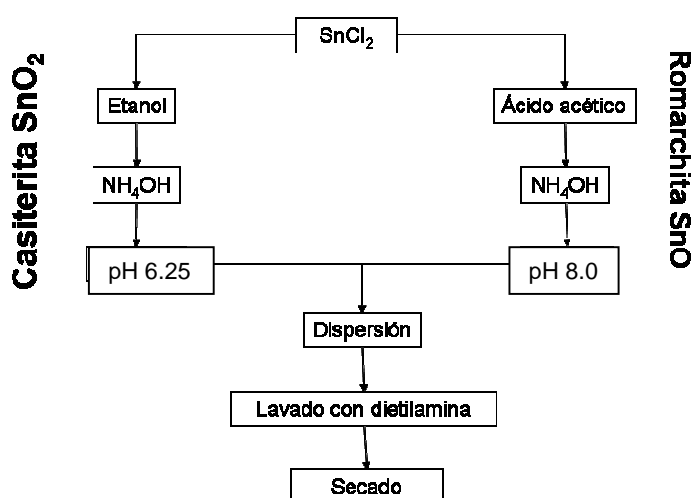
##### 1) Preparación de los soportes SnO y SnO<sub>2</sub>

Para la obtención de los soportes se empleó la técnica de precipitación controlada reportada por Ávila y Rodríguez [44], la cual permite obtener nanopartículas de óxido de estaño de alta pureza, homogeneidad y buena cristalinidad, apropiados para su potencial uso en catalísis. La técnica se basa en la precipitación en medio acuoso de una sal de estaño tipo SnX<sub>4</sub> con hidróxido de amonio, llevando un control del pH.

Se prepararon los óxidos de estaño: SnO<sub>2</sub> (Romarchita) y SnO (Casiterita), variando el pH de la solución. En ambos casos se partió del precursor cloruro de estaño (II) (100%, Mallinckrodt), el cual se disolvió a una concentración de 0.3 M en etanol absoluto (99.9%, Merck) para obtener casiterita, y en ácido acético glacial (99.7%, E.M) para romarchita. Posteriormente se inició la precipitación de los óxidos adicionando hidróxido de amonio concentrado (28%, J.T Baker) suministrándolo mediante un dosificador automático (Dosimat 685 Metrohm,



Suiza) a una velocidad de adición de 16  $\mu\text{L/s}$ , simultáneamente el pH fue seguido con electrodo de vidrio y medidor marca Metrohm. Se detuvo la adición del hidróxido de amonio al alcanzar un pH de 6.25 en el caso de casiterita, obtenido como un sólido blanco lechoso, y de 8.0 en el caso de romarchita, obteniéndose como sólido negro. Posteriormente los sólidos fueron dispersados y homogenizados empleando una turbina Ultra Turrax T-50. Con el fin de eliminar los iones cloruros provenientes del precursor, los sólidos fueron sucesivamente lavados, cinco veces, con una solución de dietilamina 0.05 M (98%, Aldrich) en etanol/agua deionizada 1/1, haciendo un lavado por día. finalmente los sólidos fueron recuperados por filtración, secados a 60 °C en horno WTC Binder por 12 horas y pre-calcinados a 200 °C por 6 horas. En la Figura 2.6 se presenta un esquema general de la preparación de los óxidos de estaño.



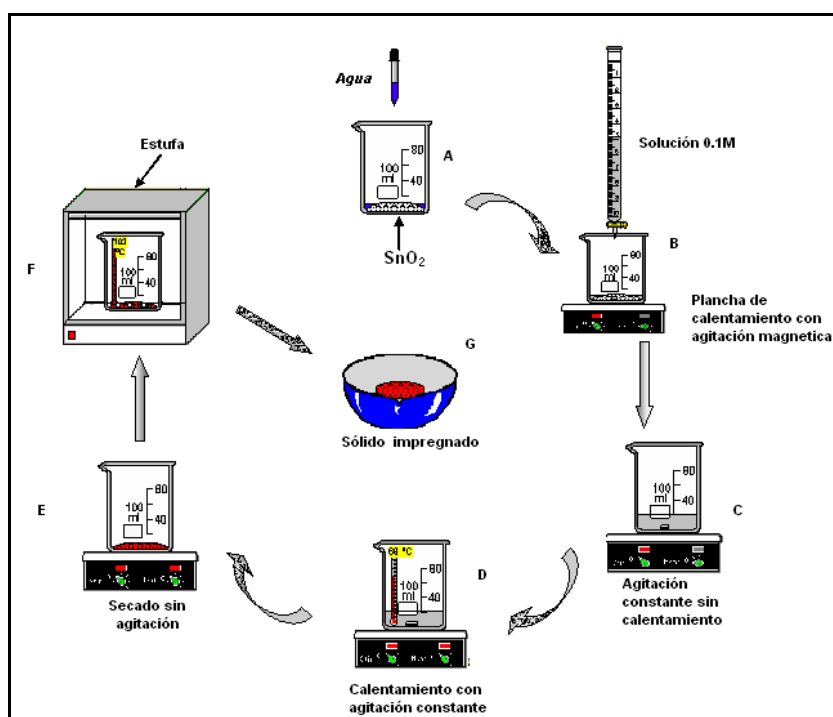
**Figura 2.6.** Esquema general de la preparación de óxidos de estaño (II) y (IV)

## 2) Impregnación de níquel

Para la incorporación de níquel, se empleó el método de impregnación en húmedo. Esta técnica es particularmente útil, rápida, económica y permiten obtener sólidos con buenas propiedades. Consiste en la adición lenta de una disolución acuosa del precursor metálico, a una pasta formada al humedecer el

soporte con unos pocos mililitros de agua deionizada. Posteriormente se realiza un tratamiento térmico para consolidar el sólido [35].

Como se mencionó antes, todo se inicia con la formación de una pasta viscosa que se obtiene al humedecer el soporte, 4.0 g con 2.0 mL de agua deionizada con el fin de lograr una mejor difusión del metal. Posteriormente se inicia la adición de una disolución 0.1 M de cloruro de níquel (99%, Merck) gota a gota lentamente dosificándolo con bureta, bajo agitación magnética. Se adicionó el volumen necesario para generar sólidos con contenido de 2.5 y 5% de metal para cada soporte. Finalizada la adición de la disolución del precursor, se evaporó el agua a 60 °C lentamente bajo agitación magnética empleando una plancha de calentamiento Corning. Este tratamiento fue seguido por un secado a 105 °C en un horno WTC Binder por 12 horas, con el fin de eliminar el agua de la superficie del material. La Figura 2.7 muestra el proceso.



**Figura 2.7.** Proceso de incorporación de níquel en los óxidos de estaño

Posteriormente se realizó una calcinación a 400 °C con un flujo de aire de 10 mL/min en un horno de flujo continuo Sicotemp provisto de controlador de temperatura y termocupla tipo-J durante 8 horas. En esta etapa se asegura que la interacción entre el metal y el soporte no sea una simple interacción electrostática si no que se busca fijar el metal al soporte mediante fuertes enlaces, además se busca garantizar la eliminación del ión cloruro del precursor. Finalmente se realizó la activación del catalizador sometiéndolo a calcinación en atmósfera reductora a 390 °C por 30 minutos en un flujo de hidrógeno de 5 mL/min, al final de este paso se consigue la reducción del níquel a su estado metálico. Los catalizadores preparados se resumen en la Tabla 2.5.

**Tabla 2.5.** Sistemas a base de Ni soportados en óxidos de estaño preparados

Catalizador	%Ni	Código
Ni/SnO <sub>2</sub>	2.5	C1
Ni/SnO <sub>2</sub>	5.0	C2
Ni/SnO	2.5	C3
Ni/SnO	5.0	C4

## 4.2 Caracterización de los catalizadores

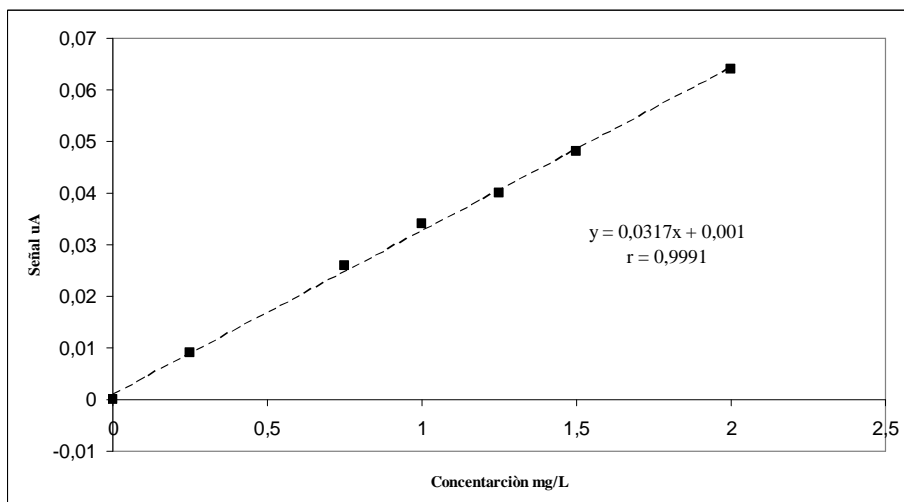
A continuación se describen los procesos seguidos para caracterizar los catalizadores heterogéneos.

### 4.2.1 Espectrofotometría de Absorción Atómica

Para cuantificar el contenido de níquel presente en los catalizadores al final del proceso de síntesis de los sólidos y luego de utilizarlos en la reacción de hidrogenación, se empleó la espectrofotometría de absorción atómica (EAA) de llama. Esta técnica inicialmente consiste en llevar a estado atómico los iones metálicos a medir, mediante su sometimiento a una llama de atmósfera reductora que se encuentra por encima de los 1500 °C tras la dispersión de la solución acuosa de los iones metálicos en finas gotas por medio de un nebulizador. Una

vez obtenidos los átomos metálicos en estado cerivalente, estos son irradiados con una luz de longitud de onda específica para cada metal emitida por una lámpara de cátodo hueco, cuyo material es el metal que se está analizando. La radiación absorbida por la muestra será proporcional a su concentración [45].

El análisis fue llevado a cabo en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Thermo Solaris, adscrito a la Unidad de Análisis Industriales de la Universidad del Cauca. El primer paso fue mineralizar el sólido disolviendo una cantidad entre 1 y 2 mg en ácido sulfúrico concentrado (96-97%, Merck), con suave calentamiento y agitación magnética. Para el análisis de níquel se empleó una llama compuesta por aire y acetileno y una longitud de onda de 232 nm. La cuantificación se realizó mediante curva de calibración en un rango de 0 a 2 mg L<sup>-1</sup>, Figura 2.8. Los patrones de la curva de calibración se prepararon a partir de una disolución madre de 1000 mg L<sup>-1</sup> obtenida disolviendo la cantidad apropiada de NiCl<sub>2</sub> (45.3 mg) en 2 mL de ácido sulfúrico concentrado y aforando a un volumen de 20 mL.



**Figura 2.8.** Curva de calibración para la determinación de níquel por absorción atómica

#### 4.2.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-TF)

Esta técnica permite la identificación de grupos funcionales presentes en los catalizadores, mediante la interacción de la muestra con radiación de una fuente de infrarrojo medio. Esto trae como consecuencia una excitación a niveles vibracionales de energía mas elevados de los enlaces presentes en el catalizador proporcionales a la fuerza del enlace e inversamente proporcionales a la masa de los átomos implicados, además de un cambio en el momento dipolar [45]. Para este análisis, cada catalizador fue homogenizado con bromuro de potasio grado espectroscópico (99%, Fischer) en un mortero de ágata. La mezcla se sometió a presión mediante un troquel de acero inoxidable-318 hasta formar una pastilla translúcida. La muestra fue analizada en un espectrofotómetro infrarrojo Nicolet IR-200 provisto de software EzOmic 32, Figura 2.9. El número de barridos fue de 32 a una resolución de  $16\text{ cm}^{-1}/\text{s}$ . Dicho análisis fue realizado en el laboratorio de Cátalisis de la Universidad del Cauca.



**Figura 2.9.** Espectrofotómetro infrarrojo empleado en los análisis

### 4.2.3 Análisis de Área Superficial (S)

Esta técnica permite medir el área superficial de los catalizadores mediante la adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K, con base en el modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller). El análisis fue llevado a cabo en el laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca en un instrumento Quantachrome Chembet 3000, Figura 2.10, mediante el método de un solo punto (0.3) de BET, Ecuación 2. Para ello inicialmente la muestra fue desgasificada en vacío a 390 °C por tres horas y media. Posterior a ello la muestra fue sometida al paso de adsorción de nitrógeno (30%, Cryogas, gas de arrastre Helio 70%) sumergiendo la celda con el sólido en nitrógeno líquido (99.999%, AGAFANO, S.A) hasta alcanzar el equilibrio térmico. Posteriormente se realizó la desorción del adsorbato retirando la celda del termo con el refrigerante y llevándola rápidamente a temperatura ambiente sumergiéndola en agua. Posteriormente se calibra la señal de desorción inyectando la cantidad apropiada de nitrógeno (99.999%, AGAFANO S.A).



**Figura 2.10.** Instrumento empleado para determinar el área superficial

$$S = \frac{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(\frac{A}{A_c}\right) V_c \left(\frac{NA_{cs} P_a}{RT}\right)}{W} \quad (2)$$

Donde:

$P$  = presión parcial de nitrógeno

$P_0$  = presión de vapor de nitrógeno

$A$  = señal del instrumento de desorción de nitrógeno

$A_c$  = señal del volumen de calibración de nitrógeno

$V_c$  = volumen inyectado

$N$  = número de Avogadro =  $6.023 \times 10^{23}$

$A_{cs}$  = área de sección transversal de una molécula de nitrógeno =  $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$

$T$  = temperatura ambiente

$R$  = constante universal de los gases =  $82.1 \text{ mL atm/K mol}$

Adicionalmente, las medidas se realizaron en un equipo Micrometrics Asap 2020, perteneciente a la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales.

#### 4.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Esta técnica permite estudiar la morfología, estructura cristalográfica, tamaño y distribución de los sólidos empleados como catalizadores. Para el desarrollo de esta técnica se emplea un cañón de electrones que produce un haz que es focalizado por lentes y aperturas en un haz coherente y muy pequeño. Este haz electrónico interactúa con una fina muestra, atravesándola y formando una imagen focalizada y magnificada por un sistema de lentes electrostáticas y electromagnéticas que se proyecta sobre una pantalla fluorescente. De los dos tipos de interacción posible en MET, la elástica y la inelástica, se aprovecha la primera en la cual no se genera transferencia de energía del electrón a la muestra. Este, o bien pasa a través de la muestra sin ninguna interacción (haz directo) o es dispersado por el potencial positivo debido a la nube electrónica [46].

Este estudio fue llevado a cabo en microscopio electrónico Jeol 1200 EX perteneciente a la Unidad de Microscopía Electrónica de la Universidad del Cauca.

El primer paso fue dispersar la muestra, aproximadamente 100 mg en 5 mL de agua con ultrasonido por 5 minutos. Posteriormente una gota de esta dispersión se depositó en una rejilla de 100 mesh de cobre. Luego de secar a 40 °C por 2 horas se procedió a observar la muestra al microscopio, empleando un potencial de 80 kV.

### 4.2.5 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo  $\theta$ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción  $\theta$ . Esta técnica permite identificar la cristalinidad del sólido y como están interactuando sus fases [46].

Para el análisis por difracción de rayos X en polvo, se empleó un difractómetro de rayos X, Rigaku Miniflex II con geometría Bragg Brentano, equipado con una fuente de radiación de  $\text{Cu } \lambda \text{ K}_\alpha$  de 0.1540562 nm de longitud de onda que opera a 30 kV y 15 mA con un detector de NaI que no emplea monocromador. Los patrones de difracción (PXRD) fueron recolectados en el intervalo de 10 a 90° en 2 Theta a una velocidad de barrido de 2°/min a condiciones de ambiente.

### 4.3 Tests catalíticos

➤ **Hidrogenación en fase homogénea.** La reacción de hidrogenación fue llevada a cabo por 6 horas con cada uno de los catalizadores empleando una relación molar catalizador sustrato 1:1000. Los sustratos, ciclohexeno (99.8%, Merck) y oleato de metilo (80%, Stereonearie Dubois), fueron disueltos (1 g) en 50 mL de tolueno (99.9%, Mallinckrodt), el cual se secó previamente haciéndolo reaccionar con sodio metálico toda una noche, y destilándolo en presencia de benzofenona, la cual indica mediante un color púrpura la obtención del solvente



anhidro. La reacción fue llevada a cabo en un reactor batch tipo Parr (Parr Instruments), Figura 2.11. La temperatura de reacción fue de 100 °C, monitoreada mediante termocupla tipo-J, a una presión de hidrógeno de 30 bar, monitoreada mediante un manómetro Ashcroft (Duralife), luego de evacuar el aire purgando con hidrógeno cuatro veces a 10 bar antes de someter a la presión requerida. Con el catalizador que se alcanzó la más alta conversión se repitió el proceso descrito anteriormente por 10 horas. La reacción fue seguida cada 2 horas luego de tomar una alícuota al alcanzar la temperatura y presión requerida.



