

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR Pt-Sn/ZrP Y SU
EVALUACIÓN EN LA HIDROGENACIÓN DEL OLEATO DE METILO.**

**LUIS CARLOS ARDILA TÉLLEZ
FRANCY ANDREA OLIVAR RINCÓN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
ESCUELA DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS
BUCARAMANGA
2005**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR Pt-Sn/ZrP Y SU
EVALUACIÓN EN LA HIDROGENACIÓN DEL OLEATO DE METILO.**

**LUIS CARLOS ARDILA TÉLLEZ
FRANCY ANDREA OLIVAR RINCÓN**

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

**DIRECTORA:
MARTHA EUGENIA NIÑO, QUÍMICA Ph. D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
ESCUELA DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS
BUCARAMANGA
2005**

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a:

Dra. Elena Stashenko, Laboratorio de Cromatografía

Dr. José Antonio Henao y Angélica Carreño, Laboratorio de difracción de rayos X

Alejandro Torres, Laboratorio de instrumentación química

Fabián Castellanos, Centro de investigación en ciencia y tecnología de alimentos. CIDPA.

Integrantes del Centro de Investigaciones en Catálisis

Gustavo Andrés Leal Téllez y Juan Carlos Mateus Ardila.

*A mi padre y mi madre (Q.E.P.D)
por su incansable colaboración y apoyo.*

*A mis hermanos Sandra, Marcela, Alejandra y Sergio
porque sin ellos este reto no sería una realidad.*

*A salito por su abnegada colaboración,
inspirada en la memoria de mi mamá.*

*A todas las personas que a pesar de todos los inconvenientes
nunca dejaron de creer en mis capacidades.*

Luis Carlos Ardila Téllez

*Al que me dió la vida y las fuerzas
para alcanzar esta meta,*

A Hervin y Myriam quienes han sacrificado mucho para darme TODO!

A mis hermanas, Mayra y Nathalia y a Oscar,

A Liz por acompañarme durante todo este proceso.

Francy Andrea Olivar Rincón

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR Pt-Sn/ZrP Y SU EVALUACIÓN EN LA HIDROGENACIÓN DEL OLEATO DE METILO.[†]

AUTORES: LUIS CARLOS ARDILA TÉLLEZ, FRANCY ANDREA OLIVAR RINCÓN.[‡]

PALABRAS CLAVES: Hidrogenación, oleato de metilo, catalizadores bimetálicos

RESUMEN:

La hidrogenación selectiva del oleato de metilo hacia el alcohol oleílico, compuesto indispensable en la fabricación de surfactantes, cosméticos, perfumes y ampliamente utilizado en la industria farmacéutica y textil, ha sido estudiada en presencia de catalizadores bimetálicos Pt-Sn soportados en α -Zr(HPO₄)•H₂O, β -ZrP y ZrPA. Estos catalizadores se prepararon por coimpregnación variando la relación Pt:Sn. El diámetro de partícula promedio fue 75 μ m. En las pruebas catalíticas se utilizó un reactor Parr 4561 (500 mL) de acero inoxidable a 250 °C y 5 MPa. Los catalizadores y las fases del soporte fueron caracterizados por IR y D-RX, el contenido de los metales en los catalizadores se cuantificó por AA.

La reacción presentó mayor selectividad hacia la hidrogenación del enlace C=C que a la del grupo C=O. Los principales productos fueron oleato de metilo y estearato de metilo. Los resultados mostraron que la fase del soporte afecta la selectividad hacia el estearato de metilo. Los catalizadores soportados en β -ZrP presentaron la mayor selectividad hacia el estearato de metilo, mientras que para el soporte amorfo posiblemente hubo formación del éster pesado (oleato de oleílo) el cual reaccionó con el metanol produciendo oleato de metilo. El contenido de estaño también influye sobre la selectividad hacia la hidrogenación del enlace olefínico, esta se ve favorecida cuando el contenido de estaño es bajo.

[†] Proyecto de grado.

[‡] Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Martha Eugenia Niño Gómez

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CATALYST Pt-Sn/ZrP AND EVALUATION IN THE HIDROGENATION OF METHYL OLEATE.[†]

AUTHORS: LUIS CARLOS ARDILA TÉLLEZ, FRANCY ANDREA OLIVAR RINCÓN.

KEY WORDS: Hydrogenation, Methyl oleate, Methyl stearate, Bimetallic catalysts.

ABSTRACT:

The selective hydrogenation of methyl oleate into oleyl alcohol, necessary compound in the manufacture of surfactants, cosmetics, fragrances and greatly used in the pharmaceutic and fabrics industry, has been studied in the presence of bimetallic catalyts Pt-Sn supported in α -Zr(HPO₄)•H₂O, β -ZrP and ZrPA. This catalyts were prepared by coimpregnation varying the relation Pt:Sn. The average diameter of the particle was 75 μ m. In the catalitic tests it was used a Parr 4561 stainless steel reactor at 250 °C and 5 Mpa. The catalyst and the phases of the support were caracterized by FT-IR and D-RX, the metal content in the catalyst was cuantified by AA.

The reaction showed more selectivity into the hydrogenation of the C=C bond than that of the C=O. The main products were methyl oleate and methyl stearate. The results showed that the support phase affects the selectivity into the methyl stearate. The catalyts supported in β -ZrP showed more selectivity into the methyl stearate, while for the amorphous support there was a probable formation of the heavy esther (oleyl oleate). The content of tin also influence the selectivity into the hydrogenation of the olefinic bond, this one is improvement when the content of tin is low.

[†] Thesis

[‡] Science Faculty, Chemistry School, Martha Eugenia Niño Gómez

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	4
1.1 ALCOHOLES GRASOS	4
1.1.1 APLICACIONES DE LOS ALCOHOLES GRASOS INSATURADOS.	4
1.1.2 PRODUCCIÓN DE ALCOHOLES GRASOS	5
1.1.2.1 Hidrogenación con hidruros inorgánicos	6
1.2 REACCIONES DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA	6
1.2.1 CATALIZADORES BIMETÁLICOS	7
1.2.1.1 La Fase Activa	7
1.2.1.2 El Promotor	8
1.2.1.3 El Soporte	10
1.3 REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DEL OLEATO DE METILO	15
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	20
2.1 MANTENIMIENTO Y PRUEBAS DE SEGURIDAD DEL EQUIPO	20
2.1.1 PRUEBAS Y REPARACIÓN DE FUGAS	20
2.1.2 VERIFICACIÓN DEL MANÓMETRO	21
2.2 SÍNTESIS DE OLEATO DE METILO	21
2.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL OLEATO DE METILO	21
2.3 SÍNTESIS DEL SOPORTE	21
2.4 IMPREGNACIÓN DE LA FASE ACTIVA	22
2.4.1 ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR	23
2.4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	23
2.5 HIDROGENACIÓN DEL OLEATO DE METILO	23
2.5.1 IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS. ..	24
2.6 FÓRMULAS PARA EXPRESIÓN DE RESULTADOS	25
3. RESULTADOS	26
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL OLEATO DE METILO	26
3.2 CARACTERIZACIÓN DEL FOSFATO DE CIRCONIO CRISTALINO (α -ZrP y β -ZrP) Y AMORFO (ZrPA)	27
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Pt-Sn/ZrP.	30
3.4 HIDROGENACIÓN DEL OLEATO DE METILO	34
4. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	41
4.1 INFLUENCIA DE LA FASE DEL SOPORTE	43
4.2 EFECTO DE LA CANTIDAD DE ESTAÑO	43

5. CONCLUSIONES	46
6. RECOMENDACIONES.....	47
7. BIBLIOGRAFIA.....	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Consumo de alcoholes grasos en la industria	5
Figura 2: Clasificación ácido-base duros-blandos de Pearson	9
Figura 3: Interacciones HOMO-LUMO entre el Sn y el C=O.....	9
Figura 4. Fases Cristalinas del Fosfato de Circonio.....	11
Figura 5. Estructura del α -fosfato de circonio ²³	12
Figura 6. Perfil de Difracción de Rayos X del sólido β -ZrP	27
Figura 7. Perfil de Difracción de Rayos X del sólido α -ZrP	28
Figura 8. Perfil de Difracción de Rayos X del sólido ZrPA	29
Figura 9. Espectro IR del α -ZrP	30
Figura 10. Difractograma del catalizador Pt-Sn/ β -ZrP, Pt:Sn (1:4)	32
Figura 11. Difractograma del catalizador Pt-Sn/ ZrPA Pt:Sn (1:4)	33
Figura 12. Variación de la composición de los metil ésteres respecto al tiempo de reacción en presencia del catalizador Pt-Sn/ZrPA, Pt:Sn (1:2).	35
Figura 13. Variación de la composición de los metil ésteres respecto al tiempo de reacción en presencia del catalizador Pt-Sn/ZrPA, Pt:Sn (1:4).	36
Figura 14. Variación de la composición de los metil ésteres respecto al tiempo de reacción en presencia del catalizador Pt-Sn/ β -ZrP, Pt:Sn (1:4).	36
Figura 15. Variación de la composición de los metil ésteres respecto al tiempo de reacción en presencia del catalizador Pt-Sn/ β -ZrP, Pt:Sn (1:2)	37
Figura 16. Variación de la composición de los metil ésteres respecto al tiempo de reacción en presencia del catalizador Pt-Sn/ α -ZrP, Pt:Sn (2:1).	38

Figura 17. Variación de la composición de los metil ésteres respecto al tiempo de reacción en presencia del catalizador Pt-Sn/ α -ZrP, Pt:Sn (4:1).	38
Figura 18. Espectro IR de productos para el catalizador Pt-Sn/ZrPA, Pt:Sn (1:4) tomada a 16 h de reacción	40

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Patrón de reacción de la hidrogenación del oleato de metilo....	17
Esquema 2. Mecanismo de la hidrogenólisis directa del oleato de metilo	18
Esquema 3. Reacción para la obtención de α -fosfato de circonio.	22
Esquema 4. Patrón de hidrogenación del los ésteres con mayor composición en la mezcla de reacción.	41
Esquema 5. Esquema de reacción del oleato de oleílo	42

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Frecuencias en el infrarrojo para el α -fosfato de circonio	13
Tabla 2. Principales señales obtenidas por Rayos X para el α -fosfato de circonio.	14
Tabla 3. Principales señales obtenidas por Rayos X para el de β -ZrP.	14
Tabla 4. Condiciones de reacción en la hidrogenación del oleato de metilo.	24
Tabla 5. Composición de metil ésteres de ácidos grasos en % p/p en el producto de esterificación del ácido oleico.	26
Tabla 6. Relaciones molares Pt:Sn de los catalizadores Pt-Sn/ZrP.....	31
Tabla 7. Relación de reacciones de hidrogenación del oleato de metilo	34
Tabla 8. Comportamiento catalítico de los catalizadores Pt-Sn/ZrPA, Pt-Sn/ β -ZrP y Pt-Sn/ α -ZrP, selectividad a conversión de oleato de metilo del 25 %.....	39

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. PRECAUCIONES EN EL MANEJO DE HIDRÓGENO	55
ANEXO B. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO UTILIZADO EN LAS PRUEBAS CATALÍTICAS.....	56
ANEXO C. ESPECTROS DE MASAS DE LOS ÉSTERES GRASOS	58
ANEXO D. PRINCIPALES SEÑALES OBTENIDAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL FOSFATO DE CIRCONIO.	61
ANEXO E. ESPECTRO IR DEL ZrPA.....	64
ANEXO F. DIFRACTOGRAMAS DE LOS CATALIZADORES Pt-Sn/ β -ZrP Y Pt-Sn/ZrPA CON RELACIÓN Pt:Sn (1:2).	65
ANEXO G. ESPECTROS IR DE LOS PRODUCTOS A 16 HORAS DE REACCIÓN.....	66

INTRODUCCIÓN

La hidrogenación es una de las técnicas más versátiles, ampliamente utilizada y estudiada en el campo de la química de las grasas vegetales y animales, es empleada con el propósito de transformar productos líquidos en pastas o sólidos y mejorar sus propiedades organolépticas. Esta reacción se ha llevado a cabo con ácidos grasos insaturados al igual que con ésteres de estos ácidos. En los últimos años se ha hecho énfasis en la hidrogenación el grupo carbonilo y la preservación del enlace C=C para obtener el alcohol graso insaturado correspondiente. De hecho estos alcoholes son intermediarios importantes en síntesis orgánica, son materiales indispensables en la fabricación de surfactantes, cosméticos, perfumes y además son ampliamente utilizados en la industria farmacéutica y textil¹.

Industrialmente, los alcoholes grasos son producidos a partir de la hidrogenación catalítica de ésteres metílicos de ácidos grasos usando cromito de cobre y cinc. Sin embargo la poca actividad de estos catalizadores conduce a que la reacción se lleve a cabo en condiciones drásticas de temperatura (250-300° C) y presión (20-35 MPa)².

La hidrogenación de un enlace C=C sobre catalizadores metálicos esta termodinámicamente más favorecida que la del enlace C=O³, además se presentan reacciones paralelas, como la transesterificación, la hidrogenación del alcohol insaturado y la isomerización del enlace C=C, que llevan a una

¹ WIECZOREK , et al. United States Patent., 6,187,974., February 13, 2001

² POUILLOUX, Y; AUTIN, F and BARRAULT, J. Selective hydrogenation of methyl oleate into unsaturated alcohols relationships between catalytic properties and composition of cobalt-tin catalysts. En: Catalysis Today. 63, (2000); 87-100.

³ MENDES M.J; SANTOS O.A.A. and JORDÃO E. Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts. En: Applied Catalysis A: General. 217, (2001); 254.

baja selectividad hacia el alcohol insaturado⁴. Por tanto la hidrogenación catalítica selectiva de un grupo carbonílico en la vecindad de uno olefínico, requiere de sistemas catalíticos más complejos. Se debe disponer de un catalizador que cumpla con dos funciones principales, por un lado activar el hidrógeno y por otro lado favorecer la adsorción del grupo carbonilo.

Teniendo en cuenta lo anterior, se llevó a cabo el estudio del catalizador bimetalico PtSn soportado en fosfato de circonio en la hidrogenación selectiva del oleato de metilo, éster derivado del ácido oleico, el cual está presente en gran proporción (39.2 %) en el aceite de palma africana⁵.

Se evaluó la influencia de la cristalinidad del soporte sobre el comportamiento del catalizador en la hidrogenación. Para esto se trabajó con fosfato de circonio en tres fases que poseen áreas superficiales diferentes ($130 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ para la fase amorfa, $26 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ para la fase α y $4\text{-}5 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ para la fase β)⁶.

La selectividad hacia el alcohol oleico depende fundamentalmente del contenido de estaño, por lo cual se varió la relación Pt:Sn. Se utilizaron 4 relaciones 4:1, 2:1, 1:2 y 1:4.