**Figura 2.11.** Reactor empleado para la reacción de hidrogenación

➤ **Reacción de hidrogenación en fase heterogénea.** La reacción de hidrogenación fue llevada a cabo con cada uno de los catalizadores heterogéneos preparados. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: 1 g de sustrato, ciclohexeno (99.8%, Merck) y oleato de metilo (80%, Stereorearrie Dubois), catalizador en una relación de 2% en masa, temperatura 100°C,  $P_{H_2}$  30 bar y 12 horas de reacción. El curso de la reacción fue monitoreado cada 2 horas luego de

tomar una alícuota al alcanzar la temperatura y presión de hidrógeno requerida. La reacción fue repetida para cada sustrato con el catalizador de más baja actividad, incrementando las condiciones a 100 °C y 50 bar y a 150 °C y 50 bar, por 12 horas.

#### 4.3.1 Seguimiento de la reacción de hidrogenación

Para determinar el porcentaje de conversión de cada catalizador, las alícuotas tomadas durante el transcurso de la reacción fueron analizadas por cromatografía de gases con detección por ionización de llama. La técnica consiste en vaporizar una muestra líquida que contiene el analito y separar sus componentes haciéndolos pasar por una columna capilar que contiene una película que hace de fase estacionaria al tiempo que la fase móvil en este caso un gas inerte los va arrastrando hacia el detector. Estos análisis fueron llevados a cabo en un equipo Shimadzu GC-14A equipado con un integrador CR-15A y detector de ionización de flama (FID), perteneciente al laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca. En la Tabla 2.6 se resumen las condiciones del análisis.

**Tabla 2.6.** Condiciones de trabajo para el análisis por cromatografía de gases de la reacción de hidrogenación

<b>Columna</b>	BP-20 25 m x 0.32 mm x 0.25 µm
<b>T inyector (°C)</b>	120 para ciclohexeno 260 para oleato de metilo
<b>T detector (°C)</b>	250 para ciclohexeno 280 para oleato de metilo
<b>Gas de arrastre</b>	N <sub>2</sub> (5.0, Cryogas)
<b>Flujo columna</b>	2.2 mL/min
<b>Programa de temperatura</b>	<b>Ciclohexeno:</b> 45 °C (1 min), 10 °C/min, 60 °C (1 min), 10 °C /min, 80 °C (1 min), 10 °C /min, 110 °C (1 min) <b>Oleato de metilo:</b> 160 °C (1 min), 30 °C/min, 190 °C (1 min), 10 °C /min, 210 °C (1 min), 10 °C /min, 220 °C (2 min)

La conversión fue calculada tratando los datos en una hoja de calculo Microsoft Excel, con base en la Ecuación 3 [37, 38].

$$\%C = \frac{\%O.M_t - \%O.M_0}{\%O.M_0} \times 100 \quad (3)$$

## 5. Resultados y Análisis

### 5.1 Caracterización de los catalizadores heterogéneos

En el siguiente apartado se discutirá lo referente a la caracterización de los catalizadores heterogéneos con el fin de evidenciar características referentes a su morfología, grupos funcionales, contenido de fase metálica y área superficial y correlacionarlas con la actividad del catalizador en las reacciones de hidrogenación.

#### 5.1.1 Contenido de Níquel

El método de impregnación en húmedo de precursores metálicos ofrece ciertas limitantes, como es el hecho que se logre depositar el metal requerido, por eso se verifica el contenido impregnado de fase metálica en los catalizadores al final del procedimiento de síntesis. En la Tabla 2.7 se muestra el contenido encontrado experimentalmente de Níquel comparado con el contenido propuesto inicialmente para cada sólido.

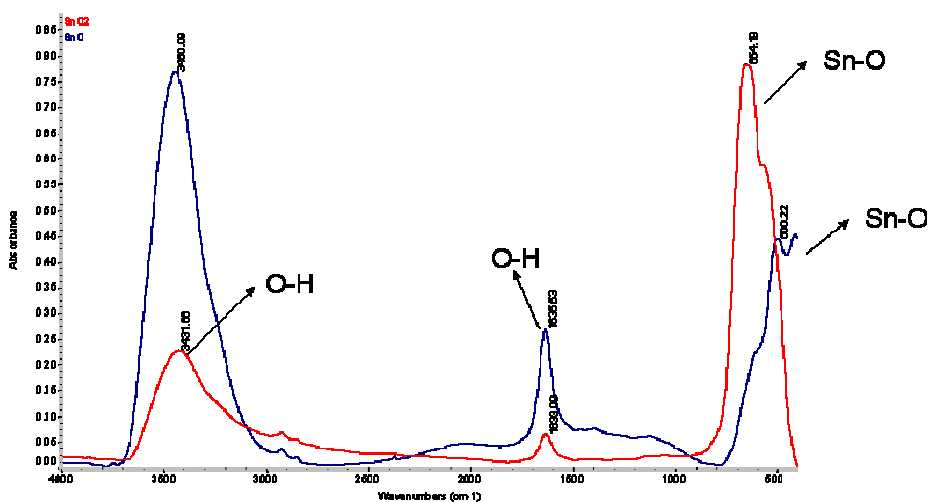
**Tabla 2.7.** Análisis del contenido de Níquel en los catalizadores heterogéneos

Catalizador	% de Níquel	
	Propuesto	Experimental
C1, Ni/SnO <sub>2</sub>	2.5	2.3
C2, Ni/SnO <sub>2</sub>	5.0	3.5
C3, Ni/SnO	2.5	2.0
C4, Ni/SnO	5.0	6.8

Se puede notar inicialmente de la Tabla 2.7 que efectivamente el níquel fue soportado en cada uno de los soportes seleccionados (SnO y SnO<sub>2</sub>). También se puede destacar que en el caso de los catalizadores con contenido teórico de 2.5% de Ni la cantidad experimental encontrada es representativa, en tanto que una diferencia significativa se nota en los valores para el contenido de Ni propuesto y el experimental en los sistemas C2 y C4, en los que el contenido de la fase metálica se encuentra por defecto o exceso respectivamente.

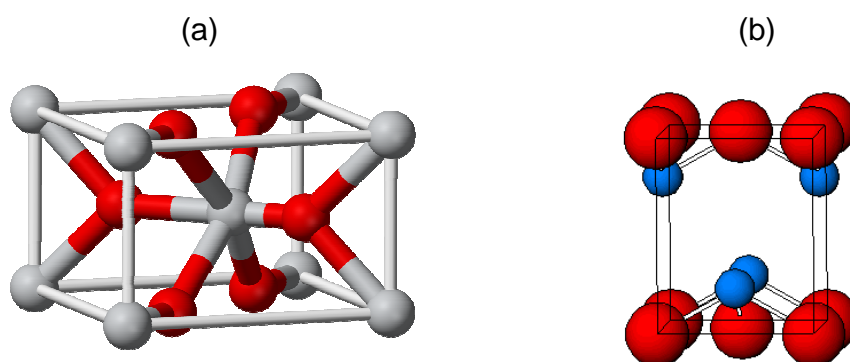
### 5.1.2 Espectroscopía Infrarroja

Como se ha mencionado antes, la espectroscopía infrarroja proporciona información acerca de los grupos funcionales presentes en los catalizadores heterogéneos preparados, y permite en algún grado evidenciar el éxito de la ruta de síntesis de los materiales. En este sentido el primer material evaluado es el soporte, casiterita y romarchita. La Figura 2.12 muestra el espectro infrarrojo obtenido para cada sólido.



**Figura 2.12.** Espectro Infrarrojo de los óxidos de estaño (II) y (IV) empleados como soportes

Para los óxidos de estaño preparados, se puede apreciar en sus espectros bandas en la región de 500 a 600  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al modo vibracional de alargamiento del enlace Sn-O [44, 47], un primer indicativo de la formación del respectivo óxido. Se puede notar que esta banda se encuentra desplazada a mas bajas frecuencias en el caso de SnO, lo cual evidencia diferencias estructurales entre los dos materiales, pues el SnO<sub>2</sub> tiene una estructura tridimensional tipo rutilo, Figura 2.13(a), en tanto que el SnO presenta una geometría tipo PbO, Figura 2.13(b).



**Figura 2.13. (a)** Estructura cristalina tipo rutilo; **(b)** estructura tipo PbO

Otras bandas significantes son las que aparecen en la región de 3400 y 1630  $\text{cm}^{-1}$ , que se asignan a los modos vibracionales  $\nu\text{OH}(\text{Sn-OH puente})$  y  $\delta\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$ , respectivamente, debidas a moléculas de agua intramoleculares o fisisorbidas en la superficie del material [44, 47].

La espectroscopía infrarroja también nos permite en algún grado, estudiar la influencia que tiene el impregnar Níquel en la estructura del soporte, por eso se muestra en la Figura 2.14 los espectros infrarrojos de los sistemas catalíticos Ni2.0% y Ni6.8% soportados en SnO. Estos espectros son muy parecidos entre ellos y con el del soporte, por lo que se puede afirmar que tras la impregnación del Ni no hay modificación significativa en la estructura cristalina del soporte, la banda correspondiente al enlace Ni-O debe aparecer en la región 400-500  $\text{cm}^{-1}$  y no es

posible observarla en este análisis. Una gran diferencia si radica en la intensidad de las bandas relacionadas a los enlaces O-H, la disminución de estas sugiere que posiblemente el Ni se esté incorporando al soporte reemplazando átomos de hidrógeno.

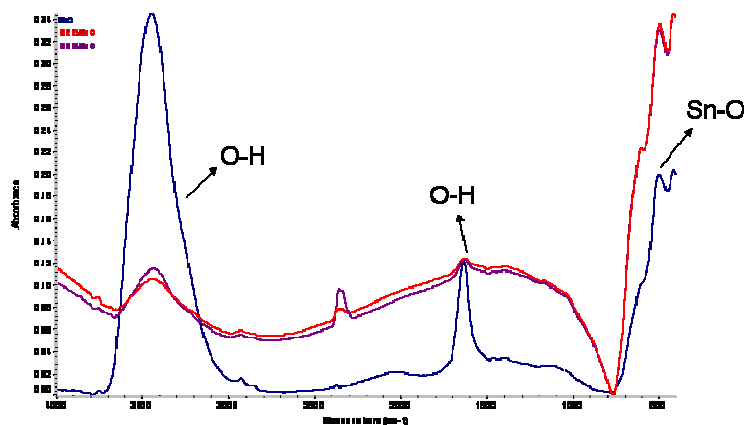


Figura 2.14. Espectro infrarrojo del sistema Ni/SnO

La Figura 2.15 muestra los espectros de infrarrojo correspondiente a los sistemas Ni/SnO<sub>2</sub>. Como en el caso anterior no se notan cambios significativos entre los diferentes espectros y por ello concluimos que no hay una alteración en la estructura del soporte tras la impregnación del metal.

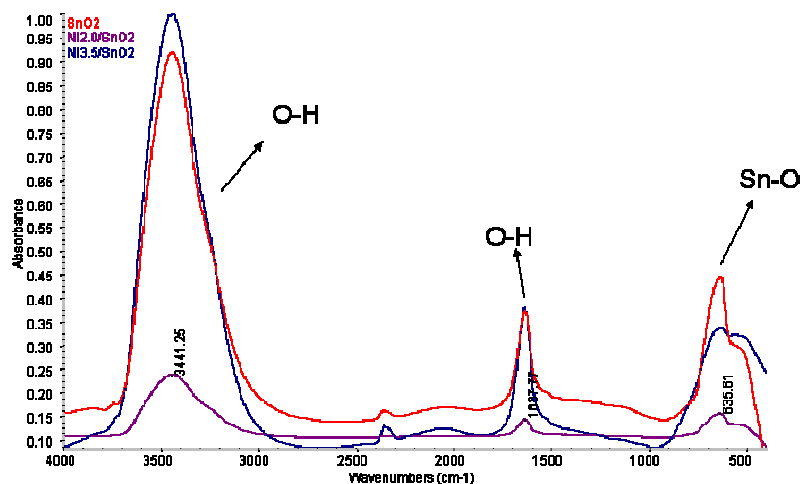


Figura 2.15. Espectro infrarrojo del sistema Ni/SnO<sub>2</sub>

### 5.1.3 Área Superficial

Un importante parámetro en catálisis heterogénea es el área superficial del material catalítico, al tratarse esta de un proceso superficial. Por tanto una estimación de este parámetro permite evidenciar características de la actividad del material para aplicaciones catalíticas. En la Tabla 2.8 se muestran las áreas superficiales medidas a los soportes y cada uno de los catalizadores preparados.

**Tabla 2.8.** Áreas superficiales de los soportes y sistemas catalíticos

Sistema	S ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
SnO <sub>2</sub>	55.60
SnO	22.80
C1, Ni 2.3/SnO <sub>2</sub>	47.26
C2, Ni3.5/SnO <sub>2</sub>	42.27
C3, Ni 2.0/SnO	16.80
C4, Ni 6.8/SnO	16.30

El primer resultado obtenido de los análisis de área superficial es que los dos soportes presentan una diferencia considerable en el valor de sus áreas superficiales específicas, pues la del SnO<sub>2</sub> es prácticamente tres veces la del SnO. Aunque el área superficial es un requisito para la actividad de un catalizador, es decir, a mayor área mayor actividad, ya que hay mayores posibilidades de encontrar sitios activos no sólo en la superficie del grano catalítico sino en su interior, aunque el área superficial de los soportes de interés presentan un valor importante respecto a otros soportes, existen reportes en los cuales, sólidos con áreas superficiales más grandes presentan la más baja actividad en comparación a soportes con áreas hasta 10 veces menor [41]. Esto indica que no se puede juzgar de entrada la actividad de un sólido por su área superficial.

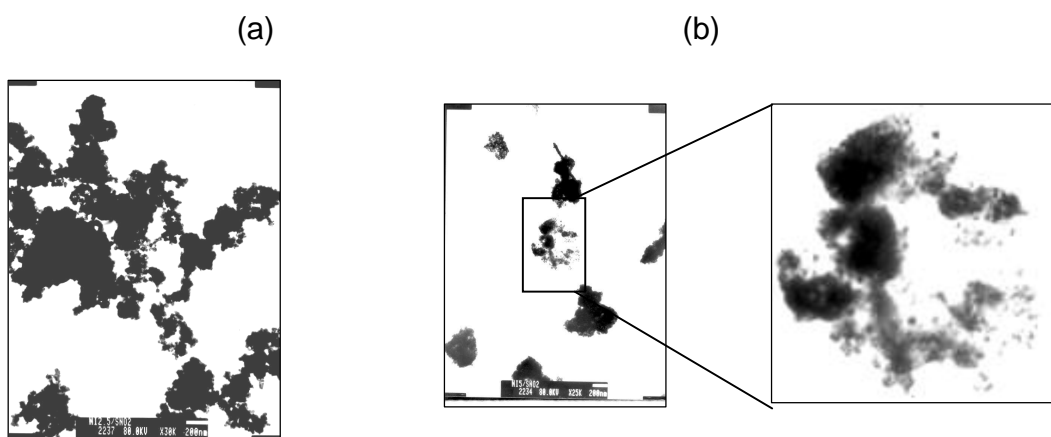
Al observar los valores del área superficial de los catalizadores, se nota que la impregnación del metal conlleva a una disminución del área superficial del soporte. Lo anterior indica que la deposición de Ni elimina rugosidades o cavidades del

soporte y esto hace que su área superficial disminuya. Se puede observar como entre mayor sea la cantidad del Ni adicionado mayor es la disminución del área superficial, de modo que puede intuirse la formación de aglomerados, modificando la superficie del sólido. Hay que destacar que los catalizadores son sometidos a dos tratamientos térmicos, lo que trae consigo fenómenos de sinterización que disminuyen el área superficial de los sólidos.

#### 5.1.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Esta técnica permite obtener información acerca de la conformación estructural y tamaño de las partículas obtenidas en los catalizadores.

En la Figura 2.16 se muestra las micrográficas para los sistemas Ni/SnO<sub>2</sub>. Se puede apreciar una buena dispersión de níquel en especial para el catalizador C2 y una menor dispersión para el sistema C1. Para C2 es clara la presencia de dos fases, una asociada al metal, zonas oscuras, y la otra debida al soporte, regiones claras. Las partículas de Ni presentan un tamaño aproximado de 200 nm.



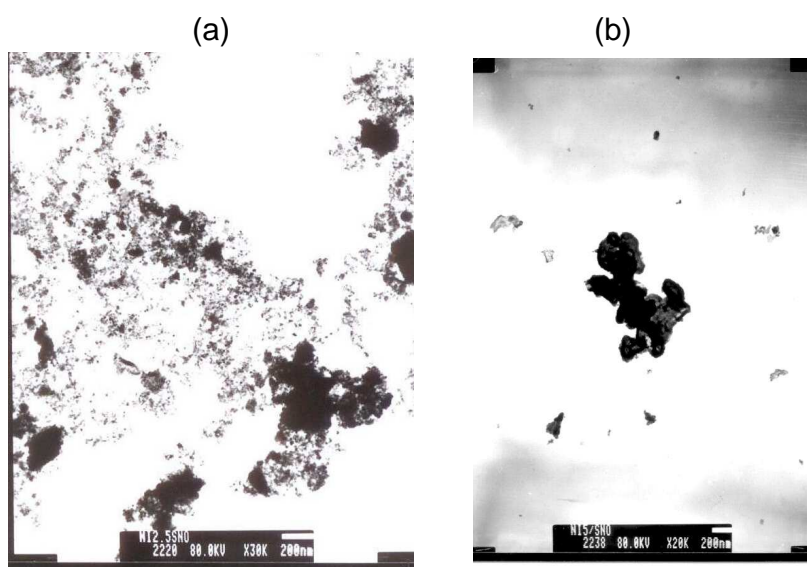
**Figura 2.16.** Micrográficas obtenidas para, (a) C1, Ni<sub>2.3</sub>/SnO<sub>2</sub>, (b) C2, Ni<sub>3.5</sub>/SnO<sub>2</sub>

En el caso de los catalizadores tipo Ni/SnO, las imágenes obtenidas, Figura 2.17, muestran que para el caso del sólido C3, Ni 2.0/SnO, se presenta una baja



homogeneidad en la dispersión del metal impregnado, y al igual que en el anterior caso se nota una región con agregados de níquel formando partículas de tamaños heterogéneos del orden de 40 a 500 nm, lo cual pudo ser promovido por el doble tratamiento térmico, la calcinación del sólido luego de la impregnación del Níquel y del proceso de reducción. Para el sistema C4, Ni 6.8/SnO, se aprecia una considerable aglomeración de níquel sobre el soporte, en este caso siendo considerablemente mayor que la presentada en C3, lo cual se asocia al hecho de un contenido dos veces mayor de fase metálica.

En general se aprecian materiales con buenas propiedades morfológicas, esto es la formación de particulados de tamaño nanométrico, pues entre más pequeño tamaño de partícula se puede asegurar una mejor interacción entre los reactivos y el catalizador y dispersiones más o menos homogéneas de la fase activa.

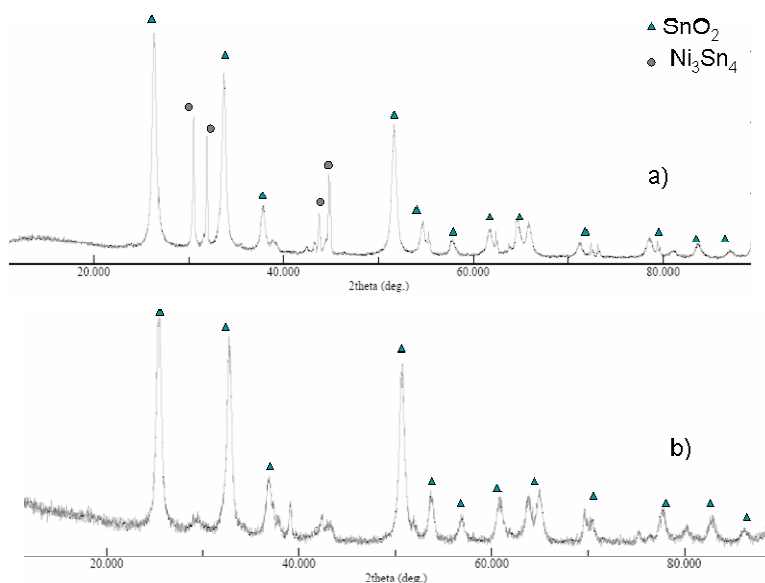


**Figura 2.17.** Micrografías obtenidas para, **(a)** Ni<sub>2.0</sub>/SnO, **(b)** Ni<sub>6.8</sub>/SnO

### 5.1.5 Difracción de Rayos X

Con el fin de estudiar la estructura de los catalizadores heterogéneos a base de níquel se llevó a cabo un análisis por difracción de rayos X, los resultados

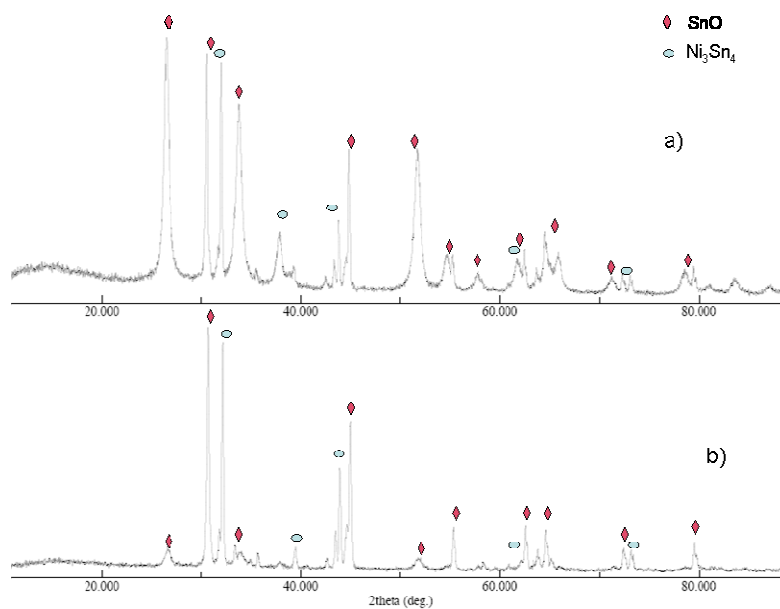
obtenidos fueron analizados con ayuda del software *Crystallographica Search-Match*. La Figura 2.18 muestra los difractogramas obtenidos para los sistemas Ni/SnO<sub>2</sub>. En la Figura 2.18a correspondiente al sistema Ni<sub>2.3</sub>/SnO<sub>2</sub>, se aprecia que la estructura cristalina del soporte casiterita con estructura tipo rutilo permanece invariable, pero se obtuvieron nuevas fases cristalinas correspondientes a especies tipo cluster formado por el níquel y el estaño de fórmula Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, de acuerdo con la carta cristalografica 4-851, promovidos por fenómenos de difusión de átomos de estaño del soporte. En el caso del catalizador Ni<sub>3.5</sub>/SnO<sub>2</sub>, Figura 2.18b, que a diferencia del anterior caso, la fase predominante es la estructura tipo rutilo de la casiterita, sin notarse alguna modificación significativa en su estructura. Tampoco se identifican fases relacionadas a compuestos internucleares formados por estaño y níquel.



**Figura 2.18.** Difractogramas obtenidos para los sistemas a) Ni<sub>2.3</sub>/SnO<sub>2</sub>, b) Ni<sub>3.5</sub>/SnO<sub>2</sub>

Ahora son objeto de análisis de difracción de rayos X los sistemas a base de SnO, Figura 2.19a y 2.19b. Para estos sistemas sus difractogramas muestran que al soportar níquel no se altera la estructura cristalina de la romarchita, al menos de

manera significativa, pues se nota que los desplazamientos  $2\theta$  característicos de esta fase cristalina del óxido de estaño permanecen constantes. Sin embargo se nota que aparecen nuevas especies relacionadas con una fuerte interacción metal soporte, relacionadas con compuestos tipo cluster de  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ , tal como se presentó en el caso de  $\text{Ni}_{2.3}/\text{SnO}_2$ . La formación de dichas especies puede ser atribuidas a una mayor dispersión de níquel, y pueden brindar ciertas propiedades al sistema catalítico [48].



**Figura 2.19.** Difractogramas obtenidos para los sistemas a)  $\text{Ni}_{2.0}/\text{SnO}$ . b)  $\text{Ni}_{6.8}/\text{SnO}$

## 5.2 Hidrogenación de ciclohexeno

### 5.2.1 Reacciones en ausencia de catalizador

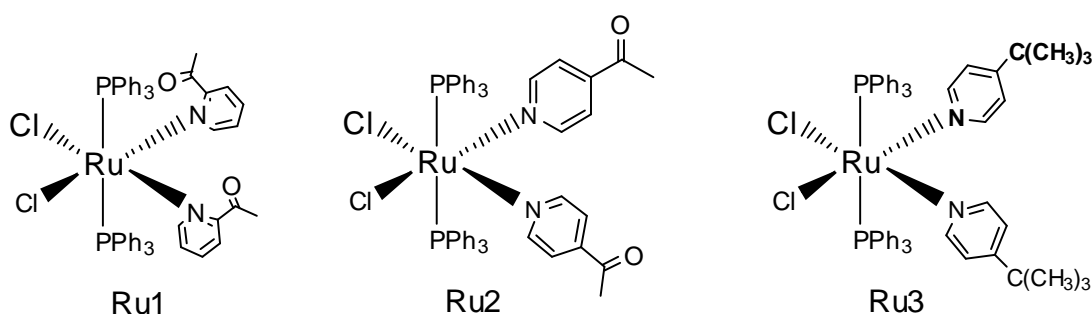
Al ser la hidrogenación una reacción exotérmica, uno de los aspectos a estudiar es el efecto de las condiciones propias bajo las cuales se efectúan la reacción, por ello el primer experimento se realizó en ausencia de catalizador (reacción blanca) con

el fin de evaluar la influencia que tienen la temperatura y la presión de hidrógeno sobre el transcurso de la reacción. Luego de someter durante 12h a cada uno de los sustratos a temperaturas de 100-150°C,  $P_{H_2}$  de 30-50 bar no se observó conversión alguna de los sustratos estudiados. Esto nos permite afirmar que en el presente estudio se puede evaluar el efecto del catalizador sobre la conversión del sustrato y además nos indica que la temperatura y la presión por si solas no son suficientes para hacer reaccionar el sustrato insaturado con el hidrógeno y que se requiere de un catalizador para vencer la energía de activación.

### 5.2.2 Hidrogenación de ciclohexeno en fase homogénea

- **Reacciones con complejos de Rutenio**

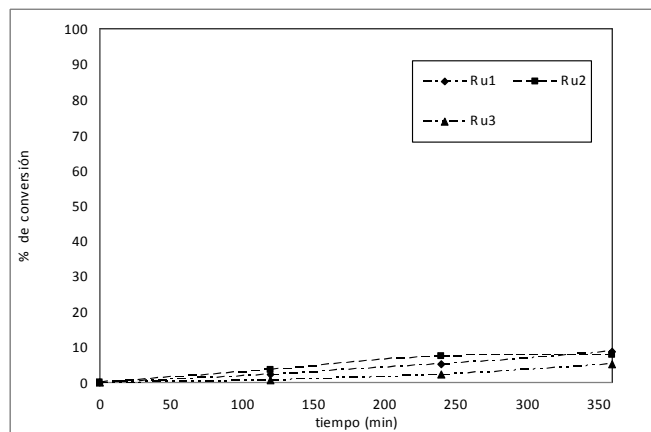
El primer grupo de catalizadores evaluado (Ru1-3) contiene como centro metálico un átomo de Rutenio y tiene ligandos cloro, trifenilfosfina y piridinas sustituidas por grupos electrodonores y electroatrayentes en diferentes posiciones del anillo aromático, formando estructuras con geometría octaédrica, Figura 2.20. En estos complejos se destaca la posición *cis* de los ligandos cloros al igual que los ligandos piridinicos, en tanto que los ligandos trifenilfosfina se localizan en posición *trans* entre si.



**Figura 2.20.** Complejos de rutenio empleados como catalizadores

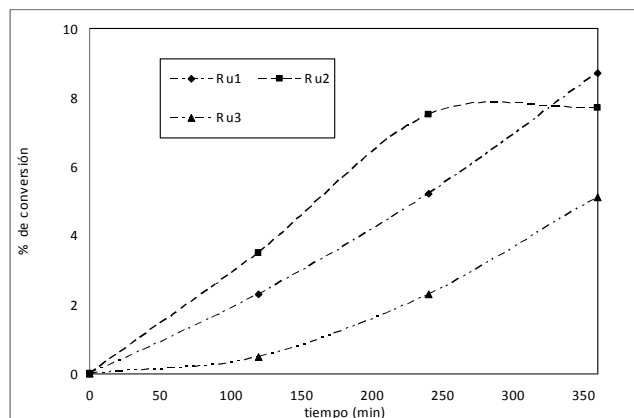
En primer lugar, la reacción de hidrogenación de ciclohexeno fué llevada a cabo a 100 °C y 30 bar por 6 horas (360 minutos). La Figura 2.21 muestra el comportamiento de los catalizadores de Rutenio durante transcurso de la reacción

en términos del porcentaje de conversión respecto del tiempo. Se aprecia claramente que los tres complejos presentan un comportamiento similar y al final un porcentaje de conversión de alrededor de 8%, con ciclohexano como único producto.



**Figura 2.21.** Conversión para ciclohexeno con los complejos de Rutenio

Una diferencia que se nota al examinar cuidadosamente el comportamiento de los diferentes catalizadores radica en la velocidad de reacción, así el complejo de Ru2 muestra la mayor velocidad, aumentando el porcentaje de conversión de ciclohexeno conforme avanzó el tiempo una vez iniciada la reacción. Figura 2.22.



**Figura 2.22.** Conversión para ciclohexeno con los complejos de Rutenio entre 0 y 10% de conversión

El complejo Ru2 se distingue por presentar el grupo sustituyente acetilo en posición 4, en tanto al variar la posición de este grupo a la 2, como en Ru1, se nota que aunque hay un aumento en la conversión, es menos efectiva que en el primer caso. Este fenómeno habla de una seria influencia de la posición del sustituyente dentro del anillo piridinico con la velocidad de reacción, pues se ve manifestado en el comportamiento electrónico del complejo, haciéndolo mas o menos dispuesto a la adición oxidativa de hidrógeno conforme el primer paso del ciclo catalítico.

Otra diferencia se observa al variar la naturaleza del sustituyente en el anillo de piridina, para el caso de Ru3, el grupo sustituyente es el *terc*-butilo ubicado en la posición 4, este grupo se caracteriza por i) ceder carga al anillo aromático, y ii) su gran tamaño; características totalmente opuestas a las del grupo acetilo, presente en Ru2 en la misma posición 4. Para este catalizador Ru3 se apreció una disminución en la velocidad al comienzo de la reacción en comparación a los otros dos sistemas, y aunque mostró una tendencia similar al final de la reacción alcanzó la mas baja conversión entre los tres sistemas. Se puede concluir de los resultados anteriores que el tipo de sustituyente, electrodonor o electroatrayente, y la posición de este en el anillo piridinico influyen en la activación del metal para permitir la formación mas rápida del hidruro tras la adición oxidativa de hidrógeno.

Aunque los complejos de rutenio explorados mostraron cierto grado de actividad en la hidrogenación de ciclohexeno, el grado de conversión es muy bajo en comparación a otros reportes de la literatura para complejos de Rutenio, como el de Kuwata y colaboradores [32] en el que se obtuvo conversión hasta del 94% de ciclohexeno con producción total de ciclohexano. En nuestro caso la baja conversión puede ser explicada a partir de lo reportado por Islam y colaboradores [15], en el estudio se mostró que la presencia de ligandos muy fuertes, como es el caso de la piridina y trifenilfosfina, trae consigo una disminución de la velocidad de reacción. Lo anterior explica, porque la presencia de grupos electrodonadores en el

anillo piridínico, como el *tert*-butilo, conllevan a una disminución mucho mayor en la velocidad de reacción que sustituyentes electroatrayentes, como el acetilo.

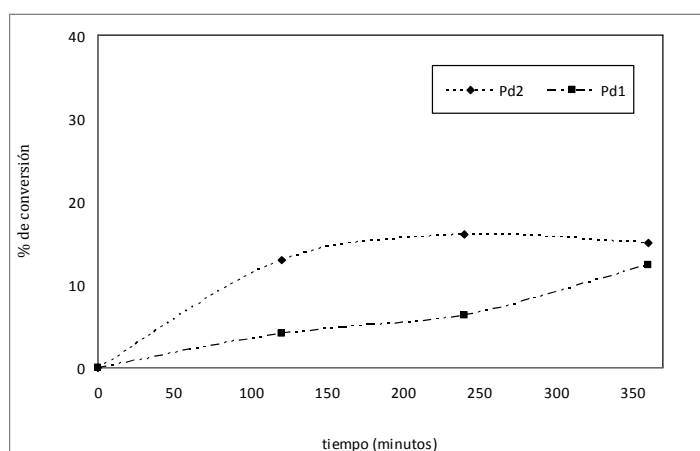
- **Reacciones con complejos de Paladio**

En la Figura 2.23 se muestran las estructuras de los dos complejos a base de Paladio empleados, Pd1 y Pd2. Estos se destacan por poseer una estructura cuadrado planar, con dos tipos de ligandos piridínicos principales, en el caso de Pd1, el anillo de piridina se encuentra sustituido por un grupo electrodonador de carga, el grupo metilo en posición tres, en tanto que para el otro complejo, Pd2 el ligando es piridina (py).