La reacción presentó mayor selectividad hacia la hidrogenación del enlace C=C que a la del grupo C=O. Los principales productos fueron oleato de metilo y estearato de metilo. Los resultados mostraron que la fase del soporte afecta la selectividad hacia el estearato de metilo. Los catalizadores soportados en β -ZrP presentaron la mayor selectividad hacia el estearato de metilo, mientras que para el soporte amorfo posiblemente hubo formación del éster pesado (oleato de oleico) el cual reaccionó con el metanol produciendo oleato de metilo. El contenido de estaño también influyó sobre la selectividad

⁴ MENDES M.J., SANTOS O.A.A., JORDÃO E. SILVA A.M. Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts. En: Applied Catalysis A: General. 217, (2001); p. 253

⁵ Food Technology. 40 (9), (1986); p. 72-79.

⁶ YUICHI Kamiya, SHOKO Sakata and YUSUKE Yoshinaga. Zirconium phosphate with a high surface area as a water-tolerant solid acid. En: Catalysis letters. 44, (2004); p. 45-48.

hacia la hidrogenación del enlace olefínico, esta se vio favorecida cuando el contenido de estaño fue bajo.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 ALCOHOLES GRASOS

Los alcoholes grasos son predominantemente de cadena lineal, usualmente con un número par de átomos de carbono. Algunos alcoholes grasos poseen un doble enlace y se les denomina monoinsaturados.

Este doble enlace puede encontrarse en diferentes posiciones: en la posición C6 (cis-6-octadecen-1-ol), en la posición C9 (cis-9-octadecen-1-ol) o en la posición C11 (cis-11octadecen-1-ol)⁷. Otros alcoholes grasos tienen más de un doble enlace y se denominan poliinsaturados; el alcohol linolénico presenta tres insaturaciones en las posiciones C9-C12 y C15. Estos alcoholes provienen de las grasas de aceites naturales. Se pueden obtener diferentes alcoholes dependiendo de la naturaleza del aceite, así el aceite de copra y el aceite de palmiste permiten obtener alcoholes de C12 a C14, con el aceite de palma y el de soya de C16-C18 y en el aceite de colza y de aceites marinos de C20-C22⁸.

1.1.1 APLICACIONES DE LOS ALCOHOLES GRASOS INSATURADOS.

En comparación con los alcoholes grasos saturados, los alcoholes grasos insaturados son producidos solo en cantidades muy pequeñas. Sin embargo los alcoholes insaturados poseen altos índices de iodo (85-100) que les dan excelentes propiedades de olor y color⁹. Son importantes intermediarios para derivados oleoquímicos. Se emplean tanto directamente como en forma de derivados en la industria cosmética y farmacéutica, también como agentes

⁷ Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. 4: 652-575.

⁸ VAN DEN HARK, S., HARROD, M., Appl. Catal. A: General, 210 (2001) 207-215.

⁹ WIECZOREK, et al. Op.cit, p. 4.

auxiliares o componentes de lubricantes y detergentes, como surfactantes iónicos debido a su mejor biodegradabilidad en comparación con los alquilbencenos, a la mejor solubilidad, a la mejor tolerancia respecto a las aguas duras y a la mejor acción detergente sobre fibras sintéticas. La Figura 1 presenta los principales usos de los alcoholes grasos.

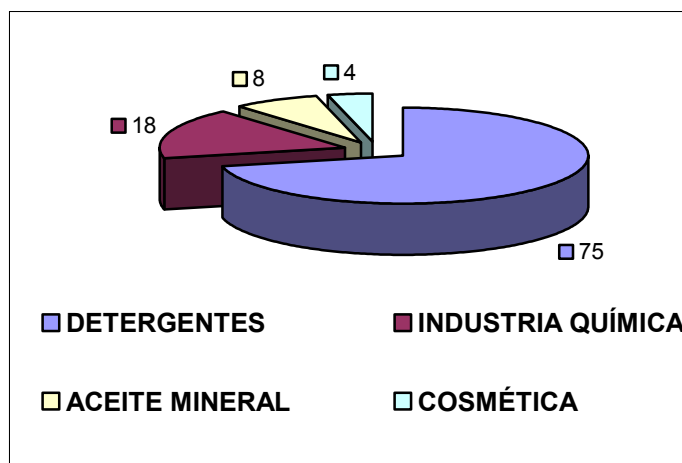


Figura 1: Consumo de alcoholes grasos en la industria

1.1.2 PRODUCCIÓN DE ALCOHOLES GRASOS

Los alcoholes grasos son producidos técnicamente a partir de aceites vegetales, a través de procesos catalíticos heterogéneos, por ejemplo hidrogenólisis de grupos carboxilos presentes en ácidos grasos o sus derivados¹⁰. Se utiliza también la hidrogenación con hidruros inorgánicos, en cantidades estequiométricas⁷. Los reactivos más comúnmente utilizados con este fin son aquellos que transfieren un hidrógeno desde el boro o el aluminio. Este tipo de reactivos proveen un grado considerable de control selectivo y estereoquímico.

¹⁰ *Ibíd.*, p. 4.

¹¹ CAREY, F. and SUNDBERG, R. *Advanced Organic Chemistry, Part B: Reactions and Synthesis*. 3 Ed, Plenum Press. New York. 1993. 232-239.

1.1.2.1 Hidrogenación con hidruros inorgánicos

El BH_4 y el LiAlH_4 son los más utilizados en la hidrogenación con hidruros inorgánicos. El BH_4 es un agente medianamente reductor, reacciona rápidamente con aldehídos y cetonas pero lentamente con ésteres. El LiAlH_4 es un reactivo donador de hidrógeno mucho más poderoso, este reduce rápidamente ésteres, ácidos, nitrilos y amidas así como aldehídos y cetonas. En los compuestos carbonílicos α , β insaturados la reducción puede ocurrir en el grupo carboxilo generando el alcohol insaturado o en el doble enlace produciendo una cetona saturada, la cual puede ser nuevamente reducida y formar el alcohol saturado¹².

Por otro lado la hidrogenación catalítica es el camino más atractivo para la obtención de alcoholes insaturados pero se debe controlar la regioselectividad del proceso. Se utilizan sistemas catalíticos mas complejos, como catalizadores bimetálicos soportados ($\text{Ru-Sn/Al}_2\text{O}_3$, Co-Sn/ZnO , Ru-Sn/TiO_2)^{13, 4, 32, 33} en los que se incluye un segundo metal de transición o un promotor para facilitar la hidrogenación del enlace C=O

1.2 REACCIONES DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA

La hidrogenación catalítica de ésteres de ácidos grasos ha sido desarrollada por diferentes autores^{14,15,16}. Los catalizadores más utilizados son los de cromito de cobre a altas presiones de hidrógeno entre 25 a 30 MPa y altas temperaturas entre 200 °C y 350 °C.

¹² Ibid., p. 234.

¹³ POUILLOUX, Y. ; PICCIRILLI, A. and BARRAULT, J., Selective hydrogenation into oleyl alcohol of methyl oleate in the presence of $\text{Ru-Sn/Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *En: J. Mol. Catal. A: Chemical*. 108, (1996); 161

¹⁴ LEHEN FERRENBACH, C., *Manual des corps Gras*, Vol. 1 Cap. I, A. Karleskind, Technique et documentation, Lavoisier, (1992) p. 1072.

¹⁵ MURZIN, D.Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 4784-4790.

¹⁶ RIEKE, R.D., THAKUR, D.S., ROBERTS, B.D., White. G.T., *JAOCS*, 74, 4 (1997) 333.

Otro catalizador tradicional es el de Níquel Raney¹⁷, se han propuesto varias modificaciones para mejorar su selectividad, por ejemplo, la formación de boruros bimetálicos, con los cuales se ha logrado trabajar en condiciones de presión y temperatura menos drásticas. Otra propuesta se basa en mejorar la actividad catalítica de los boruros de níquel por la introducción de un segundo metal, tal como cromo o cobalto¹⁸. Por otro lado Margitfalvi¹⁹ ha mejorado la selectividad de los catalizadores de níquel por impregnación con una solución de compuestos Bi, Sn, Pb, S, As, P y V.

La hidrogenación de un enlace C=O en la vecindad de una olefina es una reacción que requiere un catalizador que cumpla con dos funciones particulares, por un lado activar el hidrógeno y por otro promover la adsorción del grupo carbonilo. Se han propuesto entonces sistemas catalíticos formados por la fase activa, un segundo metal del grupo IVA (Ge, Sn, Pb) y el soporte que ayuda a dispersar los primeros haciéndolos más accesibles a los reactivos.

1.2.1 CATALIZADORES BIMETÁLICOS

En la gran mayoría de reacciones de hidrogenación catalítica la función del catalizador es ayudar a que el hidrógeno gaseoso se combine químicamente con el sustrato capaz de aceptarlo, disminuyendo la energía de activación de la reacción sin desplazar su equilibrio.

1.2.1.1 La Fase Activa

¹⁷ NUZZO, R., DUBOIS, L.H., BOWLES, N.E., TRECOSKE, M.A., Journal of Catalysis 85 (1984) 267-271.

¹⁸ ACOSTA D., RAMIREZ N., DESTÉFANIL, H., GONZO E., XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Porto, Portugal, 2000.

¹⁹ MARGITFALVI, J.L., TOMPOS, A., KOLOSOVA I., VALYON, J., Journal of Catalysis 174 (1998) 246-249.

El metal de transición o fase activa promueve la disociación homolítica del H_2 mediante una reacción de adición oxidativa, la ruptura del enlace H-H se da cuando el metal dona un electrón a cada átomo de la molécula H_2 adsorbida. Debido a esto, el metal aumenta su estado de oxidación²⁰. En este estudio el Pt constituye la fase activa que permite la disociación de la molécula de hidrógeno.

1.2.1.2 El Promotor

La función del promotor es favorecer la adsorción del grupo carboxilo presente en el sustrato sobre su superficie, facilitando la hidrogenólisis de este grupo y no la hidrogenación del doble enlace. Gallezot y colaboradores²¹ encontraron que cuando se tiene un metal del grupo VIII B asociado en la misma partícula con un segundo metal del grupo IVA (Ge, Sn, Pb) o con especies oxidadas de este metal, estas especies oxidadas en contacto con o en la vecindad de la fase activa actúan como sitios Lewis. Estos interactúan con el enlace C=O polarizándolo y de esta forma se favorece la migración del hidrógeno unido al Pt hacia el grupo carboxilo.

La figura 2 muestra la clasificación de Pearson²² de los ácidos de Lewis. El Sn^{+4} es un ácido de Lewis duro y el Sn^{+2} un ácido de Lewis intermedio. Los metales de este mismo grupo (Ge, Si), que poseen esta misma clasificación, también pueden ser empleados como promotores²³, sin embargo solo el Sn^{4+} tiene orbitales d llenos en su último nivel, que le permiten interactuar con el grupo carboxilo del éster favoreciendo su adsorción en la superficie del catalizador como se muestra en la figura 3.

²⁰ GATES, B., Catalytic chemistry, Jhon Wiley & sons , Inc. New York. 1992. p. 77-78.

²¹ DROGUETT, Sergio E. Elementos de catálisis heterogénea .secretaria general de la OEA. Washington, D. C. 1983

²² RAYNER, Geoff. Química inorgánica descriptiva. 2ª ed. PEARSON EDUCACION, México, 2000. p. 143.

²³ PONEC, V. On role of promoters in hydrogenation on metals; α , β -Unsaturated Aldehydes and ketones. En: Applied Catalysis A: General. 149, (1997); 27-48.

																		H																											
Li	Be															B																													
Na	Mg															Al	Si																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe ³⁺ 2+	Co ³⁺ 2+	Ni ³⁺ 2+	Cu ²⁺ 1+	Zn	Ga	Ge																																
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru ³⁺ 2+	Rh ³⁺ 1+	Pd ³⁺ 1+	Ag ³⁺ 1+	Cd ³⁺ 2+	In ³⁺ 1+	Sn ⁴⁺ 2+	Sb																															
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os ³⁺ 1+	Ir ³⁺ 1+	Pt ³⁺ 1+	Au ³⁺ 1+	Hg ³⁺ 2+	Tl ³⁺ 1+	Pb ³⁺ 2+	Bi	Po																														
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub																																		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb																																
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No																																

Figura 2: Clasificación ácido-base duros-blandos de Pearson

■ Ácidos de Lewis blandos, □ Ácidos de Lewis duros, ■ Ácidos Lewis intermedios.

Si el éster se acerca por el grupo carboxilo a la superficie del catalizador se facilita la transferencia de hidrógeno desde el sitio Pt-H hacia el enlace C=O²⁴.

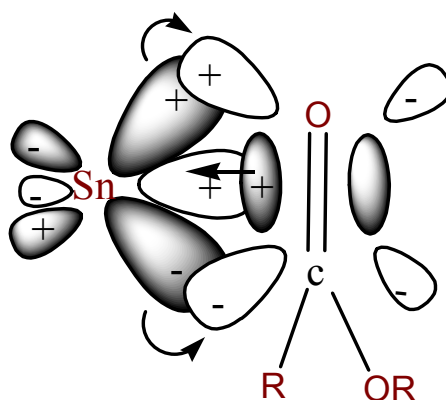


Figura 3: Interacciones HOMO-LUMO entre el Sn y el C=O.

La interacción de las especies Snⁿ⁺ con el enlace C=O del carboxilo permite un flujo de electrones desde los orbitales d llenos del estaño (HOMO) hacia

²⁴ MILONE, C. selective hydrogenation of α β -unsaturated ketones to α β -unsaturated alcohols on gold- supported y catalysts. 222, (2004); p. 348-356.

los orbitales π^* vacíos del carboxilo (LUMO), así mismo la nube π transfiere electrones hacia el metal, esto se conoce como retrodonación o efecto sinérgico.

El efecto sinérgico entre el estaño y el grupo carboxilo del éster conducen a un debilitamiento de los enlaces C-O lo cual favorece la hidrogenación del grupo carboxilo.

1.2.1.3 El Soporte

Los metales se caracterizan por tener poca superficie por unidad de masa, por esta razón otro componente fundamental en el catalizador es el soporte, matriz sobre la cual se deposita la fase activa, que permite optimizar las propiedades catalíticas.

Para estudiar el efecto que tiene el tamaño del área superficial del soporte sobre el comportamiento del catalizador se escogió el fosfato de circonio, que en su fase cristalinas (α -Zr (HPO₄)₂) y β -ZrP₂O₇ posee un área de 26 m²g⁻¹ y 4-5 m²g⁻¹ respectivamente, en su fase amorfa (ZrPA) presenta mayor tamaño, 130 m²g⁻¹.

Clearfield²³ comparó mediante difracción de rayos X, termogravimetría, titulación potenciométrica y análisis elemental, el comportamiento del compuesto cristalino con su forma amorfa. Esto le permitió proponer la estructura del fosfato de circonio, ZrP, mediante estudios potenciométricos, se logró determinar que es laminar. Las láminas están compuestas por átomos de circonio localizados a lo largo de un plano y unidos indirectamente por medio de los grupos fosfato que se orientan en forma vertical con respecto al plano^{23,24}.

La estructura de los fosfatos de circonio y sus características, permite que sean manipulados en diferentes formas:

1. Es posible pilarizarlo debido a que entre láminas opuestas existe unión débil por fuerzas de Van der Waals y a su capacidad de intercambio catiónico. La pilarización consiste en introducir un polication dentro de la

matriz inorgánica y posteriormente mediante calcinación lograr la unión química entre las dos especies esto provoca un aumento en la distancia interlaminar de la matriz.