**Figura 2.23.** Complejos de Paladio empleados como catalizadores

Los resultados del comportamiento de los catalizadores de Paladio en la reacción de hidrogenación de ciclohexeno se muestran en la Figura 2.24. Un primer resultado es que se obtiene un bajo porcentaje de conversión, alrededor de 13%, pero es algo mayor que el obtenido con los complejos de Rutenio.



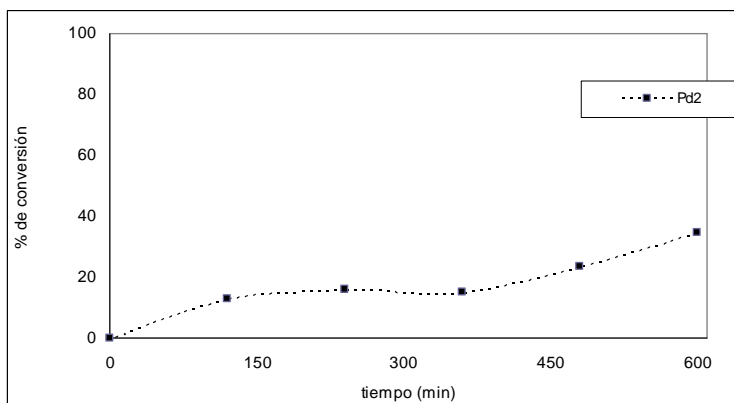
**Figura 2.24.** Conversión de ciclohexeno para los complejos de Paladio

En este caso se nota que el mayor porcentaje de conversión se obtiene con el complejo Pd2, superando con poca diferencia al obtenido con Pd1, mostrando una tendencia de activarse rápidamente una vez iniciada la reacción, alcanzando una conversión de 13% en las dos primeras horas y luego aumentando a 16% en donde permanece prácticamente constante durante las 6 horas de reacción. Para el catalizador de Paladio, Pd1, este tarda mas tiempo en activarse y formar el hidruro, alcanzando tan solo la mitad de la conversión que se logra con el catalizador Pd2 en el mismo tiempo. Lo anterior nos sugiere que el complejo de Pd1 pasa por un periodo de inducción mucho mayor y solo hasta las 6 horas su actividad es comparable con la de Pd2. En este caso, el comportamiento del catalizador durante el transcurso de la reacción es seriamente influenciado por la presencia de un sustituyente en el anillo piridinico, en este caso la presencia del grupo metilo, de naturaleza dadora satura de carga al centro metálico, quien estaría menos apto para permitir la adición de hidrógeno. Pues en este caso y a diferencia de los complejos de Rutenio, el Paladio no cuenta con otros ligandos donde depositar este exceso de carga.

- **Efecto del tiempo de reacción**

Con el fin de examinar el efecto del tiempo sobre la conversión de ciclohexeno de los catalizadores en la reacción de hidrogenación, se evaluó el catalizador que presentó el mas alto porcentaje de conversión bajo las mismas condiciones de temperatura y  $P_{H_2}$  pero a 10 horas de reacción. El catalizador seleccionado fue el complejo Pd2 y en la Figura 2.25 se muestra el resultado del estudio.





**Figura 2.25.** Reacción de hidrogenación de ciclohexeno a 10 horas con el catalizador

Se aprecia que luego de las 6 horas de reacción cuando se ha alcanzado un 16%, el porcentaje de conversión presenta un incremento significativo hasta alcanzar un máximo de 35% a las 10 horas de reacción. Lo anterior nos muestra que es necesario un tiempo de activación del sistema catalítico para generar las especies activas que producen la hidrogenación del doble enlace.

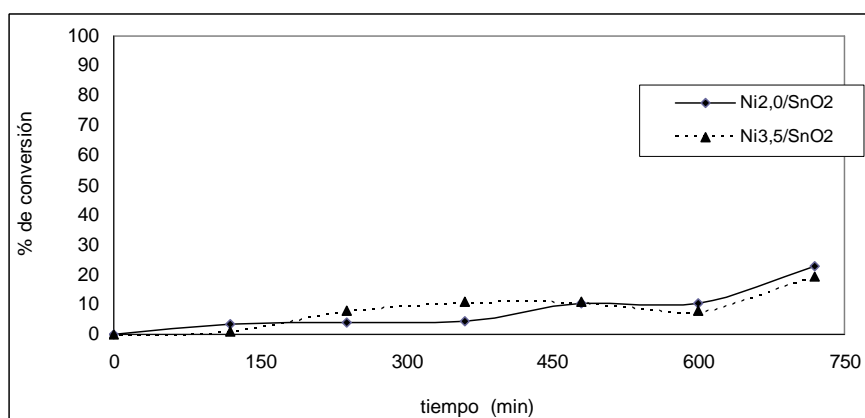
### 5.2.3 Reacción de hidrogenación de ciclohexeno en fase heterogénea

Para esta sección se emplearon catalizadores a base de Níquel soportado en óxidos de estaño (II) y (IV). Para efectos de comparación las reacciones fueron llevadas a cabo bajo las mismas condiciones de temperatura y de  $P_{H_2}$  descritas para las hidrogenaciones en fase homogénea, solo que se realizaron a 12 horas.

- **Reacciones con sistemas Ni/SnO<sub>2</sub>**

Los sistemas seleccionados en este caso fueron Ni 2.3% (C1) y Ni 3.5% (C2), cuyas actividades se muestran en términos del porcentaje de conversión de ciclohexeno respecto del tiempo transcurrido, Figura 2.26. Se nota que al inicio de la reacción, las dos primeras horas, el catalizador C1 muestra una actividad mas

alta que la de C2, sin embargo esta no supera un 5%. En las siguientes 6 horas, la conversión de ciclohexeno en presencia de C1 permanece constante, en tanto que la de C2 aumenta hasta un valor de 10% y se mantiene en este valor durante todo el intervalo de tiempo. Esto indica que en C2, quien posee el mayor contenido de níquel y un área superficial menor, la difusión de las especies reaccionantes es mas lenta al inicio de la reacción y luego tras superarse un periodo de inducción, en el cual se satura la superficie con las especies activas, la conversión a ciclohexano aumenta considerablemente. Al final de la reacción, 12 horas, la conversión de los dos sistemas catalíticos aumenta de manera muy similar, alcanzándose con ambos una conversión cercana a 20%, con ciclohexano como único producto detectado.

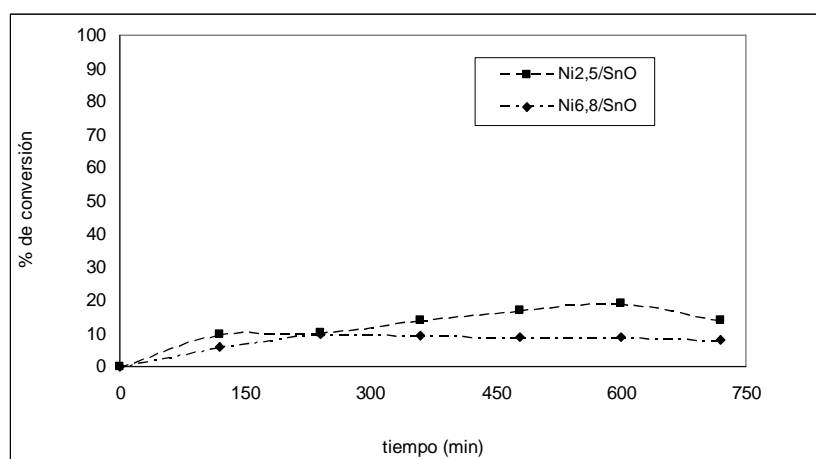


**Figura 2.26.** Hidrogenación de ciclohexeno con sistemas Ni/SnO<sub>2</sub>

En comparación a los sistemas homogéneos la conversión alcanzada con estos catalizadores es muy similar, solo que con los complejos de Paladio se obtuvo una actividad muy similar en prácticamente la mitad del tiempo (6 horas), mientras que a 10 horas con el complejo Pd<sub>2</sub> se obtuvo cerca del doble de conversión. Esto nos puede dar indicios sobre una efectividad ligeramente mayor de los catalizadores homogéneos, pero tal diferencia radica i) en los fenómenos de difusión asociados a la catálisis heterogénea y ii) a un metal como el Níquel mucho menos activo que los presentes en los complejos organometálicos, Paladio y Rutenio.

- **Reacciones con sistemas Ni/SnO**

Respecto del uso de SnO como soporte en reacciones de hidrogenación no se conoce ningún reporte, así que este estudio resulta en la primera exploración de este material como soporte en la hidrogenación de ciclohexeno. En la Figura 2.27 se muestra el comportamiento de los sólidos, Ni 2.0% (C3) y 6.8% (C4) soportados en SnO, en función del tiempo.



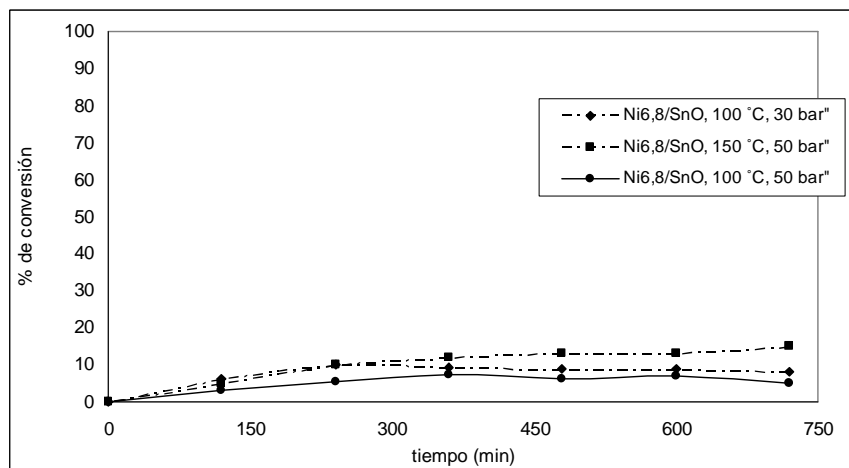
**Figura 2.27.** Hidrogenación de ciclohexeno con sistemas Ni/SnO

Como primera idea, se puede destacar que los sistemas mostraron actividad frente a la hidrogenación de ciclohexeno, aunque esta es menor, se alcanzó un máximo de 20% de conversión, en comparación con los sistemas de SnO<sub>2</sub>, generándose ciclohexano como único producto. Para los sistemas C3 y C4, la tendencia marcada es a aumentar la producción de ciclohexano una vez se alcanza la condición de reacción, pero en el caso de C3 la conversión aumenta progresivamente hasta el valor máximo de 20% luego de 10 horas de reacción. En tanto que con C4 se alcanza un valor constante de conversión de 10% tras dos horas y prácticamente se mantiene este valor de manera constante durante el resto de tiempo. Aquí se evidencia que el catalizador con mayor área superficial, C3, muestra la mayor actividad, mostrando la dependencia en fase heterogénea de la reactividad de las especies involucradas con fenómenos de adsorción en el

catalizador. Igualmente se muestra como la mayor presencia de sitios activos, permite obtener un mayor porcentaje de conversión.

- **Influencia de las condiciones de reacción**

Si bien los catalizadores heterogéneos obtenidos mostraron cierto grado de actividad en la hidrogenación de ciclohexeno, en algunos casos comparable a la obtenida con catalizadores homogéneos, bajo las mismas condiciones de reacción, es atribuible en parte a los factores de difusión asociados a la catálisis heterogénea, los cuales se hacen menos importantes al emplear condiciones de reacción mas fuertes. Es por eso que se seleccionó el catalizador heterogéneo C4, que presentó la mas baja conversión entre todos los sistemas, para estudiar la influencia de condiciones de reacción, en busca de examinar como afectan la temperatura y la  $P_{H_2}$  a la reacción bajo el mismo sistema catalítico. Estas condiciones fueron 100 °C y 50 bar y 150 °C y 30 bar. En la Figura 2.28 se comparan las conversiones para el catalizador C4 bajo diversas condiciones de temperatura y  $P_{H_2}$ .



**Figura 2.28.** Hidrogenación de ciclohexeno con Ni6.8/SnO bajo diferentes condiciones de reacción

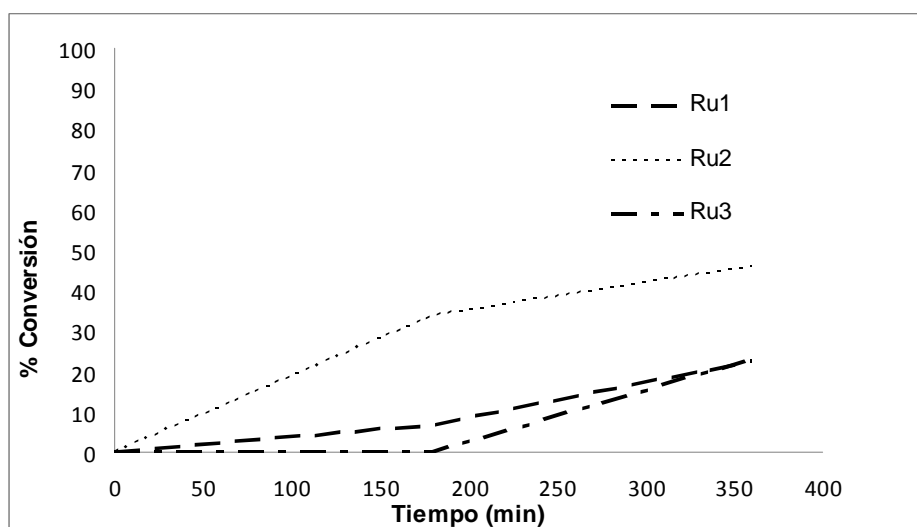
De la Figura 2.28 se destaca que al aumentar las condiciones aumenta significativamente la conversión de ciclohexeno, especialmente cuando se incrementan de manera conjunta la temperatura y la presión: El efecto se traduce en un incremento en la difusión hacia los sitios activos del catalizador de las sustancias reaccionantes, el hidrógeno gaseoso y el ciclohexeno. De manera conjunta con el incremento en la difusión, se incrementa la solubilidad del hidrógeno en la fase líquida [49].

### 5.3 Hidrogenación de oleato de metilo

#### 5.3.1 Reacciones en fase homogénea

- Reacciones con complejos de Rutenio

La Figura 2.29 muestra que en general los tres complejos son activos para la hidrogenación de oleato de metilo, mostrando una tendencia de aumento de la conversión con el transcurso del tiempo, hasta un máximo de 47%.



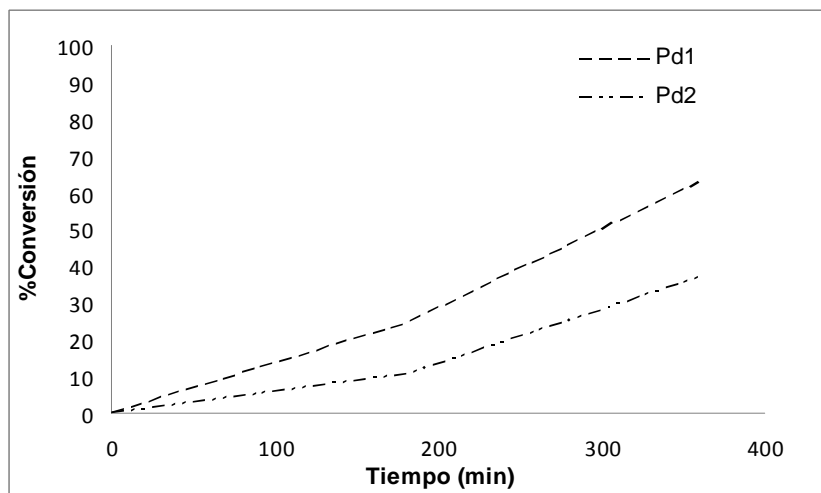
**Figura 2.29.** Reacción de hidrogenación de oleato de metilo con catalizadores de Rutenio

Llaman la atención dos hechos: el primero, que los complejos con iguales sustituyentes pero en diferente posición, Ru1 y Ru2, producen porcentajes de conversión muy diferentes entre ellos, alrededor de 20%; ello indica que al cambiar la posición del grupo acetil, de 2 a la 4, el complejo se activa. Lo anterior es consistente con una rápida activación del complejo, generada por la disociación de uno o varios ligandos PPh<sub>3</sub>, sugiriendo que efectos estéricos afectan esta disociación, a demás, si se tiene en cuenta la voluminosidad del oleato de metilo.

El otro hecho sobresaliente es que al variar el tipo de sustituyente del anillo de piridina en Ru3, el porcentaje de conversión es similar al obtenido con Ru2. El comportamiento descrito puede ser explicado por la naturaleza de los sustituyentes del anillo de piridina, el grupo *terc*-butilo es un electrodonor, en tanto que el grupo acetilo es de carácter electroatrayente, esto afecta la densidad de carga del anillo aromático heterocíclico, incidiendo rotundamente en la densidad electrónica del centro metálico, generando un aumento en esta, provocando una disminución en el carácter ácido del metal, situación que trae consigo una disminución en la conversión de ciclohexeno, al no poder este sustrato coordinarse al metal.

- **Reacciones con complejos de Paladio**

La Figura 2.30 muestra el comportamiento de los catalizadores de Paladio en función del tiempo para la conversión de oleato de metilo. Se puede apreciar una tendencia similar a la presentada por los catalizadores de Rutenio, siendo activos frente a la hidrogenación de oleato de metilo y el porcentaje de conversión aumenta con el transcurso del tiempo, alcanzándose un porcentaje de conversión de 63% con el catalizador Pd1.

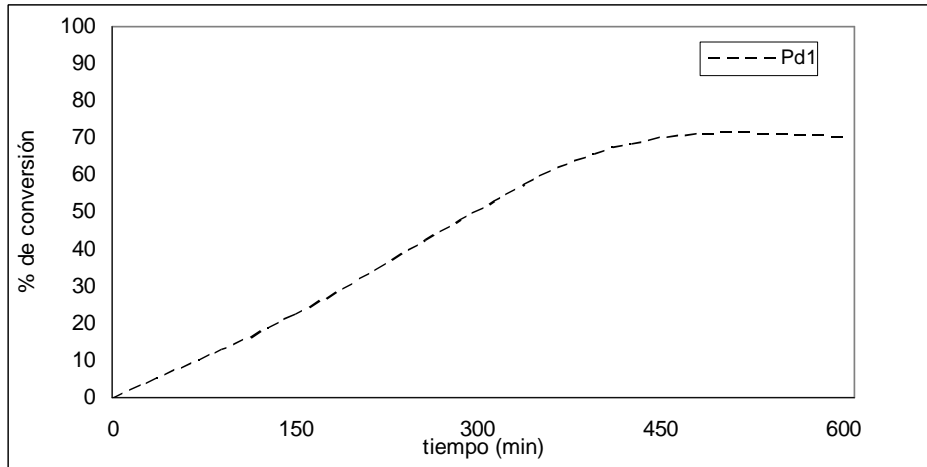


**Figura 2.30.** Reacción de hidrogenación de oleato de metilo con catalizadores de Paladio

De la Figura 2.30 se puede destacar que el porcentaje de conversión para la hidrogenación de oleato de metilo se ve igualmente afectado por la presencia de sustituyentes en el anillo piridinico, pues en el caso donde el ligando es piridina se alcanzó la más alta conversión, 63%, en contraste al 37% obtenido cuando sobre el anillo piridinico se incluye un grupo metilo. Esto muestra que el sustituyente en el segundo caso que es de naturaleza electrodonadora, modifica las propiedades electrónicas del metal, dejándolo menos disponible para la coordinación del sustrato.

- **Efecto del tiempo de reacción**

Se estudió la reacción de hidrogenación de oleato de metilo, pero en este caso en un tiempo de 10 horas, Figura 2.31, para estimar el comportamiento del catalizador en un tiempo posterior a 6 horas. El catalizador seleccionado fue Pd1, dado que mostró una diferencia de actividad dependiendo del sustrato a hidrogenar, en el caso del ciclohexeno el sistema mostró una mayor actividad luego de 6 horas, mientras que para el oleato de metilo la conversión es constante entre 6 y 10 horas. Es decir, el catalizador alcanza su mayor actividad en 6 horas.



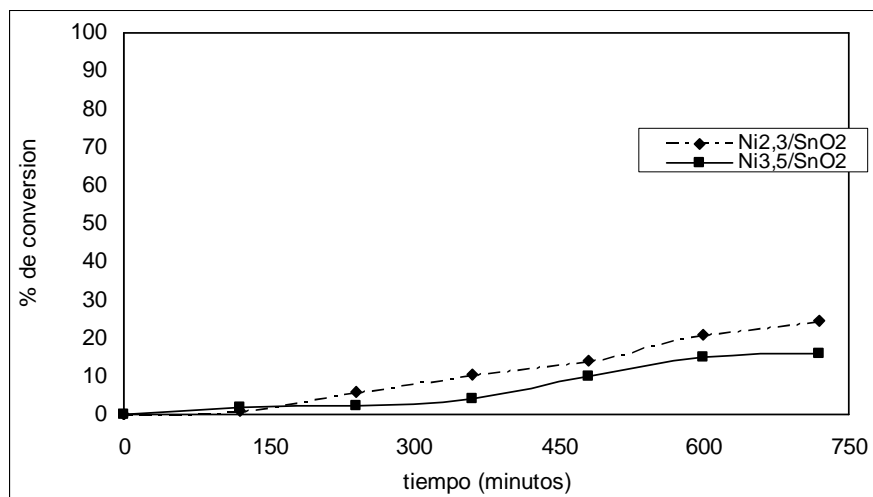
**Figura 2.31.** Hidrogenación de oleato de metilo a 12 horas con catalizador Pd1

### 5.3.2 Reacciones en fase heterogénea

- **Reacciones con sistemas Ni/SnO<sub>2</sub>**

La Figura 2.32 muestra el progreso de la reacción de hidrogenación de oleato de metilo llevada a cabo con los sistemas heterogéneos C3 y C4, a 100 °C y 30 bar durante 12 horas. En la mencionada figura se revela inicialmente una baja actividad de los sistemas catalíticos respecto de los homogéneos, con porcentajes de conversión de hasta la mitad, en el doble de tiempo. Una vez más, el resultado indica que en el proceso heterogéneo la reactividad está limitada por fenómenos de difusión y de interacción superficial, en tanto que en fase homogénea las moléculas de catalizador están mucho más dispuestas para permitir la adición de hidrógeno al doble enlace de la molécula orgánica de interés.





**Figura 2.32.** Reacción de hidrogenación de oleato de metilo con sistemas Ni/SnO<sub>2</sub>

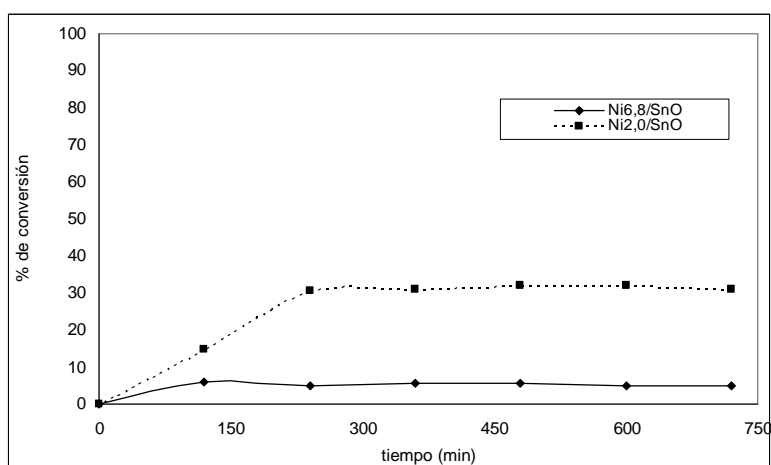
Comparando los dos catalizadores C3 y C4, se aprecia como hay un aumento de la conversión proporcional al avance del tiempo, en especial para el catalizador C1, mientras que para C2 se supera un tiempo de inducción de 6 horas donde se puede pensar es la saturación de los sitios activos por las moléculas de hidrógeno. En este caso el único producto detectado fue estearato de metilo, obtenido por la hidrogenación del doble C=C. Este aspecto es de suma importancia, pues se pudo haber obtenido el alcohol oleico, por reducción de la función ester, pero como lo mostró Castro, este solo se obtiene a temperatura y presión mayores a 270 °C y 80 bar respectivamente [35].

De estos resultados se puede indicar que la carga del metal influye notablemente en la actividad del catalizador. Esto tiene que ver con la dispersión de este sobre el soporte, cuando hay poco contenido de metal (2.0%) hay una mejor dispersión y la actividad es mayor, en tanto que al aumentar la carga de Níquel, a 3.5%, se aumentan la formación de agregados hay menor disponibilidad de los sitios activos y el catalizador disminuye su desempeño. Manoranjan y col. [50] encontraron un comportamiento similar en la hidrogenación de 2-piridinacarboxaldehido al alcohol

respectivo en sistemas monometálicos de Ni soportados en alúmina, a un 2% de carga del metal se encontró un rendimiento del 79 % y al aumentar la carga a 5 % el rendimiento disminuyó a un 45 %.

- **Reacciones con sistemas Ni/SnO**

Para los sistemas de Níquel soportados en óxido de estaño (II), ambos sistemas muestran una actividad creciente al inicio de la reacción, para alcanzar sus valores máximos de conversión a 30% y a 5% para C3 y C4, respectivamente, Figura 2.33. Con estos dos sistemas los reactivos parecen interaccionan rápidamente con los sitios activos de ambos catalizadores sin presentarse los fenómenos de inducción observados en el caso anterior. Lo anterior es explicado por una mayor afinidad del soporte SnO hacia el reactivo orgánico, dado por el valor de área superficial activa.



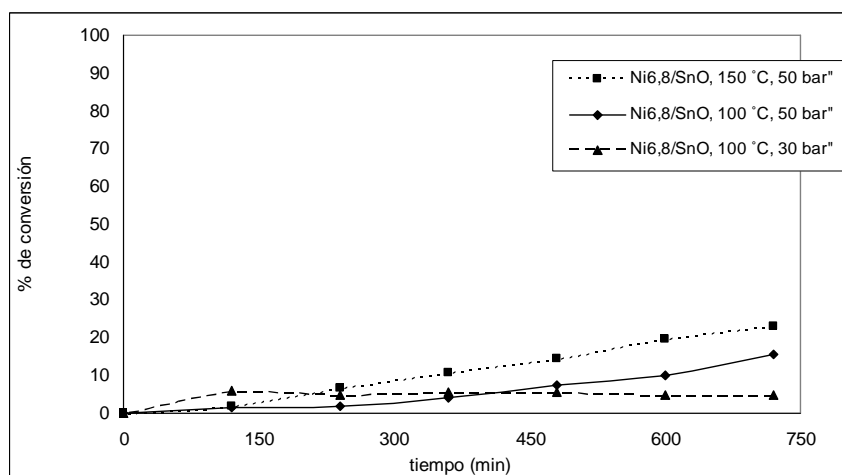
**Figura 2.33.** Hidrogenación de oleato de metilo con sistemas Ni/SnO

De la anterior figura se destaca la diferencia significativa en actividad al aumentar la carga de metal, sobre todo si se tiene en cuenta que con C4 se obtuvo la más alta, 6.8%, tal como se presentó en el caso de los sistemas de

óxido de estaño (IV). En este caso con un porcentaje tan alto se obtuvo la más baja conversión entre todos los catalizadores heterogéneos. El fenómeno ocurrido sugiere que rápidamente son ocupados los sitios más disponibles para la reacción de hidrogenación, para alcanzar la máxima conversión, luego de la cual no se consiguen alcanzar otras zonas activas, que de por sí pueden ser pocas por la alta formación de aglomerados, según se evidenció por las imágenes MET.

- **Influencia de las condiciones de reacción**

Al igual que se hizo en el caso de la reacción de hidrogenación de ciclohexeno, se seleccionó C4 como el catalizador con menor actividad, para estudiarlo bajo condiciones de reacción más fuertes, estas fueron 100 °C y 50 bar, y 150 °C y 50 bar. En la Figura 2.34 se muestra el seguimiento de la reacción bajo estas condiciones, así como la curva obtenida bajo las condiciones normales de trabajo.



**Figura 2.34.** Reacción de hidrogenación de oleato de metilo bajo diversas condiciones de reacción

Se nota de la anterior figura, que solo el aumento de la presión es suficiente para conseguir un aumento de tres veces en la conversión de oleato de metilo, pues un aumento en la presión provoca un aumento en la solubilidad del ester [49]. Se

sabe que para aumentar aun mas la conversión con catalizadores de tipo Ni/SnO<sub>x</sub>, se debe trabajar a presiones superiores o cercanas a 80 bar, por debajo de esta presión estos catalizadores han mostrado bajo rendimiento [35]. Una tendencia similar fue obtenida por Piccirilli y col. [51], quienes encontraron que en la hidrogenación de oleato de metilo con catalizadores de Co-Sn-B en un rango de 40-80 bar, la conversión aumentaba a medida que lo hacía la presión.

Ahora en el caso de un aumento conjunto de la temperatura y P<sub>H<sub>2</sub></sub> se nota un considerable aumento en la conversión, bajo estas condiciones se ayuda a vencer la energía de activación propia de la reacción de hidrogenación, además que se disminuye la resistencia al transporte de hidrógeno hacia los sitios activos del catalizador, con un inherente aumento en la solubilidad de este reactivo en la fase líquida. De lo anterior se comprueba que para que este tipo de catalizadores de Níquel tengan una actividad comparable a la de catalizadores homogéneos, se requiere aumentar las condiciones de reacción, temperatura, P<sub>H<sub>2</sub></sub>, y tiempo de reacción.

### 5.4. Estudio de la estabilidad del catalizador

Para verificar la estabilidad de la fase metálica depositada en los respectivos soportes, es decir detectar si se presenta lixiviación de Níquel durante las reacciones de hidrogenación con cada uno de los substratos a 100 °C y 30 bar de P<sub>H<sub>2</sub></sub> el catalizador fue separado al final de cada reacción y sometido a análisis de contenido de Níquel. En este sentido se presenta la Tabla 2.9, en la que se compara el contenido de metal al inicio y al final de cada reacción. Se puede apreciar en todos los casos que el contenido de Ni prácticamente permanece constante al término de cada procedimiento de hidrogenación, lo que se puede traducir en una unión fuerte del Ni al soporte, ayudado sobre todo por la formación de los aglomerados.

**Tabla 2.9.** Contenido de Ni al inicio y final de cada reacción de hidrogenación

Catalizador	% de Níquel		
	inicio	Ciclohexeno	Oleato de metilo
C1	2.3	2.2	2.3
C2	3.5	3.4	3.4
C3	2.0	2.0	2.0
C4	6.8	6.8	6.7

## 6. Conclusiones

La caracterización de los catalizadores heterogéneos a base de níquel soportado en óxidos de estaño (II) y (IV), permite concluir que se obtuvieron catalizadores con buenas propiedades morfológicas, el soporte mantuvo su estructura cristalina sin ser afectada por la adición de níquel y los tratamientos térmicos, aunque se evidenció la formación de nuevas especies tipo cluster de Ni-Sn. Igualmente los catalizadores mostraron ser estables luego de las reacciones sin manifestarse lixiviación de níquel.

La hidrogenación catalítica de ciclohexeno y oleato de metilo con complejos a base de paladio y rutenio con ligandos piridínicos mostró ser afectada por la naturaleza y tipo del sustituyente sobre el anillo piridina. Así sustituyentes electroatrayentes provocaron una mayor activación del centro metálico, con una consecuente alta velocidad de reacción. La reacción se ve favorecida por un mayor carácter ácido de Lewis del paladio respecto al rutenio.

En general, la hidrogenación de oleato de metilo y ciclohexeno mostró ser mas efectiva con catalizadores homogéneos que con catalizadores heterogéneos, pues se obtuvieron conversiones superiores en la mitad del tiempo invertido con catalizadores heterogéneos, a las mismas condiciones de reacción.

Los catalizadores heterogéneos estudiados mostraron ser activos en la hidrogenación catalítica de ciclohexeno y oleato de metilo, mostrando que su rendimiento se incrementa con el aumento de las condiciones de reacción, pues es un proceso limitado por fenómenos de transporte de masa y son superados con condiciones de reacción.

---

### Referencias Bibliográficas

- [1] Morrison, R.T. y Boyd, R.N. *Química Orgánica*. Addison-Wesley Iberoamericana. Quinta edición. (1990). Pág. 299-301.
- [2] (On Line) *Hydrogenation*, *Wikipedia the free Encyclopedia*. Disponible en: <http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogenation>. Fecha de consulta: 20 de marzo de 2008.
- [3] Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P. *Organic Chemistry*. Oxford University Press. Primera edición. New York. 2001. Págs. 623-627.
- [4] Wade, L.G. *Química Orgánica*. Pearson Education. Segunda edición. México. 1993. Págs. 360, 361.
- [5] Astruc, D. *Organometallic Chemistry and Catalysis*. Springer. Berlin. 2007. Págs. 357-361.
- [6] Kuba, G. J. *Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes*. Kluwer Academic-Plenum Publishers. New York. 2001. Págs. 50-80.
- [7] Silva, A.R.; Wilson, K.; Clark, J.H.; Freire, C. *Microporous and Mesoporous Materials*. 91 (2006) Págs. 128-138.