2. Se pueden obtener diferentes fases cristalinas del fosfato. Las tres principales son la α , la β y la γ (Fig. 4). Se distinguen por la distancia interlaminar (7,6; 9,4 y 12,2 Å respectivamente), por el contenido de agua y por la particular capacidad de intercambio^{25,26}

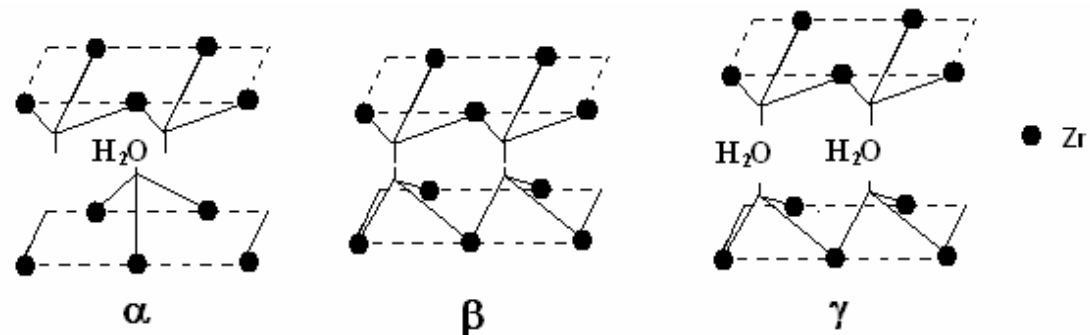


Figura 4. Fases Cristalinas del Fosfato de Circonio

La distancia interlaminar para cualquiera de las fases cristalinas es afectada por dos hechos:

1. La orientación de los grupos fosfatos entre láminas opuestas: los fosfatos pueden estar en forma alternada (menos distancia interlaminar) como en la fase α o coincidir en su orientación vertical, uno frente al otro (mayor distancia interlaminar) como en la fase β y γ .

2. El otro factor es la cantidad de agua del compuesto: mientras mayor sea el contenido de moléculas de agua de cristalización mayor es la distancia interlaminar. La fase α contiene una molécula de agua por unidad estructural, la fase γ contiene dos, en tanto que la fase β no posee.

²⁵ CLEARFIELD, A. and STYNES, J. A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behavior. *En: J. Inorg. Nucl. Chem.* (1964) 26,117.

²⁶ CLEARFIELD, A. and STYNES, J. A. New crystalline phases of zirconium phosphate possessing ion exchange properties. *En: J. Inorg. Nucl. Chem.* (1968) 30,2249-2258.

Estos factores determinan características tan importantes como la estabilidad, ya que los derivados del α -ZrP son más estables que los γ -ZrP. El agua en el fosfato se clasifica en agua de composición o estructural y de cristalización. El β -ZrP, posee fórmula $Zr(HPO_4)_2$ esto corresponde a la distribución $ZrO_2P_2O_5 \cdot H_2O$ y el agua que posee es llamada de composición. En tanto el α -ZrP que tiene la fórmula $Zr(HPO_4)_2H_2O$ contiene además un mol de agua de cristalización^{23,24}.

Los fosfatos de metales del grupo IV son considerados como sólidos ácidos inorgánicos fuertes. Su naturaleza ácida es atribuida a la acidez de Lewis del centro metálico (Zr) y a la acidez tipo Bronsted del protón ácido presente en las interláminas, el cual puede ser intercambiado con cationes metálicos²⁷.

La figura 4 muestra la estructura del α -fosfato de circonio; este tiene la característica de poseer áreas superficiales entre 30 y 200 m^2g^{-1} así como una alta estabilidad térmica.

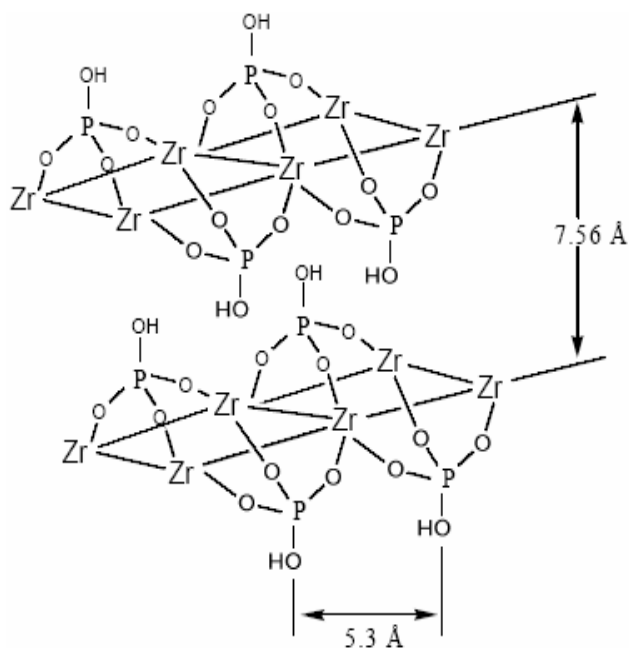


Figura 5. Estructura del α -fosfato de circonio²³.

²⁷ GRAÇA Rocha and FIGUEIREDO M^a Rosario. Catalytic properties of Zirconium Phosphate exchanged with different cations, Department of Chemistry, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal.different cations, Department of Chemistry, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal.

Los átomos de oxígeno del grupo fosfato están unidos a tres átomos de circonio distintos y el cuarto oxígeno se coordina a un átomo de hidrógeno produciendo una coordinación octaédrica sobre el átomo de circonio.

El α -fosfato de circonio (α -ZrP) es considerado como una clase de material muy versátil en óptica no lineal²⁸, es un tipo de material multifuncional que puede ser usado como intercambiador catiónico²⁹, adsorbente, absorbente¹⁷ y como soporte catalítico³⁰. En la Tabla 2 se presentan las señales características reportadas por Segawa³¹ en 1985 al realizar estudios del α -fosfato de circonio por espectroscopía infrarroja.

FRECUENCIAS [cm ⁻¹]	ASIGNACIÓN
3280	Vibración PO-H
3590, 3515, 3115	Tensión O-H agua Cristalización
1618	Tensión H-O-H
980-750	Vibración P-O-P

Tabla 1. Frecuencias en el infrarrojo para el α -fosfato de circonio

²⁸ XUEBING, Ma. and XIANG, Kai. "Synthesis of the Novel layered amorphous Crystalline Zirconium phosphate-phosphonates $Zr(HPO_4)[O_3PCH_2N(CH_2CH_2)_2O] \cdot nH_2O$, $Zr(HPO_4)[O_3PCH_2N(CH_2CO_2H)_2] \cdot nH_2O$, zirconium phosphonates $Zr[(O_3PCH_2)NCH_2CO_2H] \cdot nH_2O$ and the catalytic activities of their palladium complexes in hydrogenation". En: *J. Molecular Catalysis A: Chemical* Vol. 208 (2004); p. 129-133.

²⁹ HOPPE, Rainer and ALBERTI, Giulio. "Intercalation of Dyes in Layered Zirconium Phosphate. Preparation and Spectroscopic Characterization of α -Zirconium Phosphanates Crystal Violet Compounds". En: *Langmuir* Vol. 13 (1977); p. 7252-7257.

¹⁷ KIM, Hyuk-Nyun. "Characterization of Zirconium Phosphate/Polication thin Films grown by Sequential Adsorption Reactions". En: *Chem. Mater.* Vol. 9 (1997); p. 1414-1421.

³⁰ TROUP, M. and CLEARFIELD, A. "On the Mechanism of Ion Exchange in Zirconium Phosphates. 20. Refinement of the Crystal Structure of α -Zirconium Phosphate". En: *Inorg. Chem.* Vol. 16 (1977); p. 3311-3314.

³¹ SEGAWA, K., KURUSU, Y., NAKAJIMA, Y. and KINOSHITA, M. "Characterization of Crystalline Zirconium Phosphates and Their Isomerization Activities". En: *J. of Catalysis* Vol. 94 (1985); p. 491-500.

Troup y Crealfield³² utilizaron difracción de Rayos X y hallaron la distancia interlaminar (d) del α -ZrP y el β -ZrP observando las variaciones correspondientes al plano 002. La tabla 2 muestra los valores de la distancia interlaminar para las principales señales del α -ZrP cristalino a 298 K.

d [nm]	Intensidad
0.759	64
0.450	40
0.445	23
0.358	100
0.353	54
0.331	5
0.220	7
0.265	26
0.263	29
0.241	9

Tabla 2. Principales señales obtenidas por Rayos X para el α -fosfato de circonio.

La tabla 3 muestra los valores de la distancia interlaminar para las principales señales del β -ZrP cristalino.

d [nm]	Intensidad
0.476	293
0.412	999
0.378	309
0.336	322
0.291	260
0.274	4
0.248	332
0.238	65
0.228	46

Tabla 3. Principales señales obtenidas por Rayos X para el de β -ZrP.

³² TROUP, M. and CLEARFIELD, A. "On the Mechanism of Ion Exchange in Zirconium Phosphates. 20. Refinement of the Crystal Structure of α -Zirconium Phosphate". En: Inorg. Chem. Vol. 16 (1977); p. 3311-3314.

1.3 REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DEL OLEATO DE METILO

Uno de los trabajos recientes con el oleato de metilo fue realizado por Deshpande *et al*³³, estos prepararon el catalizador Ru-Sn-B/ γ -Al₂O₃ por impregnación y registraron la formación de dos tipos de sitios activos:

1. Ru⁰ interactuando con Sn⁺² o Sn⁺⁴ vía oxígeno.
2. Aleaciones tipo (Ru₃Sn₇), donde tanto el rutenio como el estaño están presentes en su estado de oxidación 0 (estas pueden estar presentes en pequeñas cantidades sobre la superficie).

En un posterior estudio³⁴ prepararon por impregnación el catalizador Ru-Sn-B soportado en γ -Al₂O₃ (área superficial 200 m² g⁻¹), α -Al₂O₃ (área superficial 4 m² g⁻¹), TiO₂ (área superficial 100 m² g⁻¹) y SiO₂ (área superficial 400 m² g⁻¹) encontraron que la selectividad hacia la formación del alcohol no se ve muy afectada por la variación del soporte. Reportaron que la actividad varía en el orden γ -Al₂O₃ > α -Al₂O₃ > TiO₂ ~ SiO₂.

La alta actividad y selectividad (83.2%) para el catalizador Ru-Sn-B/ γ -Al₂O₃ fueron atribuidas a sitios Ru⁰ interactuando con los sitios ácidos de Lewis Sn²⁺ o Sn⁴⁺ vía oxígeno, donde el ácido de Lewis activa preferencialmente el enlace C=O del éster facilitando la transferencia de hidrógeno desde los sitios Ru-H adyacentes. Reportaron la mayor producción de 9-cis-octadecen-1-ol para una relación Ru:Sn de 1:2.

³³ DESHPANDE. V. M.; PATTERSON. W. R. and NARASIMHAN. C. S. Studies on Ruthenium-Tin Boride Catalysts. I. Characterization. En: Journal of Catalysis. 121, (1990) ; 165-173.

³⁴ DESHPANDE. V. M.; RAMNARAYAN. K. and NARASIMHAN. c. s. Studies on Ruthenium-Tin Boride Catalysts. II. Hydrogenation of fatty acid to fatty alcohols. En: Journal of Catalysis. 121, 1990 ; 174-182.

Deshpande basó su investigación en la identificación de los sitios activos, años después Pouilloux³⁵ *et al* encontraron que la hidrogenación selectiva del oleato de metilo a alcohol oleílico con catalizadores bimetálicos está limitada por reacciones paralelas, prepararon por impregnación el catalizador Ru-Sn/Al₂O₃. Fueron los primeros en encontrar que la reacción de transesterificación entre el oleato de metilo y el alcohol oleílico se da rápidamente produciendo el oleato de oleílo, un éster pesado. En 1998 Pouilloux *et al*³⁶ propusieron un esquema de reacción (esquema 1) que involucra tres pasos:

1. La hidrogenación del oleato de metilo para producir el alcohol oleílico.
2. La transesterificación entre el oleato de metilo y el alcohol oleílico con formación del oleato de oleílo (éster pesado).
3. La hidrogenación del éster pesado al alcohol oleílico (paso limitante del proceso).

Las etapas 1 y 3 requieren la existencia de especies de Ru y Sn, mientras que para la etapa 2 solo se requieren especies de Sn (sitios Lewis) sin interacción con el Ru.

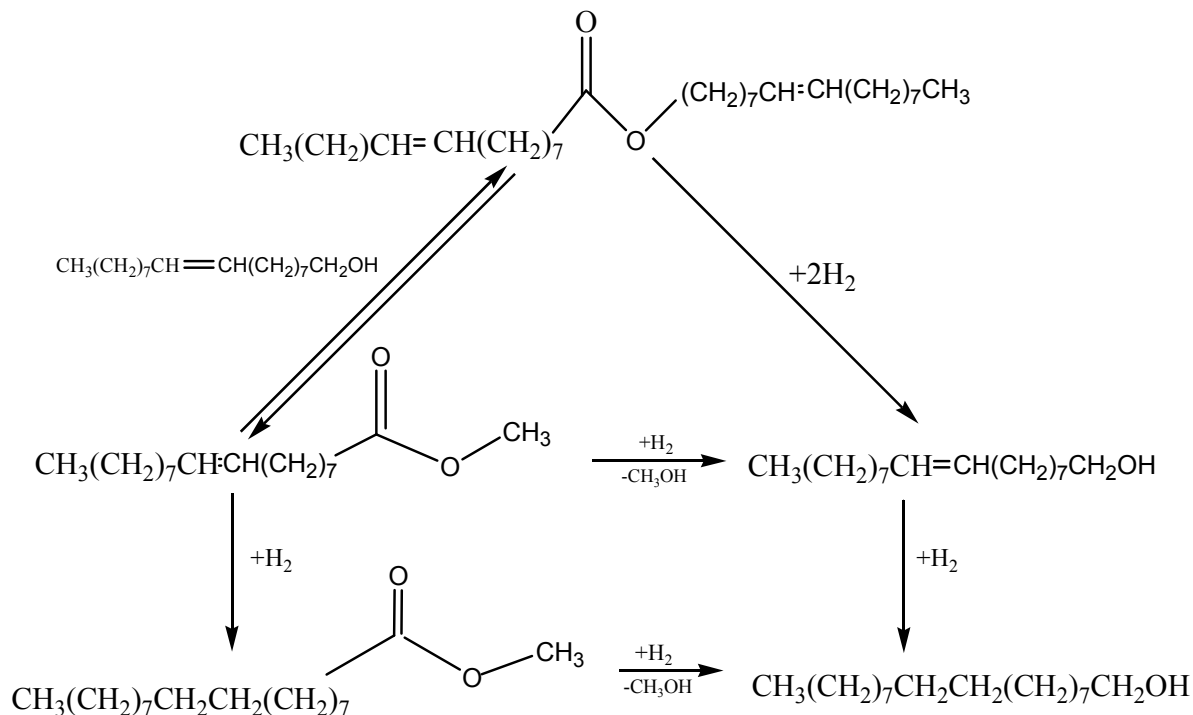
Además caracterizaron los catalizadores por XPS y TPR encontrando que:

1. Las partículas de Ru⁰ se forman en la superficie del catalizador en presencia de especies de Snⁿ⁺.
2. La adición de Sn no modifica el contenido de Ru en la superficie.
3. Existen dos especies de óxidos de Sn (SnOx y SnOy) su contenido en la superficie varía con el contenido de Sn.
4. Las especies SnOx podrían estar interactuando con el Ru (sin formación significativa de aleaciones RuSn).