- [8] Shuliang Lu, William W. Lonergan, Jeffery P. Bosco, Songrui Wang, Yuexiang Zhua, Youchang Xie, Jingguang G. Chen. *Journal of Catalysis* 259 (2008) Pág. 260–268
- [9] Son, K.; Mavrikakis, M.; Gland, L. G. *Journal. Physical. Chemistry.* 99 (1995), Págs. 6270-6272
- [10] Shibiao, R.; Jinheng, Q.; Chunyan, W.; Bolian, X.; Yining, F.; Yi, C. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, 28(7), Págs. 651-656
- [11] Cagnola, E.A.; Quiroga, M.E.; Liprandi, D.A., L`Argentiére, P.C. *Applied Catalysis A: General.* 274 (2004), Págs. 205-212.
- [12] Centomo, P.; Zecca, M.; Kralik, M.; Gasparovicova, D.; Jerabek, K.; Canton, P.; Corain, B.. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 300 (2009) Pág. 48–58 *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 300 (2009) 48–58.
- [13] Okhlopkova, L.B. *Applied Catalysis A: General.* 355 (2009) Pág. 115–122.
- [14] [Accepted manuscript] Khodadadi-Moghaddam, M.; Habibi-Yangjeh, A.; Gholami, M.R.. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2008), doi:10.1016/j.molcata.2009.02.018.
- [15] Islam, S.M.; Tuhina, K.; Mubarak, M.; Mondal, P. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 297 (2009) Pág. 18–25.
- [16] [Article in press]. Capula Colindres, S.; Vargas García, J.R.; Toledo Antonio, J.A.; Angeles Chavez, C. *Journal of Alloys and Compounds.* (2008).
- [17] [Article in press] Redel, E.; Krämer, J.; Thomann, R.; Janiak, C. *Journal of Organometallic Chemistry* (2008)
- [18] Komatsu, T.; Kishi, T.; Gorai T. *Journal of Catalysis* 259 (2008) Pág. 174–182.
- [19] Marcos, J.; Kiyohara P.; Masunaga, S. H.; Jardim R. F.; Rossi L. M. *Applied Catalysis A: General* 338 (2008) Pág. 52–57.

- [20] Lemus-Yegres, L.J.; Román-Martínez, M.C.; Such-Basáñez, I.; Salinas-Martínez de Lecea, C. *Microporous and Mesoporous Materials*. 109 (2008) Pág. 305–316.
- [21] Bolaños, A.; Cuenú, F.; Vargas, R. *Polyhedron*. Vol. 15, No. 5 (1996), Págs. 909-915.
- [22] Bolaños, A.; Cuenú, F.; Vargas, R. *Bol. Soc. Chil. Quím.* 41 (1996), Pág. 39.
- [23] Corbridge, D. *J. Appl. Chem.* 6, (1956), Pág. 853.
- [24] Ziegler, T. *Inorg. Chem.* 36, (1997), Pág. 5031.
- [25] Shaw, B. *Chem. Soc. A.* 36, (1968), Pág. 5031.
- [26] Bailar, J.C.; et al. (Eds.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 1975. vol 3, Pág. 1234.
- [27] Halpern, J. in: *Homogeneous Catalysis*, American Chemical Society, 1968. Chapter 1.
- [28] Tas, E.; Kilic, A.; Durgun, M.; Yilmaz, I.; Ozdemir, I.; Gurbuz, N. *Journal of Organometallic Chemistry* 694 (2009) Pág. 446–454.
- [29] Lee, H. S.; Bae, J. Y.; Ko, J.; Kang, Y. S.; Kim, H. S.; Kim, S. J.; Chung, J. H.; Kang, S. O.. *Journal of Organometallic Chemistry*. 614–615 (2000) Pág. 83–91.
- [30] Taqui Khan, M. M.; Samad, S. A.; Shirin, Z.; Siddiqui, M. R. H. *Journal of Molecular Catalysis*. Vol. 54, 1, (1989), Pág. 81-94.
- [31] Muon, K.; Huh, S. S.; Jun, M. J. *Polyhedron*, 18 (1999) Pág. 469-479.
- [32] Shigeki, K.; Satoshi, K.; Takao, I. *Polyhedron* 26 (2007) Pág. 4659–4663.
- [33] Li, T.; Zhang, W.; Zhenhu Lee, R.; Zhong, Q. *Food Chemistry* Vol. 114. (2009). Pág. 447–452.



- [34] V. Deliy, I.L. Simakova, N. Ravasio, R. Psaro. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 357. (2009). Pág. 170–177.
- [35] A. Castro. “Obtención de alcoholes grasos por hidrogenación de esteres metílicos provenientes del aceite de palma utilizando catalizadores a base de estaño”. Tesis para optar al título de Químico, Universidad del Cauca. 2005. Págs. 70-104.
- [36] Corradini, S.A. da S.; Lenzi, G.G.; Lenzi, M.K.; Soares, C.M.F.; Santos, O.A.A.. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) Pág. 4865–4870.
- [37] Pouilloux, Y.; Autin, F.; Barrault, J.. *Catalysis Today* 63 (2000) Pág. 87–100.
- [38] Pouilloux, Y.; Piccirilli, A.; Barrault, J.. *Journal of molecular catalysis A: Chemical*. Vol. 108. (1996). Pág.161-166.
- [39] Deliy, I.V.; Simakova, I.L.; Ravasio, N.; Psaro, R. *Applied Catalysis A: General* 357 (2009) Pág.170–177.
- [40] Deliy, I.V.; Maksimchuk, N.V.; Psaro, R.; Ravasio, N.; Dal Santo, V.; Recchia, S.; Paukshtis, E.A.; Golovin, A.V.; Semikolenov, V.A. *Applied Catalysis A: General*. 279 (2005) Pág. 99–107.
- [41] Itatani, H.; Bailar, Jr, J.C. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*. Vol. 44. (1967). Pág. 147-151.
- [42] Mostafa, G. M.; Nagaoka, T.; Ogura, K. *Electrochimica acta*. Vol. 41. No. 17. (1996). Pág. 2773-2780.
- [43] Bolaños, A.; Cuenú, F.; Vargas, R. *Boletín de la sociedad chilena de química*. Vol. 47. No. 4. (2002). Pág. 1-14.
- [44] Ávila, H.A.; Rodríguez-Páez, J.E.. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 355 (2009) Pág. 885–890.
- [45] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.. *Principios de Análisis Instrumental*. 5 Ed. Mc. Graw Hill, (2002) Madrid. Págs. 219-236, 409-415

[46] **J. W. Niemantsverdriet.** *Spectroscopy in Catálisis*. Editorial Wiley-VCH3, ed. Weinheim. Págs. 147-248.

[47] **Ararat Ibarquen, C.; Mosquera, A.; Parra, R.; Castro, M.S.; Rodríguez-Páez, J.E.** *Materials Chemistry and Physics*.101 (2007) Pág. 433–440.

[48] **Brico, J. L.; Laine, J. J.** *Journal of Catalysis*. 139 (1993) Pág. 540.

[49] **Muttzall, K.M.K.; Van Den Berg, P.J.** *Chemical reactions engineering, Process of the 4<sup>th</sup> European symposium*, Pergamon Press, Brussels 1968, p 277-285

[50] **Manoranjan, B.; Lakshmi, M.; Rahman, A.** *Journal of molecular catalysis* 206 (2003). Págs. 145-151.

[51] **Piccirilli, A.** These du grade de docteur de L'université de poitiers. (1994)

**Capitulo 3.  
Hidrogenación  
electrocatalítica de  
ciclohexeno y oleato  
de metilo**

## 1. Fundamentos de la hidrogenación electrocatalítica

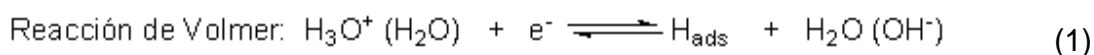
Durante las dos últimas décadas ha venido creciendo vertiginosamente el interés por la hidrogenación electrocatalítica (HEC) como una alternativa para la obtención de un diverso tipo de compuestos de gran aplicación, debido a que: i) se pueden obtener selectividades más altas que aquellas alcanzadas por los métodos convencionales, gracias a que el proceso es llevado a cabo bajo condiciones más suaves de temperaturas y de presión, [1-4]; ii) se pueden emplear como catalizadores aquellos que tienen baja actividad en catálisis clásica como el Ni o el Cu y iii) se evita el uso de solventes orgánicos persistentes a menudo empleados en catálisis clásica, pues la reacción puede ser llevada a cabo en fase acuosa, y si se requiere solubilizar el compuesto orgánico, se emplean tensoactivos o solventes en bajas proporciones [5].

## 2. Mecanismo

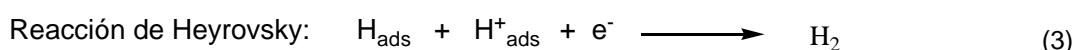
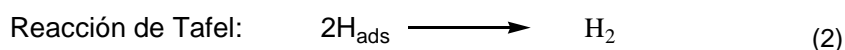
La hidrogenación electrocatalítica de compuestos orgánicos es un tipo de reacción electrolítica (donde se aplica potencial o corriente). Es llevada a cabo en medio acuoso en una celda de tres electrodos a bajo sobrepotencial de hidrógeno. La condición principal de la reacción es la generación de hidrógeno atómico adsorbido en la superficie del cátodo, a partir de la reducción del agua o del ión hidronio [6, 7]. Luego el sustrato orgánico insaturado adsorbido sobre la superficie del cátodo sufre una hidrogenación química equivalente a la de las rutas convencionales [7].

Mecanicamente sucede en dos etapas, i) la generación de hidrógeno atómico y ii) la adsorción del compuesto orgánico insaturado. La primera de ellas consiste en la generación de hidrógeno atómico, la especie activa de hidrógeno, la cual se da

por la reducción del agua o del ión hidronio en la superficie del electrocatalizador, el cual se encuentra en contacto eléctrico con el cátodo, Ecuación (1). La especie activa es equivalente a la generada por ruptura homolítica del hidrógeno ( $H_2$ ) en hidrogenación catalítica [1, 8-13]. Este primer paso, denominado reacción de descarga o de Volmer, hace parte del mecanismo de la reacción de evolución de hidrógeno (REH).



La evolución catódica de hidrógeno se puede convertir en un proceso paralelo que limita el transcurso de la reacción de hidrogenación disminuyendo su rendimiento y se da por una de las dos reacciones, Heyrovsky o Tafel, Ecuaciones (2) y (3) respectivamente, que complementan la reacción de descarga [12]. La primera de ellas se da por la combinación de dos átomos de hidrógeno, en tanto que la segunda se da por la simultánea combinación y la descarga. Ambas etapas se asocian con la respectiva reacción de desorción de hidrógeno molecular,  $H_2$ .



Estas reacciones se pueden evitar fácilmente manipulando ciertas variables, como es aplicar bajos sobrepotenciales de hidrógeno, utilizar materiales catódicos que limiten la reacción de desorción de hidrógeno, como platino por ejemplo, en el cual esta reacción requiere una muy alta energía [14].

La segunda etapa consiste en la adsorción del sustrato orgánico insaturado,  $Y=Z$ , el cual se adsorbe a la superficie del electrocatalizador, Ecuación (4), donde permanece adsorbido el hidrógeno atómico [4, 7-13].



Finalmente el sustrato orgánico insaturado adsorbido reacciona con el hidrógeno activo, Ecuación (5), de la misma forma como en la hidrogenación catalítica.



El compuesto saturado se desorbe de la superficie del electrocatalizador, para dejar un nuevo sitio de adsorción, Ecuación (6).



### 3. Materiales electrocatalíticos

Se puede decir que el motor que impulsó al avance de la HEC fue el descubrimiento de electrodos de trabajo específicos con actividad electrocatalítica, el cual ha permitido la hidrogenación selectiva de varias clases de sustratos orgánicos [12]. La naturaleza del material que se emplea como cátodo es de importancia, pues este debe permitir la conjugación de dos mecanismos el de la generación electroquímica de hidrógeno y el de la hidrogenación del sustrato orgánico, incluyendo la adsorción de este [1].

Los materiales mas comunmente empleados como cátodos, han sido principalmente compuestos de Pt, Pd y Rh [3], pero el costo de estos, al igual que la posibilidad de limitar la reacción de desorción de hidrógeno, ha llevado a estudiar nuevas alternativas más económicas y que limiten la producción de hidrógeno molecular. En especial los cátodos Raney Níquel [8,10], han tenido un gran éxito. También se ha implementado el Cobre depositado sobre electrodos,

técnica con la cual se obtiene un material con gran área superficial, [3, 11, 12], o metales, como el mismo Níquel dispersados sobre membranas poliméricas conductoras [11, 12].

Hasta ahora no se encuentran reportes de sistemas electrocatalíticos soportados en sustratos de Titanio, un material relativamente económico, combinado con catalizadores basados en Níquel soportado en óxidos de Estaño, para reacciones de hidrogenación. Por eso el presente capítulo muestra el estudio del comportamiento de un electrocatalítizador construido a partir de metales como Titanio y Níquel, en la hidrogenación electrocatalítica de dos sustratos orgánicos de diversa reactividad, como son el ciclohexeno y el oleato de metilo.

## 4. Metodología

### 4.1 Obtención de los electrocatalizadores

Para esta sección del trabajo se emplearon catalizadores del tipo Ni/SnO<sub>x</sub> (x=1 y 2), depositados en láminas de Titanio. A continuación se detallan los procedimientos que se siguieron para el acondicionamiento de los electrodos de Titanio, síntesis de los soportes, incorporación de níquel, así como la posterior conformación de los electrocatalizadores (Ti/Ni/SnO<sub>x</sub>).

#### 4.1.1 Acondicionamiento del material catódico

Los electrodos que sirvieron de soporte para los sólidos a base de Ni/SnO<sub>x</sub>, fueron placas de titanio de 1 cm<sup>2</sup> x 1 mm (99.6%, Goodfellow). Las placas fueron inicialmente tratadas manualmente con lija No. 230, posteriormente lavadas con abundante agua deionizada, sonicadas en baño de isopropanol por 30 minutos,

luego secadas al ambiente, tratadas con ácido clorhídrico (37%, Mallinckrodt) a ebullición por dos minutos, y finalmente lavadas con abundante agua deionizada. El exceso de agua se eliminó colocándolas sobre un paño y se terminaron de secar a 60 °C por 2 horas en un horno WTC Binder.

#### 4.1.2 Conformación de los electrodos

Los electrocatalizadores se obtuvieron mediante la técnica *screen printing*, para ello se formó una pasta viscosa, mezclando 500 µL de glicerina (99.9%, Fischer) con 300 mg de cada uno de los sólidos preparados a base de níquel mencionados en la sección 4.1.2 (pág. 29). Esta mezcla se esparció uniformemente con ayuda de un pincel sobre las placas de Titanio. Las placas recubiertas se secaron a 60 °C por 24 horas, luego se calcinaron a 390 °C (para los sólidos a base de SnO) y 450 °C (para los sólidos a base de SnO<sub>2</sub>) por 8 horas en atmósfera estática de aire. Luego fueron tratadas térmicamente bajo un flujo continuo de hidrógeno a 400 °C en una autoclave (Parr Instrument Company) por media hora.

#### 4.1.3 Caracterización de los electrocatalizadores

Se seleccionó el sistema Ti/Ni<sub>3.5</sub>/SnO<sub>2</sub> para ser caracterizado por difracción de rayos X. Esta técnica permite identificar la cristalinidad del sólido soportado antes y después de la reacción electrocatalítica y nos permite evaluar la estabilidad del electrocatalizador en el medio de reacción. Para el análisis por difracción de rayos X se empleó un difractómetro de rayos X, Rigaku Miniflex II con geometría Bragg Brentano, equipado con una fuente de radiación de Cu  $\lambda$  K $_{\alpha}$  de 0.1540562 nm de longitud de onda que opera a 30 kV y 15 mA con un detector de NaI que no emplea monocromador. Los patrones de difracción (PXRD) fueron recolectados en



el intervalo de 10 a 90° en 2 Theta a una velocidad de barrido de 2°/min a condiciones de ambiente.

## 4.2 Hidrogenación Electroquímica

El estudio de la reacción de hidrogenación electrocatalítica consistió en dos etapas, la primera, la determinación del potencial de trabajo, y la segunda la reacción electrolítica y su correspondiente análisis por cromatografía de gases.

### 4.2.1 Determinación del potencial de trabajo

El potencial de electrólisis, al cual se genera el hidrógeno activo, se determinó mediante voltamperometría cíclica en un potenciostato/galvonostato (Electrochemical Instruments), ubicado en el laboratorio de Electroquímica, de la Universidad del Valle, equipado con tres electrodos: 1) el de trabajo, que opera como el electrocatalizador; 2) electrodo de referencia, correspondiente a Ag/AgCl y 3) un electrodo auxiliar, se empleó una lamina de platino (99.95%, Goodfellow) de 1 cm<sup>2</sup> x 1 mm. Se realizaron 20 barridos entre -800 mV y 400 mV y 400 mv a -800 mV, a una velocidad de barrido de 50 mV/s. La técnica se aplicó a una solución de ácido sulfúrico (96%, Merck) 0.1 M (preparada en una mezcla de agua deionizada/etanol en una relación (1/4) utilizado como electrolito soporte.

### 4.2.2 Test electrocatalítico

La hidrogenación electrocatalítica fue llevada a cabo a temperatura y presión atmosférica (27 °C, 0.999 atm) en una celda no dividida. Los substratos, 1 g (4.21 mmol) de oleato de metilo (80%, Stereenearie Dubois) y 1.24 mL (12.2 mmol) de ciclohexeno (99.8%, Merck) son disueltos en 50 mL de una solución de ácido sulfúrico 0.1 M preparada en una mezcla de agua deionizada/etanol en relación

1/4. El sistema fue purgado con nitrógeno (99,999% Cryogas) por 3 minutos, se tomó una alícuota como punto cero de la reacción e inmediatamente se inició la electrólisis por 6 horas a -600 mV, y cada 2 horas para el seguimiento de la reacción. En la Figura 3.1a y 3.1b se ilustra el montaje de la celda y del instrumento, respectivamente.



**Figura 3.1.** a) Montaje de la celda; b) Potenciostato/galvanostato (ECH Instruments)

#### 4.2.3 Análisis de los productos de reacción

Para determinar los porcentajes de conversión, se analizaron las alícuotas tomadas cada 2 horas durante el transcurso de la reacción por cromatografía de gases con detección por ionización de llama. Estos análisis fueron llevados a cabo en un equipo Shimadzu GC-14A equipado con un integrador CR-15A y detector de ionización de flama (FID), ubicado en el laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca. En la Tabla 3.1 se resumen las condiciones del análisis.

**Tabla 3.1.** Condiciones de trabajo para el análisis por cromatografía de gases de la reacción de hidrogenación electrocatalítica

<b>Columna</b>	BP-20 25 m x 0.32 mm x 0.25 μm
<b>T inyector (°C)</b>	120 para ciclohexeno 260 para oleato de metilo
<b>T detector (°C)</b>	250 para ciclohexeno 280 para oleato de metilo
<b>Gas de arrastre</b>	N <sub>2</sub> (5.0, Cryogas)
<b>Flujo columna</b>	2.2 mL/min
<b>Programa de temperatura</b>	<b>Ciclohexeno:</b> 45 °C (1 min), 10 °C/min, 60 °C (1 min), 10 °C /min, 80 °C (1 min), 10 °C /min, 110 °C (1 min) <b>Oleato de metilo:</b> 160 °C (1 min), 30 °C/min, 190 °C (1 min), 10 °C /min, 210 °C (1 min), 10 °C /min, 220 °C (2 min)

La conversión fue calculada tratando los datos obtenidos del integrador del cromatógrafo en una hoja de cálculo Microsoft Excel, con base en la Ecuación (7), reportada en la literatura [15, 16].

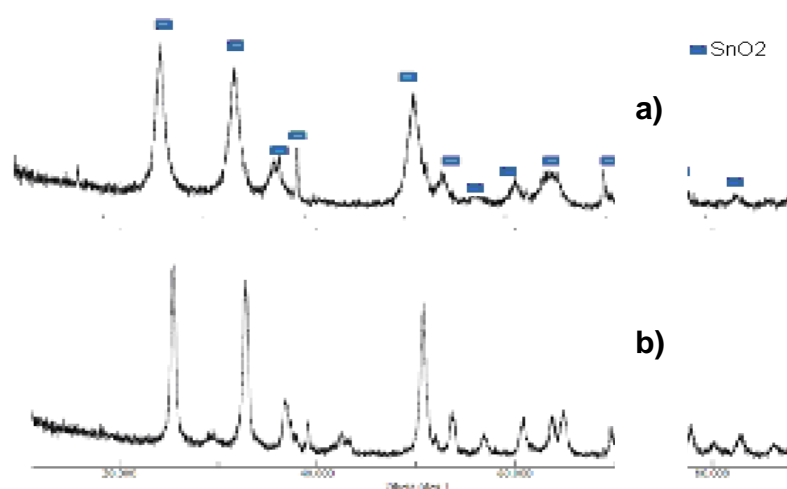
$$\%C = \frac{\%O.M_t - \%O.M_0}{\%O.M_0} \times 100 \quad (7)$$

## 5. Discusión de resultados

### 5.1 Caracterización de los electrocatalizadores

Para el análisis por difracción de rayos X de los electrocatalizadores conformados, se seleccionó como modelo el sistema C2 (Ni<sub>3.5</sub>/SnO<sub>2</sub>), dado a que

fue de los que presentó mejor dispersión de partículas metálicas de níquel entre los sólidos caracterizados por microscopía electrónica de transmisión, con el fin de conocer la incidencia sobre la cristalinidad al inmovilizar sobre titanio los sólidos. En la Figura 3.2 se muestran los difractogramas obtenidos para el sólido (Figura 3.2b) y para el sólido depositado en Titanio (Figura 3.2a), en los cuales se aprecian, señalado con cuadros azules, los picos correspondientes a la estructura tetragonal tipo rutilo del  $\text{SnO}_2$ , casiterita, según carta cristalográfica JCPDS 41-1445 [20]. Comparando los difractogramas se puede evidenciar que al soportar el sólido en el Titanio no se presenta ninguna modificación estructural en el sistema que sea significativa, pues las fases cristalinas principales permanecen constantes, en especial las localizadas en los desplazamientos  $2\theta$  de 25, 32 y 50, como las fases mas intensas.



**Figura 3.2.** a)  $\text{Ni}_{3.5}/\text{SnO}_2$  soportado en electrodo de titanio; b)  $\text{Ni}_{3.5}/\text{SnO}_2$  en polvo

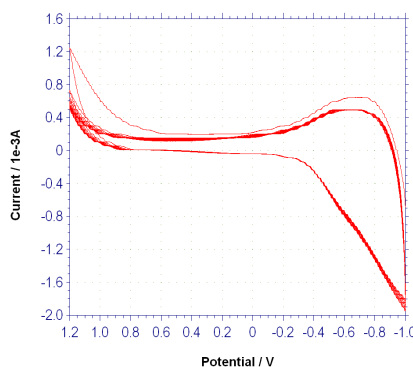
Con lo anterior se puede concluir que la técnica de *screen printing* permite inmovilizar el sólido sobre el cátodo sin ocasionar cambios en la estructura del sistema catalítico y de alguna manera poder asegurar que se conservan las

características estructurales del sistema Ni/SnO<sub>x</sub> y así poder evaluar el efecto del electrocatalizador en la reacción de hidrogenación.

## 5.2 Determinación del potencial de reacción

El primer parámetro estudiado fue el de la identificación del potencial de reducción del ión hidrónico, proveniente en este caso del electrolito soporte, el ácido sulfúrico.

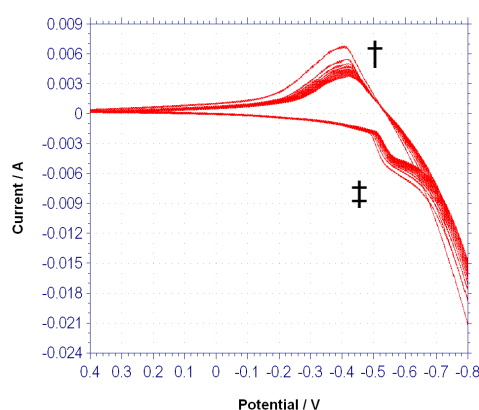
Manteniendo fijas la composición de la disolución y la temperatura del sistema, se estudió que no hubiese algún tipo de influencia del solvente, agua y/o etanol, en la generación de hidrógeno atómico, pues estos son de naturaleza prótica. El experimento se llevó a cabo en ausencia de electrolito soporte, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, en dos electrocatalizadores diferentes, uno a base de SnO<sub>2</sub> (Ni<sub>3.5</sub>/SnO<sub>2</sub>) y otro base de SnO (Ni<sub>6.8</sub>/SnO). La Figura 3.3 muestra el voltamograma cíclico obtenido de este ensayo, en el cual no se aprecian picos significativos relacionados con algún proceso RedOx del solvente.



**Figura 3.3.** Voltamograma cíclico en ausencia de electrolito soporte

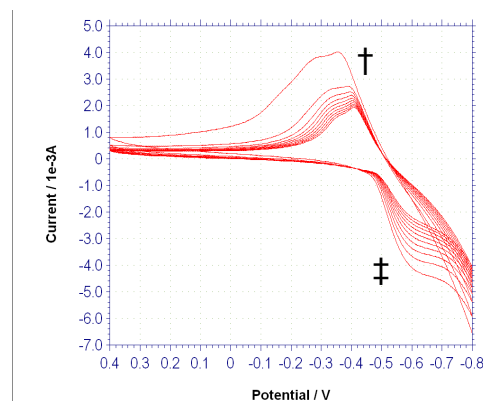
Al realizar el ensayo en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con el sistema Ni<sub>3.5</sub>/SnO<sub>2</sub> se obtiene el voltamograma cíclico de Figura 3.4. En el se aprecian dos picos, uno en el barrido anódico (†) y otro en el barrido catódico (‡). El pico (‡) generado en el

barrido catódico en un valor de potencial de -600 mV se relaciona con la reacción de descarga del protón presente en la disolución y mediante la cual se genera la especie activa de hidrógeno. El pico (†) presente en el barrido anódico del voltamograma se asocia a la reacción inversa, la oxidación del hidrógeno atómico. Del voltamograma también se destaca una fuerte caída en la corriente a -800 mV, relacionada con un aumento en la concentración de hidrógeno en la superficie del electrodo, lo cual favorece las reacciones de Heyrovski o Tafel para generar hidrógeno molecular el cual puede escapar del electrodo como burbujas o por difusión.



**Figura 3.4.** Voltamograma cíclico para el sistema Ni3.5/SnO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M

Al pasar al análisis del voltamograma obtenido con el sistema Ni6.8/SnO, Figura 3.5, se nota la presencia de los mismos picos obtenidos con el sistema Ni3.5/SnO<sub>2</sub>, de lo que se puede inferir que no hay una influencia significativa de la naturaleza del óxido de estaño sobre el potencial de la reacción de descarga del protón, mas bien que esta se da en la superficie de las partículas metálicas de níquel. Otra posibilidad es que dicha reacción se de en la interfase eléctrica metal-catalizador, es decir Ti-NiSnO<sub>x</sub>.



**Figura 3.5.** Voltamograma cíclico para el sistema Ni6.8/SnO en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M

A partir de los resultados anteriores, se seleccionó -600 mV como el potencial para la reacción de electrohidrogenación. El potencial obtenido resulta bajo en comparación a otros reportados con electrodos de Níquel, como en el trabajo de Silva y colaboradores, quienes alcanzaron un potencial de -1.6 V en promedio para una carga aplicada de  $4 \text{ F} \cdot \text{mol}^{-1}$  [13]. Particularmente, un potencial bajo limita la generación catódica de hidrógeno gaseoso, así como la producción anódica de oxígeno, reacciones parasitas que disminuyen la eficiencia del proceso [12], lo que podría asegurar la disponibilidad de la especie activa de hidrógeno y su posterior adición sobre la molécula insaturada generando el producto de hidrogenación.

### 5.3 Reacción de hidrogenación electrocatalítica

#### 5.3.1 Ensayos preliminares

Inicialmente se determinó el efecto de la ausencia de potencial sobre el rendimiento de la reacción de hidrogenación de ciclohexeno y de oleato de metilo. Para ello se efectuó una reacción con el electrocatalizador Ni2.0/SnO<sub>2</sub> sin aplicar potencial para ambos substratos por 6 horas. En este caso no se obtuvo conversión alguna para ninguna de las dos moléculas, lo que indica que al no

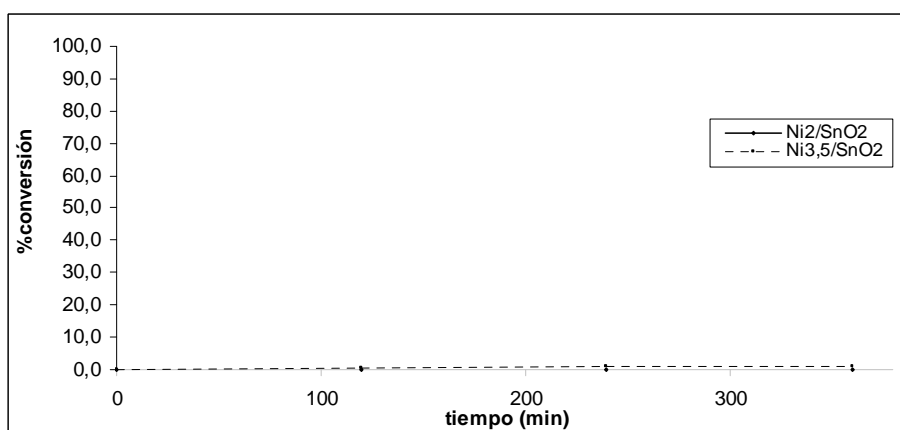
formarse la especie activa de hidrógeno por la reacción de descarga del protón no se produce hidrogenación.

En un segundo ensayo se determinó la influencia del material del cátodo, Titanio, en la reacción de hidrogenación de ciclohexeno y oleato de metilo. Para ello la reacción fue llevada a un potencial de -600 mV pero empleando un electrodo de Titanio sin recubrir. En este caso, en ausencia de recubrimiento no se observó conversión alguna en los sustratos, indicando que el Titanio por sí solo no presenta actividad en la hidrogenación electrocatalítica.

### 5.3.2 Hidrogenación Electrocatalítica de Ciclohexeno

- **Hidrogenación con sistemas Ni/SnO<sub>2</sub>**

El primer sustrato estudiado fue el ciclohexeno con los sistemas Ni/SnO<sub>2</sub>. En la Figura 3.6 se muestra el avance de la reacción de hidrogenación electrocatalítica con dichos sistemas. Se nota que la conversión es prácticamente cero, incluso al aumentar el contenido de níquel.

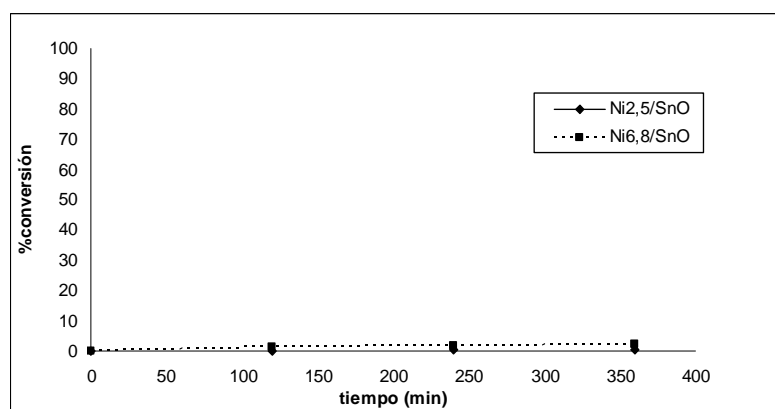


**Figura 3.6.** Hidrogenación electrocatalítica de ciclohexeno con sistemas Ni/SnO<sub>2</sub>



- **Hidrogenación con sistemas Ni/SnO**

Tal como se presentó con los sistemas a base de Ni/SnO<sub>2</sub>, en el caso de las reacciones efectuadas con los sistemas de Níquel soportado en óxido de Estaño (II), la conversión en ciclohexeno es prácticamente despreciable, teniendo un leve aumento no superior al 1%, al aumentar el contenido de Níquel de 2.5 a 6.8%, Figura 3.7, lo cual puede ser favorecido también por la fuerza reductora del SnO, indicando alguna reducción del substrato.