³⁵ POUILLOUX, Y.; PICCIRILLI, A. and BARRAULT, J. Selective hydrogenation into oleyl alcohol of methyl oleate in the presence of Ru-Sn/Al₂O₃ catalysts. *En*: J. Mol. Catal. A: Chemical, 108, (1996); 161-166.

³⁶ POUILLOUX, Y. ; AUTIN, F. and BARRAULT, J. Hydrogenation of fatty esters over ruthenium-tin catalysts; Characterization and identification of active centers. *En*: Journal of Catalysis 176, (1998); 215-224.

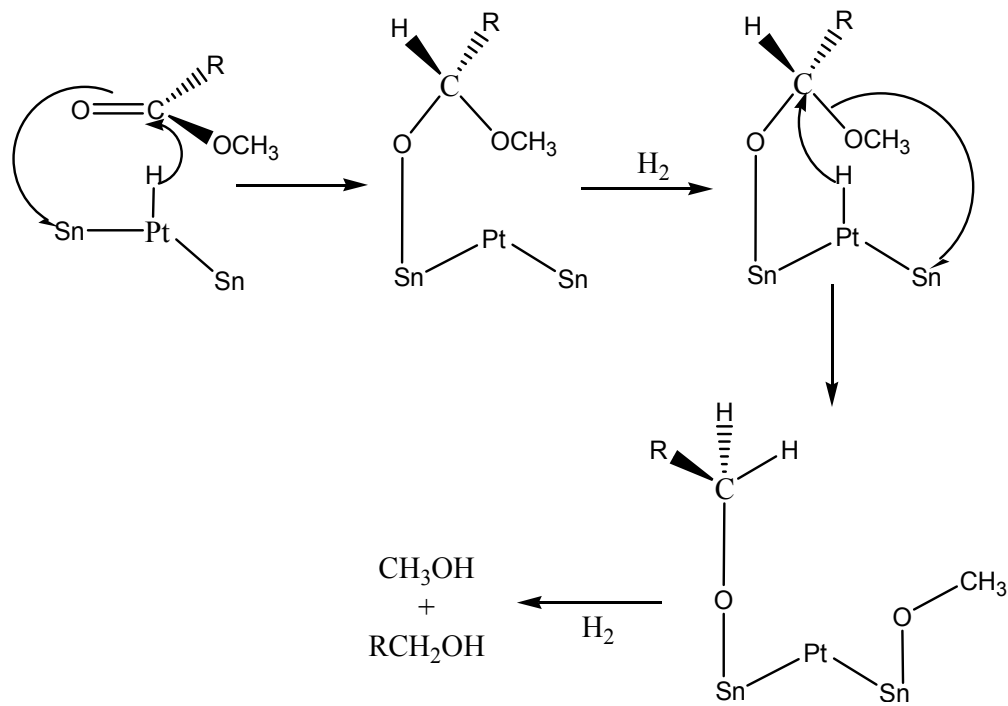
Encontraron que existe una correlación entre la selectividad hacia el alcohol oleílico y las especies SnOx presentes y que los centros activos pueden estar constituidos por un átomo de Ru en interacción con dos especies SnOx.



Esquema 1. Patrón de reacción de la hidrogenación del oleato de metilo con catalizadores bimetálicos Ru-Sn propuesto por Pouilloux³³.

El esquema 2 presenta el mecanismo propuesto por Pouilloux³⁷ para la hidrogenación directa del metil éster de ácido graso a alcohol insaturado, vía hemiacetal adsorbido en la superficie del catalizador. Se puede observar que la interacción de las especies de estaño con los enlaces C-O, tanto del carbonilo como del grupo metoxi, facilita la transferencia del hidrógeno unido al platino hacia el carbono del carboxilo.

³⁷ POUILLOUX, Y.; AUTIN, F. and BARRAULT, J. Hydrogenation of fatty esters over ruthenium-tin catalysts; Characterization and identification of active centers. *En: Journal of Catalysis* 176, (1998); p. 222.



Esquema 2. Mecanismo de la hidrogenólisis directa del oleato de metilo hacia el alcohol insaturado.

En el 2000 Pouilloux y colaboradores³⁸ utilizaron otros sistemas catalíticos compuestos por la especie bimetalica CoSn soportado en Al₂O₃, SiO₂ y ZnO. Notaron que la naturaleza del soporte influye en la actividad y selectividad de la reacción. También observaron una importante influencia del metanol resultado de la hidrogenación del oleato de metilo. El metanol actúa como agente reductor, incrementa el número de sitios reducidos y las propiedades hidrogenantes del catalizador, así mismo, favorece la disolución del hidrógeno en la fase líquida e incrementa la velocidad de reacción.

Por otro lado Mendes³⁹ reportó mayor conversión (81.5%) y selectividad (94.8%) hacia los alcoholes insaturados en la hidrogenación del ácido oleico utilizando el catalizador Ru-Sn soportado en TiO₂ preparado por

³⁸ POUILLOUX, Y. ; AUTIN, F. and BARRAULT, J, Op.cit., p.87-100.

³⁹ MENDES M.J, SANTOS O.A.A. and JORDÃO E. Op. cit., p. 261.

impregnación que para el catalizador Ru-Sn soportado en alúmina preparado por sol-gel.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Esta parte de la investigación comprende la adecuación del equipo y las pruebas de seguridad de funcionamiento, la esterificación del ácido oleico, la síntesis y caracterización del fosfato de circonio, tanto amorfo como cristalino, la preparación y caracterización de los catalizadores Pt-Sn/ZrP, las pruebas catalíticas en la hidrogenación del oleato de metilo y finalmente la identificación y cuantificación de los productos obtenidos.

2.1 MANTENIMIENTO Y PRUEBAS DE SEGURIDAD DEL EQUIPO.

Antes de realizar las pruebas catalíticas se hizo una inspección y mantenimiento del equipo para garantizar su buen funcionamiento. Se llevó a cabo una limpieza minuciosa del sistema y finalmente se purgo la tubería usando hexano y posteriormente acetona.

2.1.1 PRUEBAS Y REPARACIÓN DE FUGAS

Se utilizó un detector inalámbrico de gases combustibles modelo TIF 8800A para evaluar las fugas presentes en el sistema, cargando el reactor con 170 mL de oleato de metilo, llevando la presión hasta 6 MPa y aumentando lentamente la temperatura hasta 250 °C. Una vez identificados los puntos críticos se hizo el respectivo mantenimiento.

Durante las pruebas catalíticas se realizó un control periódico en el sistema para asegurar la ausencia de fugas, utilizando el detector y observando que el valor de la presión se mantuviera constante.

2.1.2 VERIFICACIÓN DEL MANÓMETRO

Se comparó la lectura en el manómetro instalado en el reactor con la lectura de cada uno de los manómetros en los cilindros de gases (H_2 y N_2).

2.2 SÍNTESIS DE OLEATO DE METILO

Para la síntesis del oleato de metilo se disolvieron 55 mL de ácido oleico al 78% (Carlo Erba) en 100 mL de hexano (Merck), a esta solución se le agregó otra de ácido sulfúrico al 2% la cual fue preparada disolviendo 4 mL de ácido sulfúrico (Mallinckrodt al 96.4%) en 200 mL de metanol (Baker Analizad). La solución final se mantuvo en reflujo por 2 h; luego se realizó una extracción líquido-líquido ⁴⁰ en un embudo de decantación y se lavó con dos porciones de agua-NaCl al 5% y una porción de bicarbonato de sodio al 2%. Finalmente se rotoevaporó a 70 °C y 55 rpm, se recuperó el hexano y se obtuvo una mezcla de ésteres con aproximadamente 74% de oleato de metilo.

2.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL OLEATO DE METILO

Para identificar el oleato de metilo en la mezcla de ésteres se utilizó un cromatógrafo de gases HP 5890 A serie II acoplado a un detector selectivo de masas HP 5972 de impacto de electrones (70 eV).

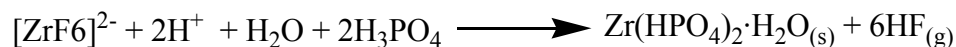
2.3 SÍNTESIS DEL SOPORTE

El fosfato de circonio, se sintetizó disolviendo 33 g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Merck Proanalysis) en 510 mL de agua destilada y 38 mL de ácido fluorhídrico (Merck al 40%), a esta solución se adicionaron lentamente y con agitación 276 mL de ácido fosfórico (Mallinckrodt al 85%), se mantuvo en reflujo durante 15 días. El sólido obtenido fue filtrado y lavado con ácido fosfórico 2M y con agua destilada hasta ausencia de iones cloro, posteriormente se

⁴⁰ CHRISTY, William. W. Gas chromatography and lipids: A practical guide. The oily press. Scotland. 1989. p. 66-69.

secó a temperatura ambiente en un desecador sobre sulfato de calcio anhidro durante 2 semanas (para producir la fase β). Otra porción se preparó de igual manera y se secó durante 24 h a 120 °C (para obtener la fase α). Finalmente el soporte fue sometido a un tratamiento en atmósfera de nitrógeno, con un flujo de 100 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min hasta 400 °C durante 4 horas, para eliminar impurezas orgánicas producidas durante la síntesis.

Las reacciones para la obtención del α -fosfato de circonio cristalino se muestran en el esquema 3.



Esquema 3. Reacción para la obtención de α -fosfato de circonio.

El fosfato de circonio amorfo se sintetizó siguiendo el mismo procedimiento para la fase α y reduciendo el tiempo de reflujo a 6 h.

2.4 IMPREGNACIÓN DE LA FASE ACTIVA

Los metales Pt y Sn fueron impregnados en el soporte siguiendo el método de impregnación húmeda durante 12 h. El porcentaje de Pt fue del 2 %. Las relaciones Pt:Sn empleadas fueron 4:1, 2:1 (preparadas sólo para el fosfato de circonio cristalino) 1:2 y 1:4 (preparadas tanto para el fosfato de circonio amorfo como para el cristalino). Se disolvieron cantidades apropiadas de K_2PtCl_6 (Merck) y $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt) en porciones iguales de agua por separado y luego se mezclaron, finalmente el soporte fue adicionado a la solución anterior, que alcanzó un pH de 4.3. Transcurridas 12 h el solvente se evaporó en continua agitación a 60 °C y 55 rpm en un rotoevaporador

(BÜCHI R-124). El catalizador se secó a 120 °C con flujo de 100 mL/min de aire sintético seco (oxígenos de Colombia, 99.995% pureza, grado AP) por 15 h, después se calcinó con el mismo aire a 400 °C por 4 h.

El tamaño de partícula se reguló pasando los catalizadores a través de la malla 200 de la serie TAYLER, que proporciona un diámetro de partícula promedio de 74 μm .

2.4.1 ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

El primer paso de la activación fue colocar el sólido en atmósfera de nitrógeno a 120 °C con un flujo de 100 mL/min durante 1h para eliminar impurezas, en el siguiente paso el catalizador fue reducido en atmósfera de Hidrógeno (oxígenos de Colombia, 99.995% pureza, grado AP) con un flujo de 100 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 400 °C durante 4 h.

2.4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas: A.A, DRX, IR. La cuantificación de platino y estaño se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN-ELMER modelo 372. Los espectros de infrarrojo (FT-IR) fueron obtenidos en el espectrofotómetro marca BRUKER modelo TENSOR 27 empleando la técnica de la pastilla de KBr. Los difractogramas (DRX) se tomaron en el difractómetro RIGAKU D-MAX-III/B para muestras en polvo, equipado con un monocromador de grafito y un detector de centello NaI(Tl) y radiación de Cu $\text{K}\alpha_1$, las muestras se midieron a temperatura ambiente y el equipo se operó a 40 kV y 20mA.

2.5 HIDROGENACIÓN DEL OLEATO DE METILO

La hidrogenación se llevó a cabo en un reactor Parr 4575 de 500 mL (ver especificaciones en anexo B). La carga en el reactor, correspondiente a 1/3

de la capacidad total, estaba constituida por 170 mL(153 g) de oleato de metilo y 3,6 g de catalizador Pt-Sn/ZrP, esta se introdujo dentro del reactor a condiciones ambientales. El reactor fue purgado 4 veces con nitrógeno a 0.82 MPa en agitación continua. La temperatura fue incrementada lentamente hasta 250 °C y el nitrógeno fue reemplazado por hidrógeno aumentando la presión a 5.25 MPa. Estas condiciones (resumidas en la tabla 3.) se mantuvieron constantes durante el tiempo de reacción (24 y48 h).

PARÁMETRO	VALOR
Relación sustrato/catalizador, P/P	43:1
Temperatura	523 K
Presión	5.25 Mpa
Tiempo de reacción	24 h y 48 h

Tabla 4. Condiciones de reacción en la hidrogenación del oleato de metilo

El seguimiento de la reacción se hizo tomando muestras líquidas. El tiempo cero corresponde al instante en que se alcanzaron las condiciones de reacción (250 °C y 5 MPa), durante la primera hora se tomó muestra cada 15 minutos, después cada 4 h hasta completar 24 horas de reacción, a partir de este momento se tomaron 3 muestras más, una cada 8 h hasta completar 48 h de reacción.

2.5.1 IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS.

La identificación de los productos se hizo mediante un cromatógrafo de gases HP 5890 A serie II acoplado a un detector selectivo de masas HP 5972 impacto de electrones (70 eV).

La cuantificación se realizó por cromatografía de gases de alta resolución utilizando el método del estándar externo. El equipo utilizado fue un

cromatógrafo de gases (HP 6890 series GC System), con detector de ionización en llama (FID) y una columna J Y W Scientific DB-WAX (L: 30 m, ID: 0.320 mm, 0.25 μ m).

Se tomaron 8 μ L de cada muestra tomada durante la reacción, se le agregaron 8 μ L de estándar externo (Tolueno) y se aforó con Hexano a 1 mL. Se tomó 1 μ L de esta solución y se inyectó directamente al cromatógrafo.

2.6 FÓRMULAS PARA EXPRESIÓN DE RESULTADOS

La conversión de los ésteres metílicos, en este caso para oleato de metilo y linoleato de metilo, fue expresada para un tiempo t como:

$$\%conversion = \frac{C^0 - C^t}{C^0} * 100 \quad (1)$$

donde C^0 es la concentración inicial del metil éster y C^t es la concentración a un tiempo t , concentraciones expresadas en porcentaje de área de la mezcla de metil ésteres en la reacción.

La selectividad a un producto P fue calculada como sigue:

$$\%SP = \frac{\%^t A_p - \%^{t^0} A_p}{\sum_i (\%^t A_{pi} - \%^{t^0} A_{pi})} * 100 \quad (2)$$

donde $(\%^t A_p - \%^{t^0} A_p)$ es el porcentaje en peso del producto P y $\sum_i (\%^t A_{pi} - \%^{t^0} A_{pi})$ es el porcentaje de peso de todos los productos i identificados durante t horas de reacción.

3. RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados de la caracterización del sustrato, así como de los catalizadores; también se exponen los resultados del comportamiento catalítico de los sistemas Pt-Sn soportado en fosfato de circonio.

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL OLEATO DE METILO

Por la esterificación del ácido oleico (78%) se obtuvo el oleato de metilo, un líquido claro, translucido, ligeramente amarillo y de olor neutro.

La tabla 5 muestra la composición de metil ésteres de ácidos grasos obtenidos al caracterizar por GC-MS el producto de la esterificación. El porcentaje en peso para el oleato de metilo es del 74.3%. En el anexo C se presentan los espectros de masas obtenidos para cada uno de estos.

TIEMPO DE RETENCIÓN [min]	COMPONENTE	NO. DE CARBONOS Y POSICIÓN DOBLES ENLACES	% ABUNDANCIA
39.681	Metil éster del ácido palmitoleico	16:1	2.69
40.134	Metil éster del ácido palmítico	16:0	5.50
43.756	Metil éster del ácido linoleico	18:2	12.1
43.936	Metil éster del ácido Oleico	18:1	74.3
44.381	Metil éster del ácido esteárico	18:0	2.87
45.841	Metil éster del ácido araquídico	20:0	1.61
52.578	Metil éster del ácido behénico	22:0	0.25
-	Otros ésteres metílicos de ácidos grasos	-	0.66

Tabla 5. Composición de metil ésteres de ácidos grasos en % p/p en el producto de esterificación del ácido oleico.

Estos ésteres constituyen la composición de la carga utilizada en cada una de las reacciones.

3.2 CARACTERIZACIÓN DEL FOSFATO DE CIRCONIO CRISTALINO (α -ZrP y β -ZrP) Y AMORFO (ZrPA)

Para las tres fases de soporte se obtuvo un sólido de color blanco, este fue caracterizado por difracción de Rayos X (D-RX) y por espectroscopía infrarroja (FT-IR).

En la figura 6, 7 y 8 se muestran los difractogramas del β -fosfato de circonio, α -fosfato de circonio y el fosfato de circonio amorfo respectivamente. En el anexo D se relacionan las distancias para cada una de las reflexiones.

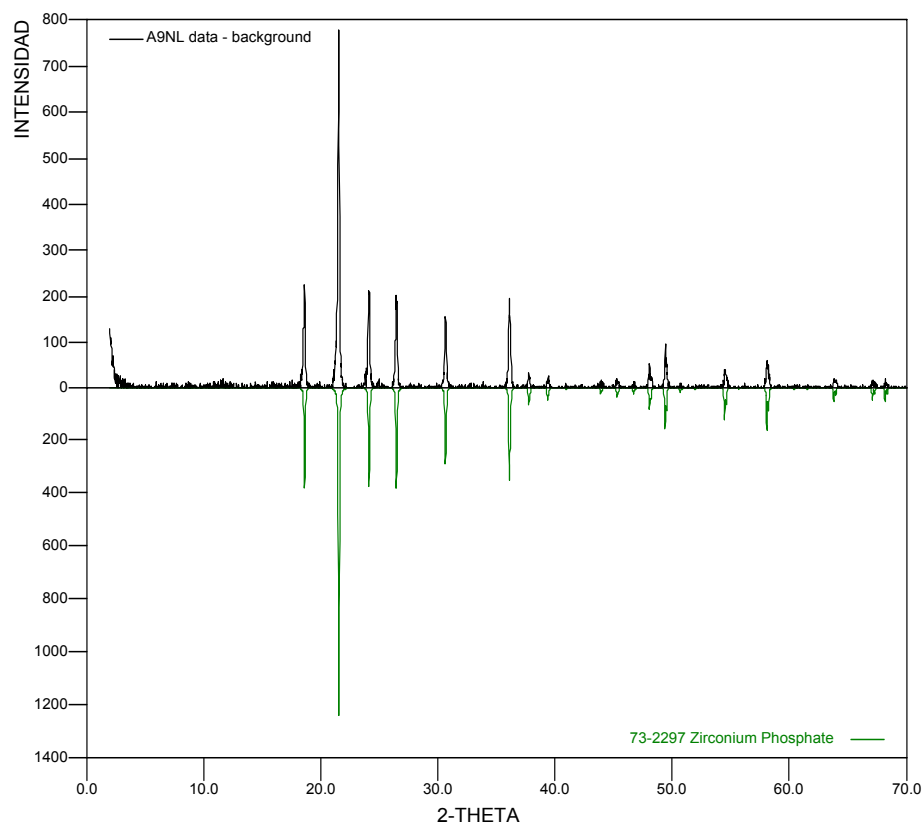


Figura 6. Perfil de Difracción de Rayos X del sólido β -ZrP

El valor teórico³² del espaciado interlaminar para la reflexión de mayor intensidad es 4.12Å y el obtenido experimentalmente fue 4.12 Å.

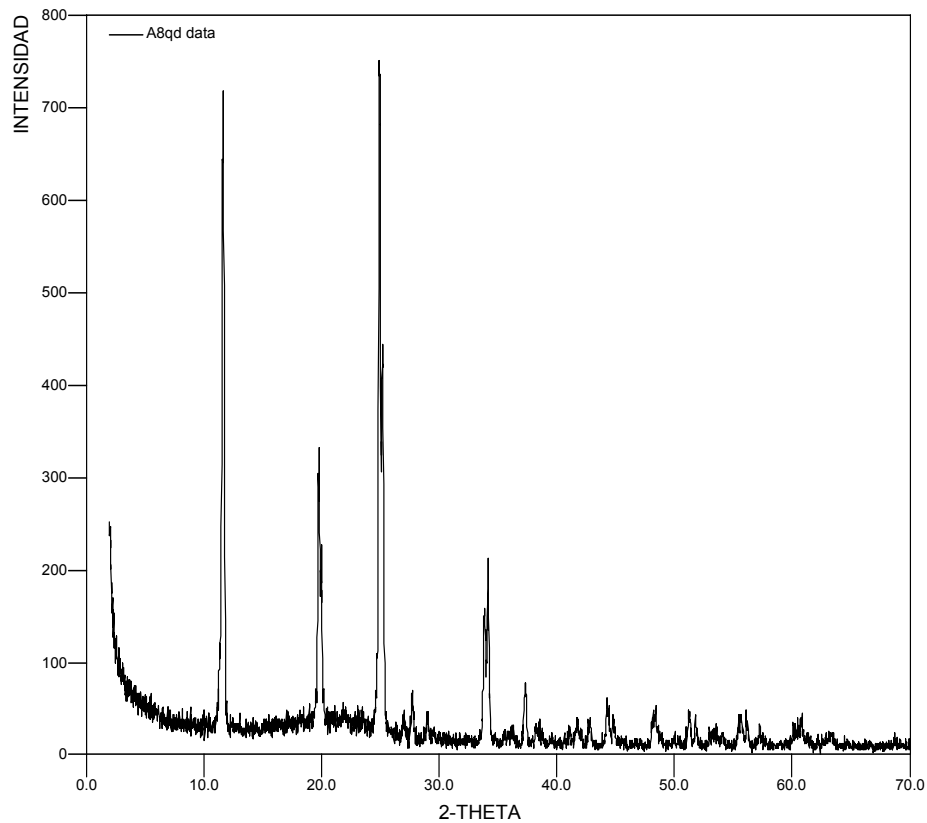


Figura 7. Perfil de Difracción de Rayos X del sólido α -ZrP

El valor teórico³² del espaciado interlaminar para la reflexión de mayor intensidad es 7.59 Å y el obtenido experimentalmente fue 7.59 Å.

El valor del espaciado interlaminar obtenido para la reflexión de mayor intensidad al igual que el valor de las otras reflexiones confirmó la obtención del los sólidos β -ZrP y α -ZrP puesto que coincidió con las reportadas por Clearfield³²

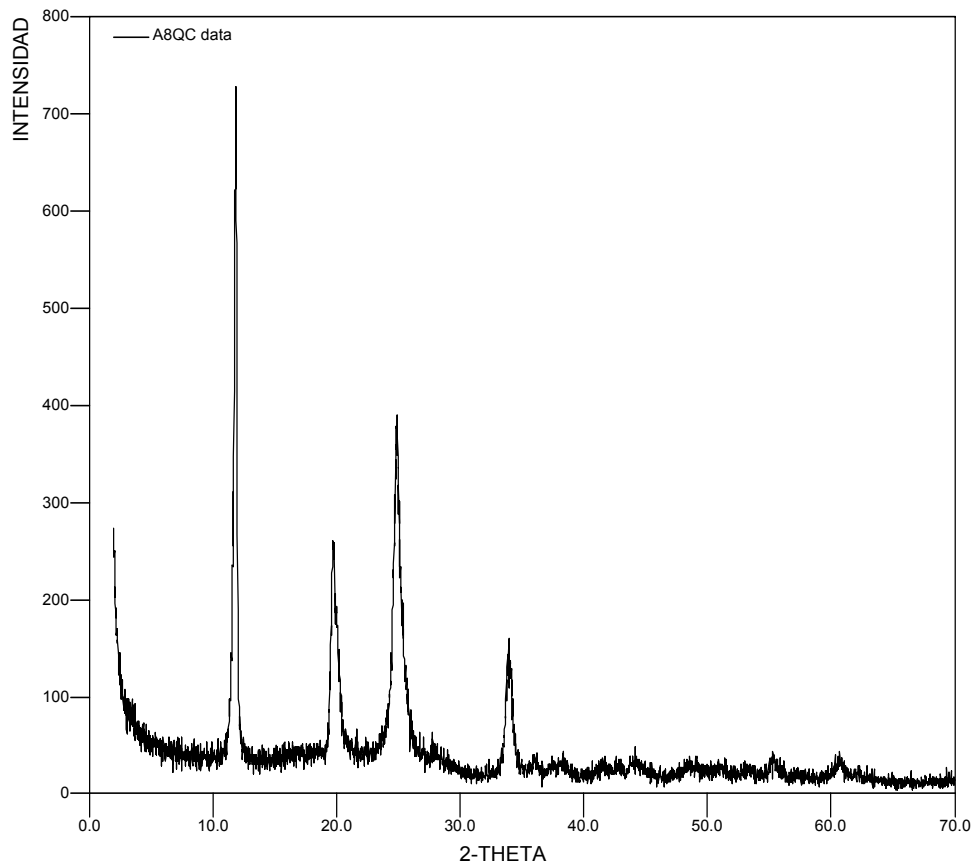


Figura 8. Perfil de Difracción de Rayos X del sólido ZrPA

Al comparar los difractogramas, se pueden observar bandas agudas en las figuras 6 y 7 mientras que la figura 8 presenta bandas más anchas que indican la presencia de material amorfo.

La figura 9 muestra el espectro IR del α -ZrP. Presenta una banda ancha entre 3500 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} correspondiente a la tensión del grupo O-H; en 3300 cm^{-1} se observa la tensión debida al grupo PO-H, en 3593 cm^{-1} , 3510 cm^{-1} y 3146 cm^{-1} se dan las vibraciones características de las tensiones antisimétricas y simétricas del grupo O-H del agua de cristalización; estas tres bandas están asociadas a la banda observada en 1619 cm^{-1} atribuida a

la tensión H-O-H. Una banda ancha entre 1460 cm^{-1} y 930 cm^{-1} es debida a la vibración de tensión P-O-H de los grupos fosfatos⁴¹.

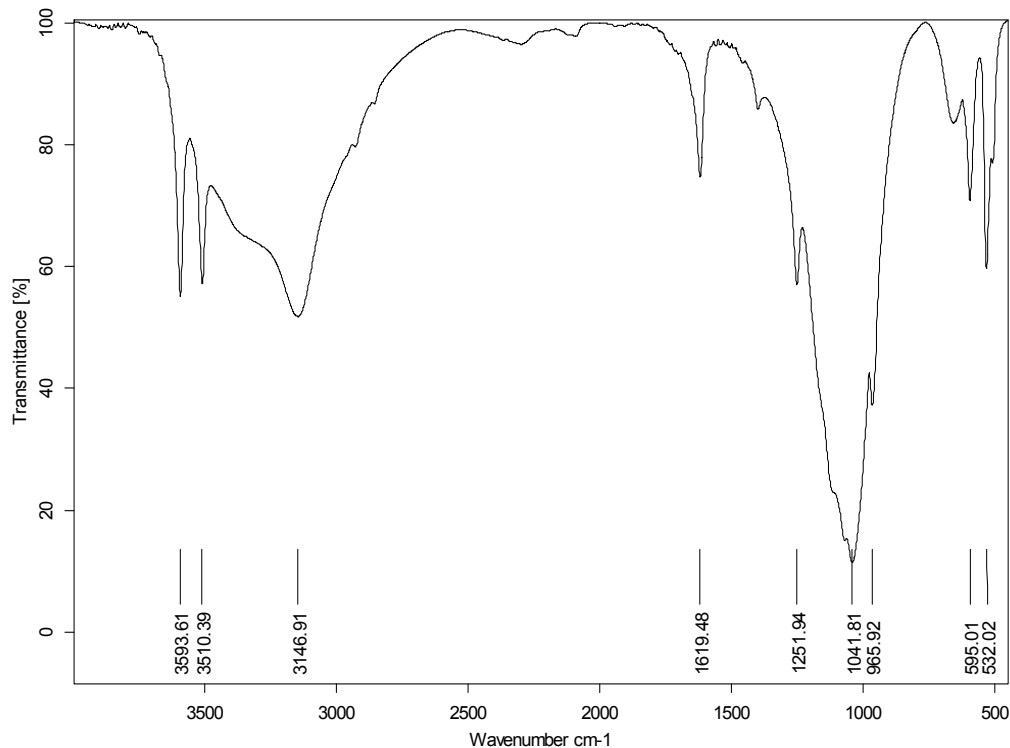


Figura 9. Espectro IR del α -ZrP

La presencia de las señales características de las vibraciones y tensiones de los grupos fosfatos y agua de cristalización en el espectro IR confirmaron la existencia de dichos grupos en el α -ZrP. En el anexo E se encuentra el espectro IR del ZrPA

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Pt-Sn/ZrP.

Para todos los catalizadores Pt-Sn/ZrP se obtuvo un sólido de color gris, la caracterización de cada uno se hizo después del proceso de secado y

⁴¹ ORTEGA, Juan y BLANCO, Manuel. Identificación de Compuestos Orgánicos por Espectroscopia IR. Madrid, ESPAÑA. (1982); p. 62-75.

calcinado en los que se ha eliminado el contenido de agua y se han formado los óxidos de las especies metálicas. Se utilizó absorción atómica para comprobar el porcentaje en peso de los metales en el catalizador y verificar las relaciones molares Pt:Sn.