**Figura 3.7.** Hidrogenación electrocatalítica de ciclohexeno con sistemas Ni/SnO

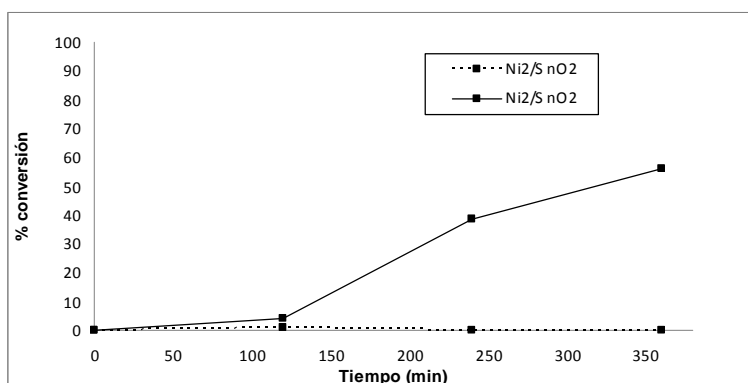
Los resultados obtenidos en la reacción de hidrogenación electrocatalítica de ciclohexeno están en consonancia con los resultados reportados en la literatura por el grupo de Santana [11, 12], en el que no se logra hidrogenar ciclohexeno con electrocatalizadores de Níquel, aduciendo que el único enlace pi del compuesto orgánico en mención no se adsorbe con la suficiente fuerza a la superficie del electrocatalizador y esto disminuye la velocidad de reacción. Santana propone que esto es debido al efecto de la superficie polarizada negativamente del cátodo sobre la fuerza de adsorción del substrato [12]. Según este criterio la hidrogenación queda limitada a sistemas pi conjugados, ya que los enlaces pi no conjugados se adsorben mas débilmente, fenómeno que fue comprobado por

Santana comparando la hidrogenación de ciclohexeno con la de moléculas como el 1,3-ciclohexadieno o la ciclohexenona [12].

### 5.3.3 Hidrogenación Electrocatalítica de Oleato de Metilo

- **Hidrogenación con sistemas Ni/SnO<sub>2</sub>**

La Figura 3.8 muestra el comportamiento de la reacción de hidrogenación electrocatalítica de oleato de metilo con los sistemas de níquel soportados en SnO<sub>2</sub>. Se nota una clara diferencia en cuanto a la actividad de los dos sistemas probados en la hidrogenación de oleato de metilo, pues mientras el sistema Ni<sub>2.0</sub>/SnO<sub>2</sub> no convierte, el sistema Ni<sub>3.5</sub>/SnO<sub>2</sub> convierte un 57% en 360 minutos. Tal diferencia puede explicarse por la dispersión de éste en el soporte. Los resultados de MET, indican que el sistema Ni<sub>2.0</sub>/SnO<sub>2</sub> presenta una alta aglomeración de la fase metálica, en contraste al sistema Ni<sub>3.5</sub>/SnO<sub>2</sub> que presenta una muy buena dispersión de Níquel. Al ser efectuada la hidrogenación electroquímica a temperatura ambiente y a presión atmosférica, los fenómenos de transporte son controlados únicamente por convección y la presencia de un campo eléctrico, así que los sitios activos deben estar muy dispuestos para que los hidrógenos activos y el compuesto orgánico puedan reaccionar [1].

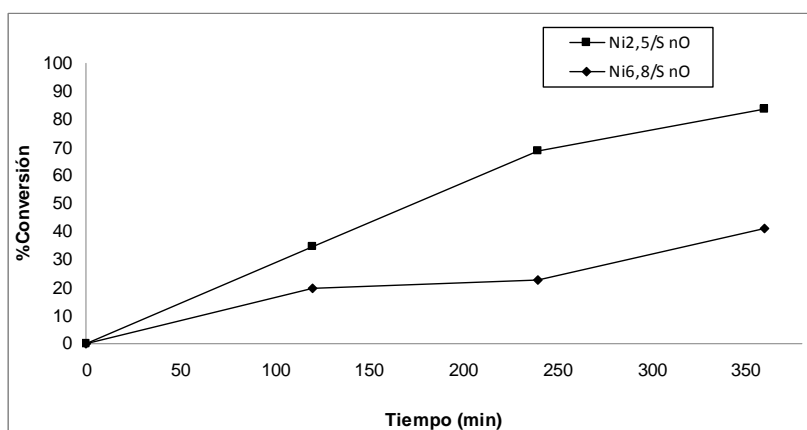


**Figura 3.8.** Hidrogenación electrocatalítica de oleato de metilo con sistemas Ni/SnO<sub>2</sub>

Igualmente de la Figura 3.8, se destaca que la conversión durante las dos primeras horas de reacción aumenta muy ligeramente, se puede pensar que este es un periodo de inducción en el cual se busca de una alta concentración de hidrógeno atómico adsorbido. Luego la conversión aumenta más rápidamente hasta alcanzar una conversión de 57%.

- **Hidrogenación con sistemas Ni/SnO**

Para la reacción de hidrogenación electrocatalítica de oleato de metilo con los sistemas Ni/SnO, se observa que los dos sistemas fueron activos para la hidrogenación de oleato de metilo, alcanzando conversiones cercanas al 80%, Figura 3.9. La diferencia de conversión entre los dos sistemas a base de SnO se puede explicar en términos de la dispersión de fase metálica, en las micrografías del sistema Ni6.8/SnO se apreciaba una considerable aglomeración de Níquel sobre el soporte lo que trae consigo en pérdida de superficie activa sobre el electrocatalizador.



**Figura 3.9.** Hidrogenación electrocatalítica de oleato de metilo con sistemas Ni/SnO

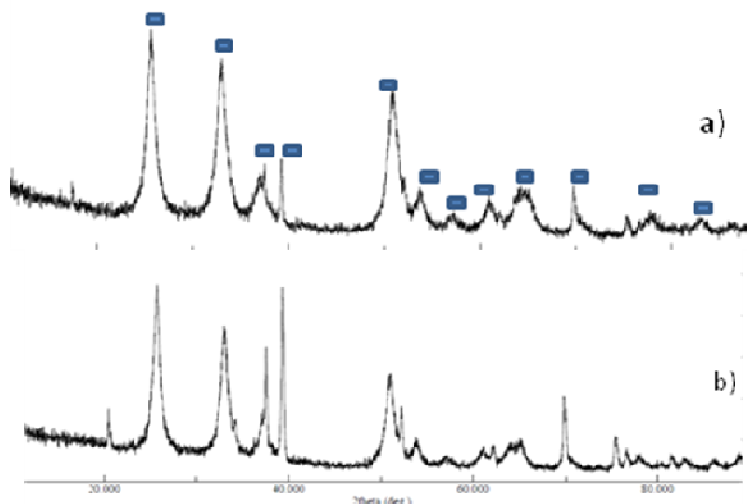
Al comparar los sistemas de Ni/SnO<sub>2</sub> y Ni/SnO encontramos dos diferencias importantes, que los sistemas de SnO presentan una mayor actividad y que no pasan por periodos de inducción; lo que se podría explicar por la mayor fuerza reductora del SnO [23] que contribuye a una mayor y mas rápida adsorción del sustrato. Hay que destacar la alta conversión sobre el oleato de metilo, pues se consigue bajo condiciones de reacción suaves, con materiales electrocatalíticos como el Titanio y el Níquel que no pertenecen a la categoría de metales nobles, lo que convierte a la hidrogenación electrocatalítica de oleato de metilo con el sistema Ni<sub>2.5</sub>/SnO soportado en Ti en un proceso industrialmente atractivo.

En la hidrogenación electrocatalítica de dos sustratos de diferente reactividad, como el oleato de metilo y el ciclohexeno, observamos que el enlace olefínico en el primero pudo ser hidrogenado debido a que el compuesto presenta un grupo carbonilo, que aunque no esta conjugado con el doble enlace, puede ser polarizado por los átomos de estaño del soporte, lo que aumenta su fuerza y velocidad de adsorción.

#### 5.4 Estabilidad de los recubrimientos

Con el fin de evaluar la estabilidad estructural del recubrimiento del electrocatalizador, se realizó un análisis por difracción de rayos X del sistema Ni<sub>3.5</sub>/SnO<sub>2</sub> antes y luego de 6 horas de reacción con oleato de metilo. Como el procedimiento es llevado a cabo en medio ácido este puede provocar alguna corrosión del material catódico. La Figura 3.10 muestra los difractogramas tomados a los electrocatalizadores antes y después de reacción, 3.10a y 3.10b respectivamente. Se puede observar que no se observa modificación alguna de tipo estructural en el recubrimiento tras su aplicación en la reacción, pues las fases cristalinas mas importantes asociadas a la estructura tetragonal tipo rutilo del SnO<sub>2</sub> permanecen constantes, igualmente no se aprecia algún patrón de difracción asociado al titanio, indicando la alta estabilidad del recubrimiento.

Particularmente esto puede abrir la posibilidad de que los sistemas electrocatalíticos puedan ser reutilizados en varias reacciones.



**Figura 3.10.** a) Difractograma del sistema Ni<sub>3.5</sub>/SnO<sub>2</sub> antes de reacción. b) Difractograma del sistema Ni<sub>3.5</sub>/SnO<sub>2</sub> después de reacción

## 6. Conclusiones

Los sistemas electrocatalíticos a base de Ni/SnO<sub>x</sub> soportado en Titanio permiten obtener bajos potenciales para la generación de hidrógeno atómico, lo que se traduce en la limitación de reacciones colaterales como la generación catódica de hidrógeno y anódica de oxígeno, procesos que reducen la eficiencia del proceso.

La metodología de hidrogenación electrocatalítica permite el uso de materiales relativamente económicos como Titanio, Níquel y óxidos de Estaño para su aplicación con éxito en la obtención de compuestos de interés industrial. Particularmente se hace importante por el uso de condiciones de reacción suaves,

lo que favorece un ahorro en costos operacionales y energéticos, siendo en un método ambientalmente atractivo.

El ciclohexeno no fue convertido por vía electroquímica al respectivo alcano mostrando una seria diferencia de reactividad en comparación al oleato de metilo. Las moléculas con un solo enlace pi se adsorben con poca fuerza a la superficie del electrocatalizador, mientras que aquellas como el oleato de metilo que poseen el grupo carbonilo este contribuye a que el sustrato sea adsorbido por el sólido, presentandose dos sitios de unión al electrocatalizador.

Los sistemas a base de SnO presentan una reactividad diferente a los sistemas basados en SnO<sub>2</sub>. Esto abre una ventana de investigación muy amplia, pues el SnO ha sido poco estudiado y su diferencia estructural con el SnO<sub>2</sub> puede arrojar un sinnúmero de posibilidades de aplicabilidad como catalizador.

---

#### Referencias Bibliográficas

[1] Cirtiu, C. M.; Witmeyer, A. B.; Menard, H. *Journal of Catalysis*. 245 (2007) Págs. 191-197

[2] Raju, R. R.; Damodar, J.; Reddy, S. J. *Electrochemistry Communications*. 4 (2002) Págs. 115-117.

[3] Bryan, A.; Grimshaw, J. *Electrochimica Acta*. 42 (1997) Págs. 2101-2107.

[4] Lateef, S.; Mohan, S. R. K.; Reddy, S. R. J. *Tetrahedron Letters*. 48, (2007) Págs. 77-80.

- [5] **Lessard, J.** en *Catalysis of Organic Reactions*, **Sowa, J. R., Editor.** Taylor y Francis Group. Boca Raton, (2005). Págs. 3-18.
- [6] **Burke, L. D.; Kombatl, C.; Lewis, F. A.** *Trans Faraday Soc.* 60, (1964), Pág. 913.
- [7] **Grimshaw, J.** *Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry.* Elsevier. (2000). Págs. 54-88.
- [8] **Ilkiti, H.; Rekik, N.; Thomalla, M.** *Journal of Applied Electrochemistry.* 34, (2004). Págs.127-136.
- [9] **Dalavoy, T. S.; Jackson, J. E.; Swaim, G. M.; Miller, D. J.; Li, J.; Lipkowski, J.** *Journal of Catalysis.* 246 (2007) Págs. 15-28.
- [10] **Cyr, A.; Chiltz, F.; Jeanson, P.; Martel, A.; Brossard, L.; Lessard, J.; Menard, H.** *Canadian Journal of Chemistry.* **Marzo 2000**, 78, 3, Págs. 307-315.
- [11] **Santana, D. S.; Lima, M. V. F.; Daniel, J. R. R.; Navarro, M.** *Tetrahedron Letters.* 44 (2003) Págs. 4725-4727
- [12] **Santana, D. S.; Melo, G. O.; Lima, M. V. F.; Daniel, J. R. R.; Areias, M. C. C.; Navarro, M.** *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 569 (2004) Págs. 71-78.
- [13] **da Silva, J. J. G.; Goulart, M. O. F.; Navarro, M.** *Tetrahedron.* 55 (1999). Págs. 7405-7410.
- [14] **Costa, J. M.** *Fundamentos de electródica.* Ed. Alambra, 1981, Madrid, Pág. 219-227, 248-262.

- [15] Pouilloux, Y.; Autin, F.; Barrault, J. *Catalysis Today* 63 (2000) Pág. 87–100.
- [16] Pouilloux, Y.; Piccirilli, A.; J. Barrault. *Journal of molecular catalysis A: Chemical*. Vol. 108. (1996). Pág.161-166.
- [17] Miller, L. L.; Christensen, L. *Journal Organic Chemistry*. 43 (1978) Pág. 2059.
- [18] Amouzegar, K.; Savadogo, O. *Electrochimica Acta*. 39 (1994) Pág. 557.
- [19] Amouzegar, K.; Savadogo, O. *Electrochimica Acta*. 43 (1998) Pág. 503.
- [20] Zouaoui, A.; Stephan, O.; Ourari, J. C. *Electrochimica Acta*. 42 (1997) Pág. 1457.
- [21] Thibault, S. H.; Moutet, J.C.; Tingry, S. *Journal of Organometallic Chemistry*. 532 (1997) Pág. 31.
- [22] Ararat, C.; Mosquera, A.; Parra, R.; Castro, M. S.; Rodríguez-Páez, J.E. *Materials Chemistry and Physics* 101 (2007) Págs. 433–440.
- [23] Ávila. H.A.; Rodríguez-Páez, J.E. *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) Págs.885–890.



# **Capitulo 4.**

# **Conclusiones**

# **generales**

En el ejercicio de utilizar tecnologías limpias para la obtención de compuestos orgánicos, se estudió la reacción de hidrogenación por dos vías química diferentes, la **catalítica**, tanto en fase homogénea como en fase heterogénea, y la **electrocatalítica** para desarrollar una metodología ambientalmente mas amigable, en dos substratos de diferente reactividad, ciclohexeno y oleato de metilo. En el caso de hidrogenación en fase homogénea se emplearon como catalizadores complejos metálicos de paladio y rutenio, caracterizados por poseer un ligando n-heterocíclico de tipo piridínico, el cual a su vez posee diferentes substituyentes, encontrándose que la actividad de los catalizadores se ve incrementado con la presencia de grupos electroatrayentes sobre el anillo de piridina. Para el caso de la hidrogenación en fase heterogénea s encontraron catalizadores a base de níquel soportado en óxidos de estaño (II) y (IV) activos para la hidrogenación de los substratos de interés, destacándose que la actividad de este tipo de sistemas es fuertemente influenciada por las condiciones de reacción, incrementándose proporcional a estas.

Se encontró que el ciclohexeno puede ser hidrogenado, bajo las condiciones de trabajo, solo por vía química y bajo fuertes condiciones de reacción, y que el grado de esta transformación puede incrementarse aumentando el contenido de fase metálica, lo anterior también logra disminuir el tiempo necesario para dicha transformación. Lo anterior nos puede indicar una poca reactividad del ciclohexeno, en una primera instancia, y limitaría la hidrogenación electrocatalítica a moléculas con sistemas pi conjugados o sistemas con más de una insaturación que permitan la adsorción sobre el electrocatalizador.

La hidrogenación electrocatalítica permite obtener rendimientos de hasta ocho veces en comparación a la ruta química en la mitad del tiempo y bajo condiciones de reacción muy suaves, Gracias a que el hidrógeno activo es generado *in situ* bajo condiciones electrolíticas, es decir, es el potencial quien proporciona la energía necesaria para impulsar la reacción, y substituye el uso de tratamientos térmicos severos empleados usualmente en los métodos convencionales de

hidrogenación. Esta ruta abre un camino al uso de técnicas de química verde para la generación de productos de interés comercial e industrial.

La siguiente tabla resume los principales y mas sobresalientes resultados obtenidos en el presente trabajo.

Vía de Transformación		Mayor % Conversion de Ciclohexeno	Mayor % Conversion Oleato de Metilo	Condiciones de reacción
Catalítica	Fase Homogénea	Pd, 35% en 10h	Pd, ≈70% en 6h	Tiempo (h)
		100	100	Temp. (°C)
		30	30	Presión (bar)
	Fase Heterogénea	SnO <sub>2</sub> , ≈25% en 12h	SnO, ≈30% en 2h	Tiempo (h)
		100	100	Temp. (°C)
		30	30	Presión (bar)
Electrocatalítica		SnO, ≈1% en 6h	SnO, ≈80% en 6h	Tiempo (h)
		Ambiente	Ambiente	Temp. (°C)
		Atmosférica	Atmosférica	Presión (bar)