En la tabla 6 se presentan los resultados obtenidos por Absorción Atómica

SISTEMA CATALÍTICO	%Pt	RELACIÓN Pt :Sn teórica	RELACIÓN Pt : Sn experimental
Pt-Sn/ α -ZrP	1.97	4:1	4.1:1
Pt-Sn/ α -ZrP	1.95	2:1	2.4:1
Pt-Sn/ β -ZrP	1.98	1:4	1:4.3
Pt-Sn/ZrPA	1.97	1:4	1:3.8
Pt-Sn/ β -ZrP	1.93	1:2	1:1.6
Pt-Sn/ZrPA	1.96	1:2	1:1.7

Tabla 6. Relaciones molares Pt:Sn de los catalizadores Pt-Sn/ZrP.

Las relaciones Pt:Sn obtenidas experimentalmente son similares a los valores teóricos confirmando la impregnación de la fase activa y del promotor sobre el soporte.

En la figura 10 se observa el difractograma del catalizador Pt-Sn/ β -ZrP, Pt:Sn (1:4) impregnado con platino y estaño, después de ser sometido a calcinación.

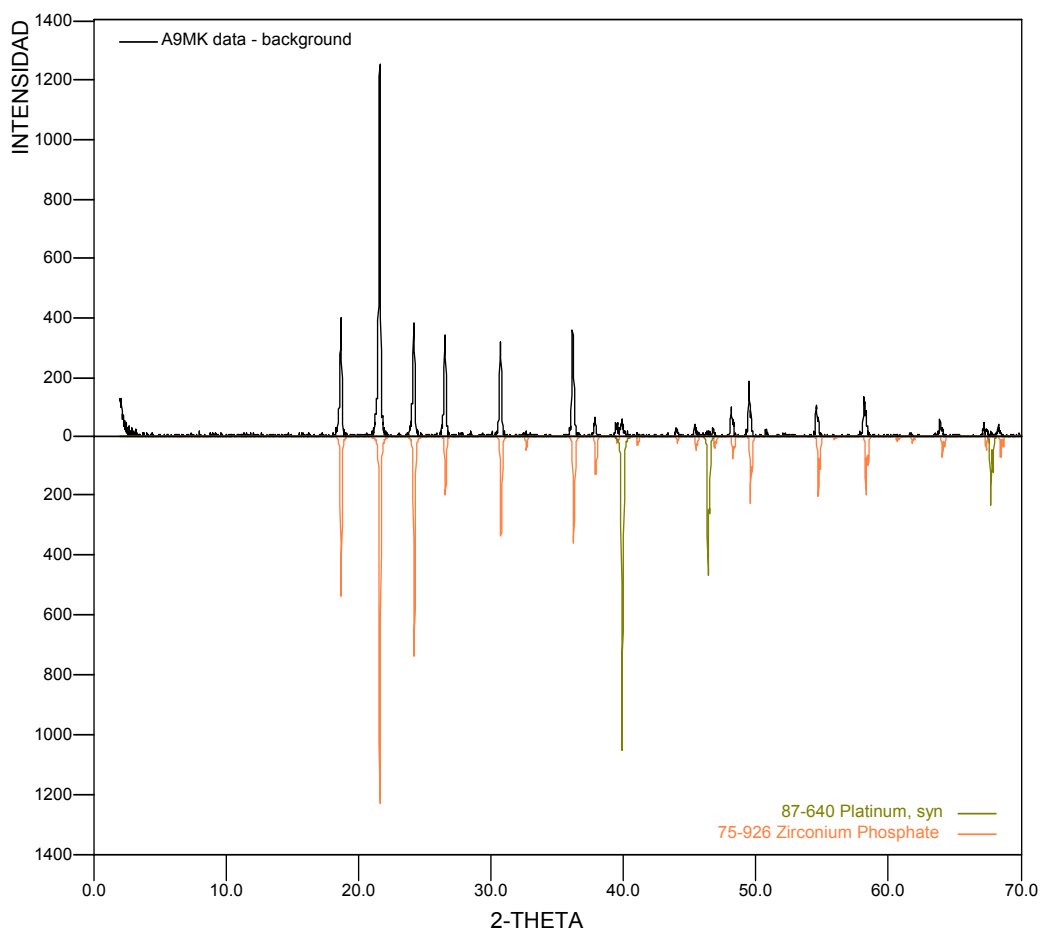


Figura 10. Difractograma del catalizador Pt-Sn/ β -ZrP, Pt:Sn (1:4)

FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
ZrP ₂ O ₇	75-926	Fosfato de Circonio
Pt	87-640	Platino

El difractograma presenta reflexiones que coinciden con los valores de 2θ para el β -Fosfato de circonio y el platino reportados por la base de datos Powder diffraction file (PDF-2) del Internacional Centre for Diffraction data (ICDD). La diferencia en las intensidades de las bandas del platino en el difractograma del catalizador con el difractograma de la base de datos se debe al pequeño porcentaje de platino en el catalizador (2%).

La figura 11 corresponde al difractograma obtenido para el catalizador Pt-Sn/ ZrPA, Pt:Sn (1:4) soportado en fosfato de circonio amorfo después de secado y calcinado

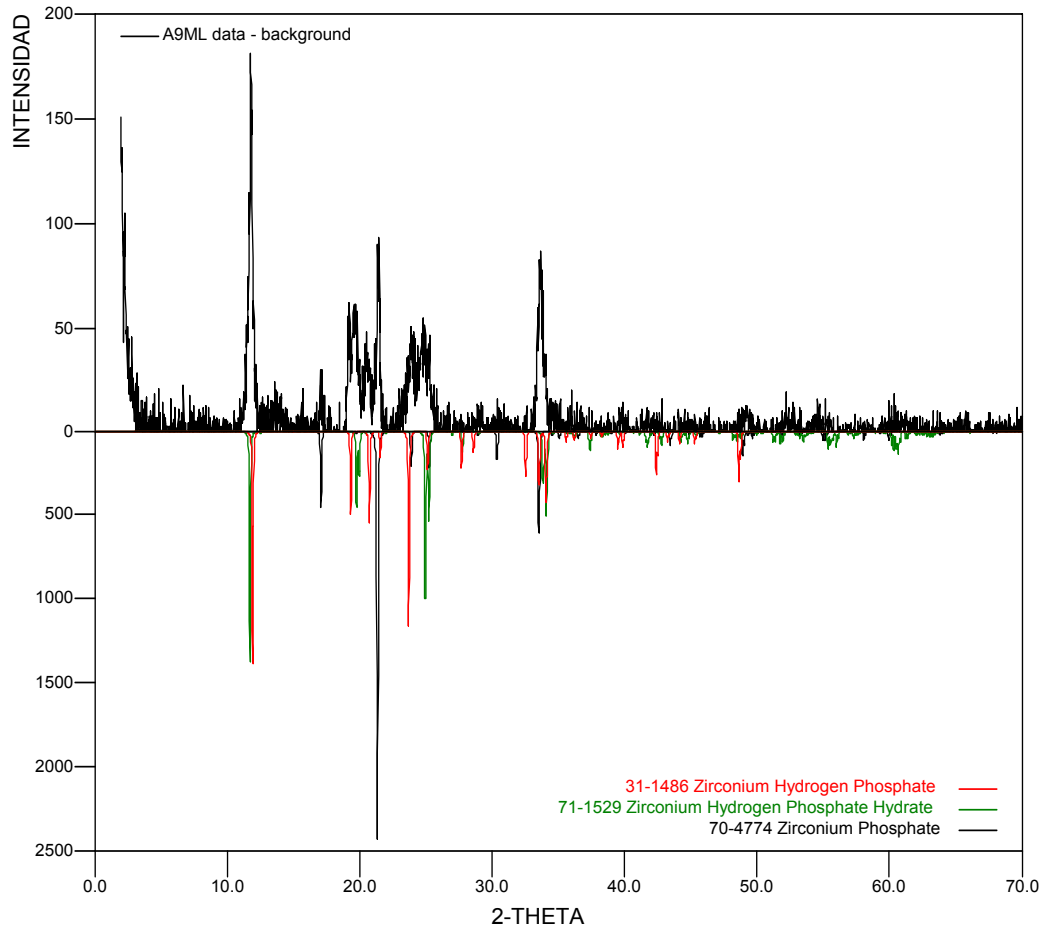


Figura 11. Difractograma del catalizador Pt-Sn/ ZrPA Pt:Sn (1:4)

Las bandas coinciden con los valores de 2θ para el α -fosfato de circonio reportados en la base de datos. Las bandas del platino no se observan debido al ruido presente en el difractograma generado por la presencia del material amorfo.

En el anexo F se presentan los difractogramas obtenidos para los catalizadores Pt-Sn/ β -ZrP y Pt-Sn/ZrPA con relación Pt:Sn (1:2).

3.4 HIDROGENACIÓN DEL OLEATO DE METILO

Se llevaron a cabo las reacciones variando la relación molar de los metales Pt:Sn y la fase del soporte, manteniendo constantes las condiciones de reacción descritas en la tabla 3 (capítulo 2). La tabla siguiente resume las variables utilizadas en cada una.

RELACIÓN Pt:Sn	FASE DEL SOPORTE	TIEMPO DE REACCIÓN [h]
4:1	α	24
2:1	α	24
1:4	β	48
1:4	amorfo	48
1:2	β	48
1:2	amorfo	48

Tabla 7. Relación de reacciones de hidrogenación del oleato de metilo

En las figuras 12 a 17 se muestra la variación de la composición del oleato de metilo, el linoleato de metilo y el estearato de metilo durante el tiempo de reacción, estos tres fueron los productos mayoritarios identificados por GC y MS que presentaron cambios significativos a lo largo de cada reacción. Otros productos registrados en la caracterización no se reportan debido a que su porcentaje es menor al 5%.

La figura 12 muestra la variación de la composición de los metil ésteres respecto al tiempo de reacción en presencia del catalizador Pt-Sn/ZrPA, Pt:Sn (1:2).

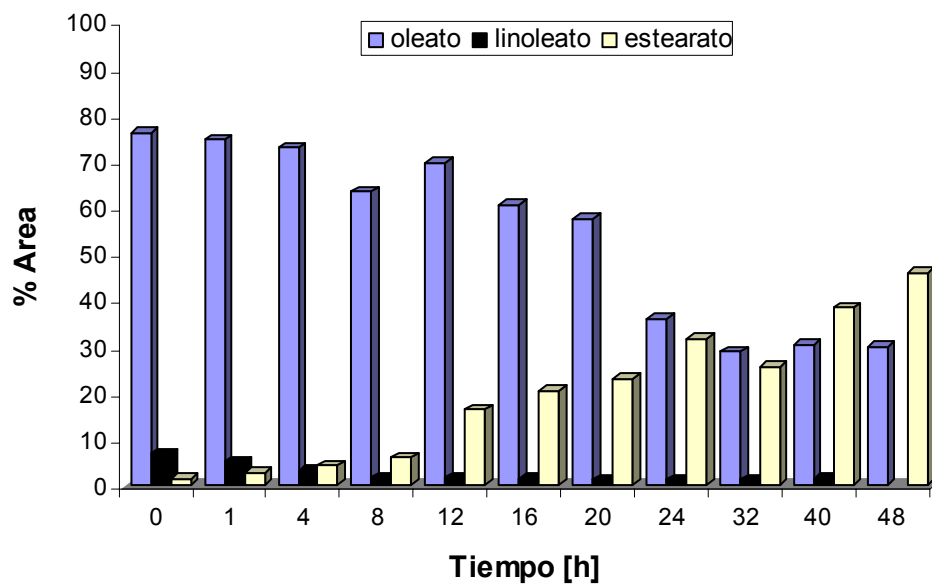


Figura 12. Variación de la composición de los metil ésteres respecto al tiempo de reacción en presencia del catalizador Pt-Sn/ZrPA, Pt:Sn (1:2).

La composición del oleato de metilo a lo largo de la reacción con el catalizador Pt-Sn/ZrPA, Pt:Sn (1:2) no presenta un comportamiento lineal, indicando que no solo se consume sino también es producido durante el proceso.

En la figura 13 se observa un comportamiento similar con el catalizador Pt-Sn/ZrPA, Pt:Sn (1:4).

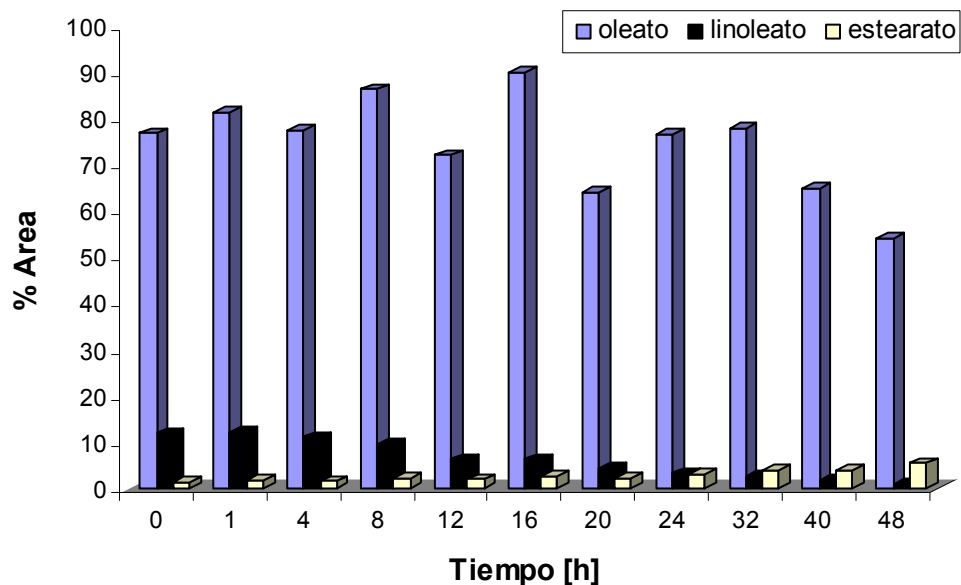


Figura 13. Variación de la composición de los metil ésteres respecto al tiempo de reacción en presencia del catalizador Pt-Sn/ZrPA, Pt:Sn (1:4).

La variación de la composición de los metil ésteres, muestra que la formación de estearato disminuye comparado con el catalizador Pt-Sn/ZrPA, Pt:Sn (1:2).

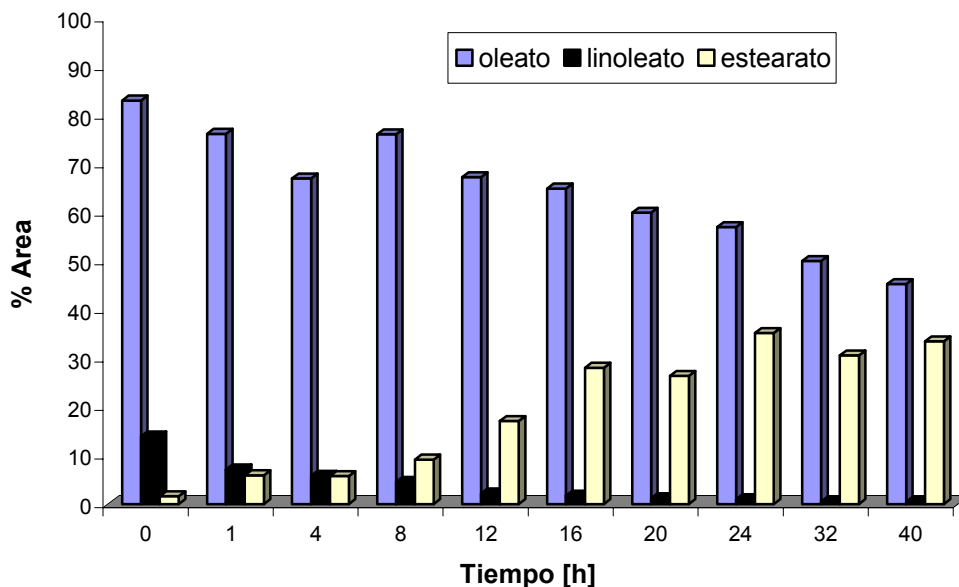


Figura 14. Variación de la composición de los metil ésteres respecto al tiempo de reacción en presencia del catalizador Pt-Sn/ β -ZrP, Pt:Sn (1:4).

En la figura 14 la formación de estearato aumentó considerablemente cuando se empleó el catalizador Pt-Sn/ β -ZrP, Pt:Sn (1:4) en comparación con los catalizadores Pt-Sn/ZrPA, Pt:Sn (1:2) y Pt-Sn/ZrPA, Pt:Sn (1:4) (figuras 12 y 13). Se aprecia una alta conversión del oleato y del linoleato de metilo.

En la figura 15 se observa el comportamiento del catalizador Pt-Sn/ β -ZrP, Pt:Sn (1:2), el cual es similar al observado en el catalizador Pt-Sn/ β -ZrP, Pt:Sn (1:4) tanto en la producción de estearato como en la conversión de linoleato y oleato.

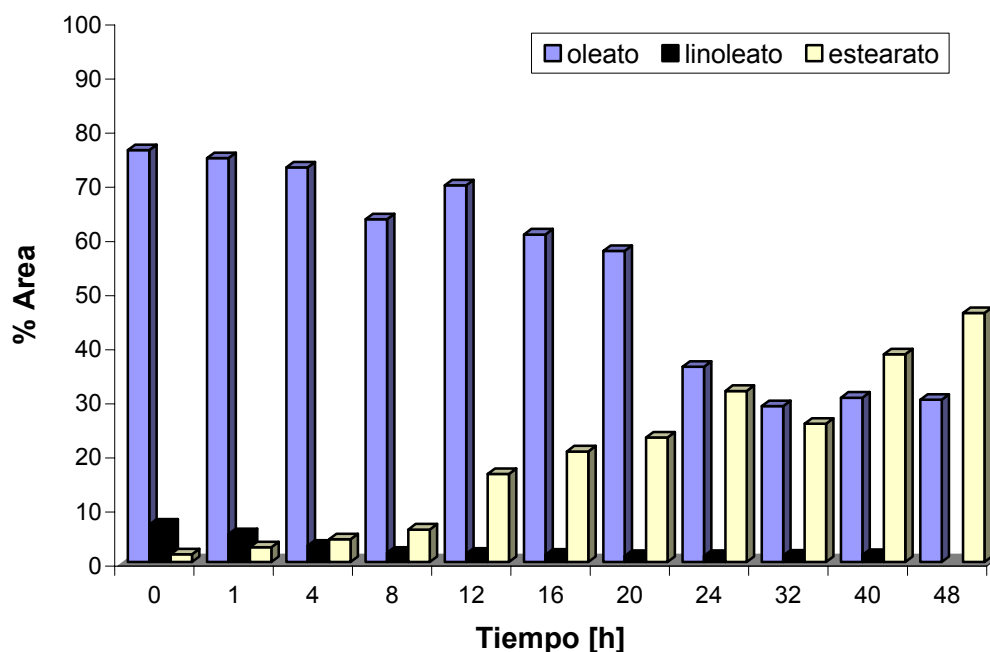


Figura 15. Variación de la composición de los metil ésteres respecto al tiempo de reacción en presencia del catalizador Pt-Sn/ β -ZrP, Pt:Sn (1:2)

La variación de la composición de los metil ésteres con los catalizadores Pt-Sn/ α -ZrP, Pt:Sn (2:1) y Pt-Sn/ α -ZrP, Pt:Sn (4:1) (figuras 16 y 17) en los cuales el contenido de platino es mayor que el de estaño, muestra que la formación del estearato fue mínima.

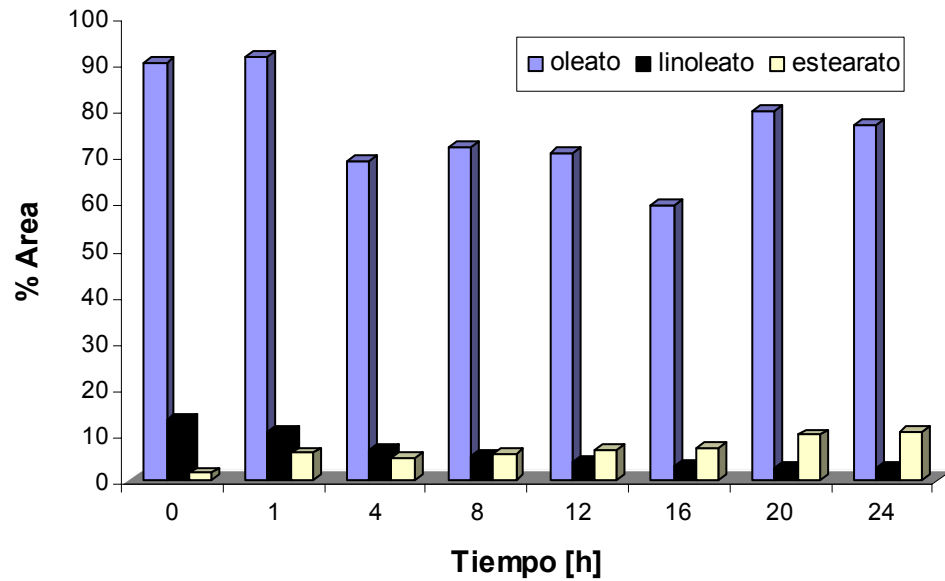


Figura 16. Variación de la composición de los metil ésteres respecto al tiempo de reacción en presencia del catalizador Pt-Sn/ α -ZrP, Pt:Sn (2:1).

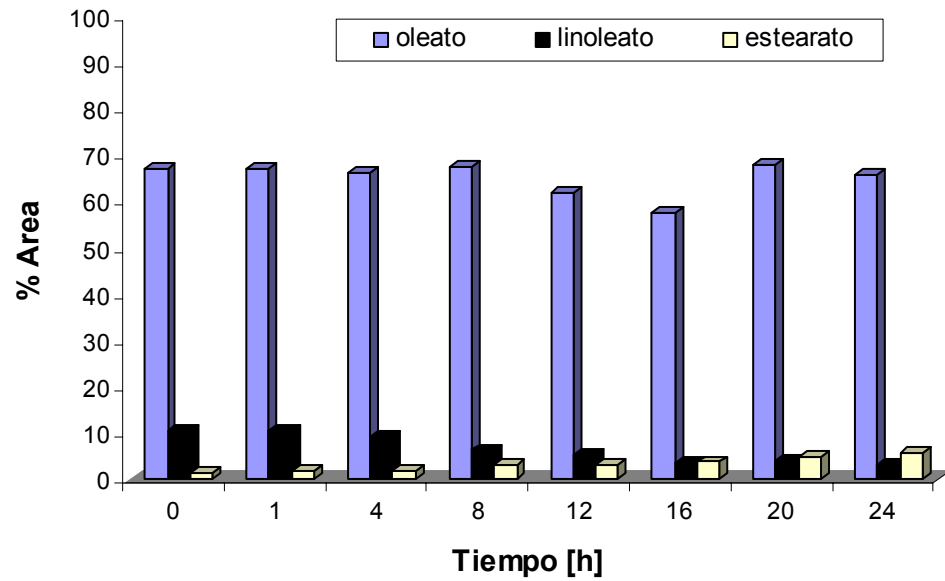


Figura 17. Variación de la composición de los metil ésteres respecto al tiempo de reacción en presencia del catalizador Pt-Sn/ α -ZrP, Pt:Sn (4:1).

La tabla 8 resume el comportamiento de los catalizadores Pt-Sn/ZrPA, Pt-Sn/ β -ZrP y Pt-Sn/ α -ZrP, con respecto a la selectividad hacia el estearato de metilo.

CATALIZADOR	RELACIÓN Pt:Sn	TIEMPO DE REACCIÓN [h]	% SELECTIVIDAD HACIA EL ESTEARATO DE METILO
Pt-Sn/ZrPA	1:2	48	41.1
Pt-Sn/ β -ZrP	1:2	20	54.4
Pt-Sn/ZrPA	1:4	48	9.15
Pt-Sn/ β -ZrP	1:4	20	66.5
Pt-Sn/ α -ZrP	2:1	4	15.4
Pt-Sn/ α -ZrP	4:1	16	6.55

Tabla 8. Comportamiento catalítico de los catalizadores Pt-Sn/ZrPA, Pt-Sn/ β -ZrP y Pt-Sn/ α -ZrP, selectividad a conversión de oleato de metilo del 25 %

En la figura 18 el espectro IR de una muestra tomada a las 16 horas de la reacción con el catalizador Pt-Sn/ZrPA, Pt:Sn (1:4).

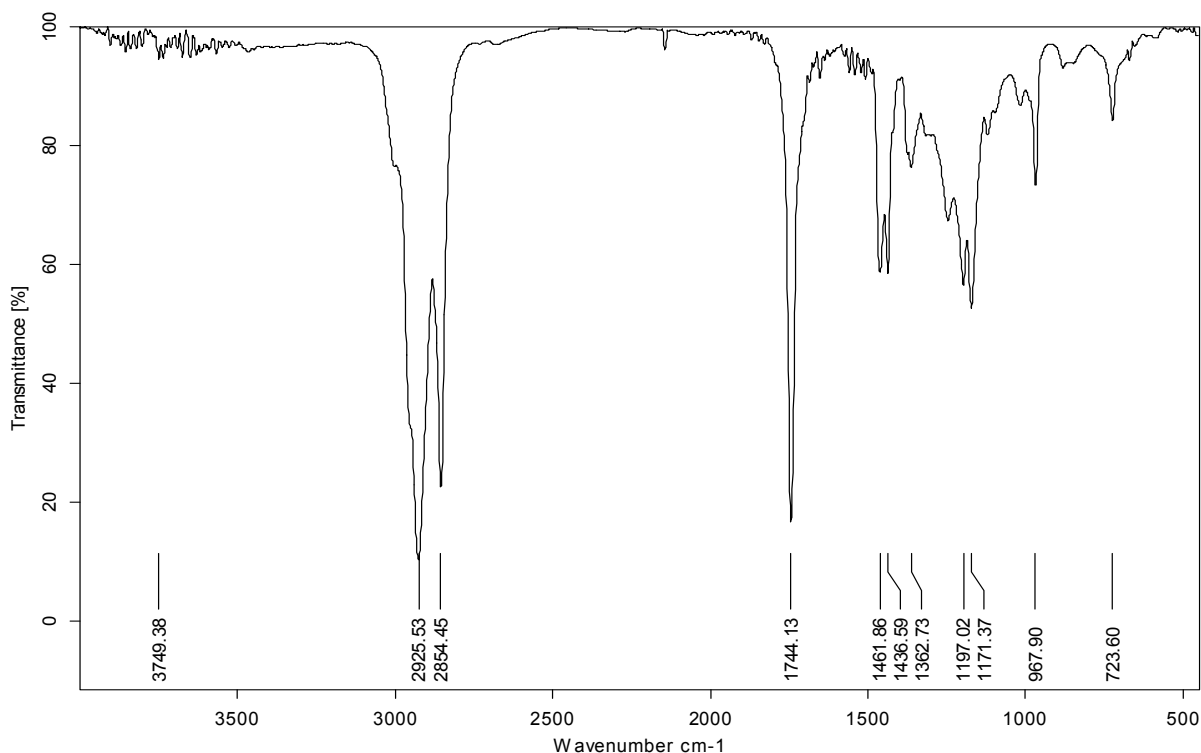
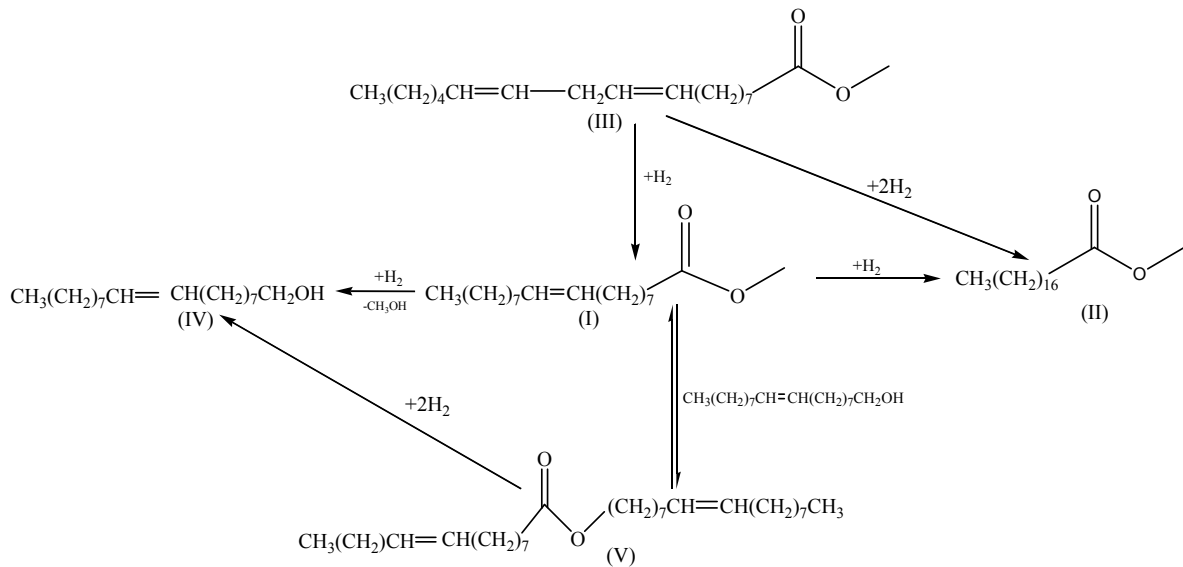


Figura 18. Espectro IR de productos para el catalizador Pt-Sn/ZrPA, Pt:Sn (1:4) tomada a 16 h de reacción

En este espectro se puede observar la banda característica del alargamiento C–O en la región de $1050\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, también la banda de alargamiento del C=O en la región entre $1715\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$, banda de alargamiento C–C entre $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, banda de alargamiento C–H entre $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ para carbono trigonal (alquenos) y la absorción causada por diversos tipos de reflexión C–H, que aparece a frecuencias bajas, son características de la estructura. Para enlaces C=C estas flexiones fuera del plano dan bandas en las regiones de $800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, otra particularidad de este espectro es la ausencia de la banda del O–H, confirmando la presencia de ésteres en la mezcla final de reacción. Para las demás reacciones el patrón del espectro IR del producto fue similar (ver anexo G).

4. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

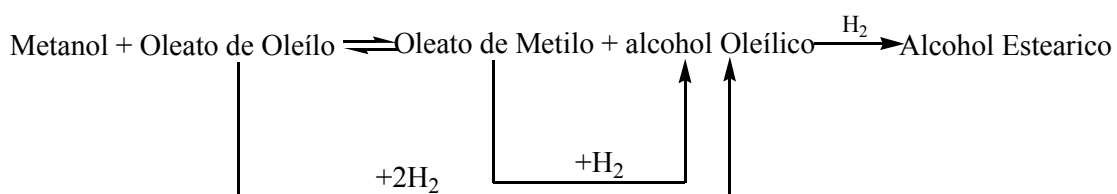
Los resultados indican una variación considerable en la composición de oleato de metilo (I), estearato de metilo (II) y linoleato de metilo (III) durante la reacción. Con base en esto se propone el esquema 4, el cual incluye los productos de hidrogenación de los dobles enlaces del linoleato de metilo que también hace parte de la composición de la carga, asimismo muestra que la reacción de formación del alcohol oleílico (IV) a partir de la hidrogenación del oleato compite termodinámicamente con la hidrogenación del doble enlace del éster, y la posibilidad de que ocurra la transesterificación entre el alcohol insaturado formado y el éster metílico produciendo el oleato de oleílo (V).



Esquema 4. Patrón de hidrogenación del los ésteres con mayor composición en la mezcla de reacción.

Con todos los catalizadores Pt-Sn/ZrP se observaron aumentos en la cantidad de oleato de metilo, según el esquema 4, el incremento del oleato de metilo (I) puede ser producto de la hidrogenación de la insaturación en los carbonos C12-C13 del linoleato de metilo (III). Debido a que no hay gran diferencia entre los dos grupos sustituyentes de los carbonos olefínicos presentes en el linoleato que favorezcan la hidrogenación de alguno de los dos enlaces C=C, es muy probable que la hidrogenación ocurra en las dos insaturaciones (C9-C10 y C12-C13) formando principalmente el estearato de metilo (II).

Por otro lado el oleato de metilo también puede ser producido por la reacción de transesterificación entre el metanol, procedente de la formación del alcohol oleílico, con el oleato de oleílo. Pouilloux *et al*² propusieron un esquema en el que incluyen esta reacción (Esquema 5).



Esquema 5. Esquema de reacción del oleato de oleílo

Según este esquema, la producción de oleato de metilo durante la reacción implica la presencia del oleato de oleílo, el cual se forma sólo si se ha producido el alcohol oleílico.

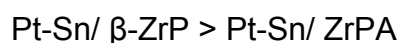
Teniendo en cuenta lo anterior, el aumento en la composición del oleato de metilo observado en todas las reacciones puede estar relacionado con la presencia del éster pesado, oleato de oleílo.

4.1 INFLUENCIA DE LA FASE DEL SOPORTE

Al evaluar los catalizadores Pt-Sn/ β -ZrP con relación Pt:Sn 1:4 y Pt:Sn 1:2 (figuras 14 y 15), se observó un incremento en la selectividad hacia el estearato de metilo respecto a la obtenida con los catalizadores soportados en la fase amorfa y en la fase alfa. De igual manera la conversión del oleato de metilo al utilizar los catalizadores soportados en la fase β fue mayor que la de los catalizadores amorfos. Esto indica que el aumento en cristalinidad del soporte favorece la hidrogenación de los enlaces C=C y no la de los enlaces C=O.

Para los soportes con la fase α (figuras 16 y 17) se utilizaron catalizadores con mucho más contenido de platino que de estaño (relaciones Pt:Sn 4:1 y 2:1), y sin embargo no se observó selectividad hacia la formación del estearato de metilo. Para la relación Pt:Sn 4:1 el pequeño aumento en la composición del estearato durante la reacción se debe principalmente a la hidrogenación de las insaturaciones presentes en el linoleato de metilo, ya que la conversión de oleato fue mínima. Al disminuir el contenido de platino (relación Pt:Sn 2:1) se observó un aumento en la conversión del oleato de metilo que probablemente estuvo dirigido hacia la formación de oleato de oleilo.

En general la influencia del soporte en la selectividad hacia la formación del estearato de metilo se puede resumir así:



4.2 EFECTO DE LA CANTIDAD DE ESTAÑO

Se analizó la influencia de la cantidad de promotor según el comportamiento catalítico mostrado tanto en la tabla 8 como en las figuras 12 a 17.

Para los catalizadores Pt-Sn/ β -ZrP con relaciones molares Pt:Sn (1:2 y 1:4) se observaron valores de selectividad hacia el estearato de metilo muy similares, 55.15% y 60.55% respectivamente, pues prevalece el efecto del soporte, sin embargo los valores de selectividad hacia el estearato de metilo en los catalizadores Pt-Sn/ZrPA, Pt:Sn (1:2 y 1:4) , 25.4% y 7.68%, si presentan diferencia y se puede apreciar que a menor contenido de estaño hubo mayor selectividad hacia el estearato, es decir que un bajo contenido de estaño lleva a la formación de ésteres saturados, este comportamiento se puede atribuir a que:

- 1) el contenido de Sn no es suficientemente alto como para la activar el enlace C=O.
- 2) las especies de Sn pueden estar sobre partículas de Pt disminuyendo su actividad hidrogenante y de hidrogenólisis.

El catalizador Pt-Sn/ZrPA con mayor contenido de estaño (figura 13) presentó una selectividad muy baja hacia la formación del estearato de metilo y el oleato de metilo aumentó su composición en algunos intervalos del tiempo de reacción, lo que indica como ya se mencionó al inicio del capítulo, que probablemente hubo formación del oleato de oleílo, esto se ajusta con el hecho de que cuando la cantidad de estaño es significativa, la velocidad de transesterificación es mayor que la desorción del alcohol y éste, adsorbido sobre el estaño de la superficie, reacciona con una molécula de oleato de metilo formando el oleíl oleato³⁶. Esta reacción de transesterificación generalmente ocurre sobre sitios ácidos de Lewis que en los catalizadores empleados corresponden a las especies Snⁿ⁺ y a los centros metálicos de Zr presentes en el soporte.

El incremento en el efecto del promotor hacia la hidrogenación de enlaces C=C para las relaciones Pt:Sn es así:

$$1:4 < 1:2$$

Las técnicas instrumentales empleadas en la caracterización de los productos no permitieron la identificación de los esteres pesados debido a su alto peso molecular y baja volatilidad.

5. CONCLUSIONES

- La hidrogenación del oleato de metilo en presencia de todos los catalizadores Pt-Sn/ZrP presentó selectividad hacia la formación del estearato de metilo, oleato de metilo y oleato de oleílo.
- Al utilizar los catalizadores soportados en fosfato de circonio cristalino con relaciones Pt:Sn (1:2 y 1:4) se obtuvo una selectividad hacia el estearato del 55.15 y 60.55% respectivamente, mientras que al emplear los catalizadores Pt:Sn (1:2 y 1:4) soportados en el fosfato amorfo el porcentaje de selectividad fue del 25.41 y el 7.68%. La fase cristalina β del soporte favorece la selectividad hacia el estearato de metilo
- Los catalizadores Pt-Sn/ZrP con mayor contenido de estaño favorecieron la hidrogenación del C=O, lo cual llevó a la producción de ésteres pesados (oleato de oleílo).

6. RECOMENDACIONES

- Utilizar cromatografía de permeación en gel y resonancia magnética nuclear para la caracterización adecuada de los productos de alto peso molecular como el oleato de oleílo.
- Emplear patrones de los ésteres metílicos y de sus alcoholes insaturados para facilitar su caracterización y cuantificación.
- Incluir en la caracterización de los catalizadores técnicas como BET, TPR y XPS.

7. BIBLIOGRAFIA

ACOSTA D., RAMÍREZ N., DESTÉFANIL, H., GONZO E., XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Porto, Portugal, 2000

ALBERTI, G. and TORRACCA, E. Crystalline insoluble salts of polybasic metals-II. Synthesis of crystalline zirconium or titanium phosphate by direct precipitation. *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1968)30,317.

ALVAREZ, C y PEÑA, L. Determinación del comportamiento del catalizador Ru-Sn/ γ -Al₂O₃ en la hidrogenación de ésteres provenientes del aceite de palma para la obtención de alcoholes insaturados. Proyecto de grado. Universidad industrial de Santander. Bucaramanga. 2005.

BELLEZA, Francesca. "Zirconium Phosphate and Modified Zirconium Phosphates as Supports of Lipase. Preparation of the Composites and Activity of Supported Enzymes". *En: Langmuir* Vol. 18 (2002); p. 8737-8742.

CANDY, J.P et al. Surface organometallic chemistry on metals: a novel and effective route to custom-designed bimetallic catalysts. *En: J. Mol. Catal. A: Chemical* 86 (1994); p. 179-204.

CAREY, F. and SUNDBERG, R. *Advanced Organic Chemistry, Part B: Reactions and Synthesis*. 3 Ed, Plenum Press. New York. 1993. 232-239.

CHRISTY, William. W. *Gas chromatography and lipids: A practical guide*. The oily press. Scotland. 1989. p. 66-69.

CLEARFIELD, A. and Smith, D. The crystallography and structure of α -Zirconium Bis (monohydrogen orthophosphate) monohydrate. En: Inorg. Chem. (1969) 8, 431.

CLEARFIELD, A. and STYNES, J. A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behavior. En: J. Inorg. Nucl. Chem. (1964) 26,117.

DE OLIVEIRA K., POUILLOUX, Y. AND BARRAULT, J. Selective hydrogenation of methyl oleate into unsaturated alcohols in the presence of cobalt-tin supported over zinc oxide catalysts. En: Journal of Catalysis. 204 (2001) 230-237.

DELBECQ F. and SAUTET P. En: Journal of Catalysis. 165 (1996); p. 152. Citado por: GALLEZOT p., RICHARD d. Selective hydrogenation of α , β – unsaturated aldehydes. En: Catal. Rev. SCI. ENG., 40, (1&2) (1998); p. 81-126.

DELBECQ, F and SAUTET, P. Competitive C=C and C=O adsorption of α , β -Unsaturated Aldehydes on Pt and Pd surfaces in relation with the selectivity of hydrogenation reactions: A theoretical Approach. En: Journal of Catalysis. 152, (1995); 217-236.

DELBECQ, f and SAUTET, p. Influence of Sn additives on the selectivity of hydrogenation of α , β -Unsaturated Aldehydes with Pt catalysts: a density functional study of molecular adsorption. En: Journal of catalysis. 220, (2003); 115-126.

DENBIGH, Kenneth. Chemical Reactor Theory. London, 1968. p. 37-39.

DESHPANDE. V. M.; PATTERSON. W. R. and NARASIMHAN. C. S. Studies on Ruthenium-Tin Boride Catalysts. I. Characterization. En: Journal of Catalysis. 121, (1990); 165-173.

DESHPANDE. V. M.; RAMNARAYAN. K. and NARASIMHAN. c. s. Studies on Ruthenium-Tin Boride Catalysts. II. Hydrogenation of fatty acid to fatty alcohols. En: Journal of Catalysis. 121, 1990; 174-182.

DROGUETT, Sergio E. Elementos de catálisis heterogénea .secretaria general de la OEA. washington, D. C. 1983.

FERRETI, O.A; BOURNONVILLE, J.P and MABILON, G. Surface organometallic chemistry on metals part IV. Selective hydrogenation of ethyl acetate to ethanol on Rh-Sn/SiO₂ bimetallic catalysts: a mechanistic study. En: J. Mol. Catal. A: Chemical. 67, (1991); 283-294.

FOOD TECHNOLOGY. 40 (9), (1986); p. 72-79.

FUENTES, S., Catalizadores: ¿La piedra filosofal del siglo XX? Fondo de Cultura Económica. México. 1997. Vol. 2.

FUENTES, S., Catalizadores: ¿La piedra de filosofal del siglo XX? Fondo de Cultura Económica. México. 1997. Vol. 5.

GALLEZOT P and RICHARD D. Selective hydrogenation of α , β -unsaturated aldehydes. En: Catal. Rev. SCI. ENG., 40(1&2) (1998); p. 81-126.

GATES, B., Catalytic chemistry, Jhon Wiley & sons, Inc. New York. 1992. p. 77-78.

GOMÉZ, A y GRIMALDOS, S. Efecto de la incorporación de boro en los catalizadores Ru-Sn en la hidrogenación de ésteres metílicos provenientes del aceite palma para la obtención de alcoholes grasos insaturados. Proyecto de grado. Universidad industrial de Santander. Bucaramanga. 2005.

GRAÇA Rocha and FIGUEIREDO M^a Rosario. Catalytic properties of Zirconium Phosphate exchanged with different cations, Department of Chemistry, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal.

HOPPE, Rainer and ALBERTI, Giulio. "Intercalation of Dyes in Layered Zirconium Phosphate. Preparation and Spectroscopic Characterization of α -Zirconium Phosphanates Crystal Violet Compounds". En: Langmuir Vol. 13 (1977); p. 7252-7257.

HUIDOBRO A. Hydrogen spillover in Pt-Sn catalysts supported on activated carbon cloth. En: Studies in Surface Science and Catalysis. 138, (2001); p. 275-282.

JCPDS Internacional Center for Diffraction Data (1997)

KIM, Hyuk-Nyun. "Charaterization of Zirconium Phosphate/Polication thin Films grown by Sequential Adsorption Reactions". En: Chem. Mater. Vol. 9 (1997); p. 1414-1421.

LEHEN FERRENBACH, C., Manual des corps Gras, Vol. 1 Cap. I, A. Karleskind, Technique et documentation, Lavoisier, (1992) p. 1072.

MARGITFALVI, J.L., Tompos, A., Kolosova I., Valyon, J., Journal of Catalysis 174 (1998) 246-249.

MARINELLI, T. B. L. W. and NABUURS, S., Activity and selectivity in the reactions of substituted α , β -Unsaturated Aldehydes. En: Journal of Catalysis. 151, (1995); 431-438

MARINELLI, T. B. L. W. and PONEC, V. A study on the selectivity in acrolein hydrogenation on platinum catalysts: a model for hydrogenation of α , β -Unsaturated Aldehydes. En: Journal of Catalysis. 156, (1995); 51-59.

MENDES M.J; SANTOS O.A.A and JORDÃO E. Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts. En: Applied Catalysis A: General. 217, (2001); 253–262.

MILONE, C. selective hydrogenation of α , β -unsaturated ketones to α , β -unsaturated alcohols on gold- supported catalysts. 222, (2004); p. 348-356.

MURZIN, D.Y., Ind. Eng. Chem. Res., 36 (1997) 4784-4790.

NUZZO, R., Dubois, L.H., Bowles, N.E., Trecocke, M.A., Journal of Catalysis 85 (1984) 267-271.

ORTEGA, Juan y BLANCO, Manuel. Identificación de Compuestos Orgánicos por Espectroscopia IR. Madrid, ESPAÑA. (1982); p. 62-75.

PONEC, V. On role of promoters in hydrogenation on metals; α , β -Unsaturated Aldehydes and ketones. En: Applied Catalysis A: General. 149, (1997); 27-48.

POUILLOUX, Y.; AUTIN, F. and BARRAULT, J. Hydrogenation of fatty esters over ruthenium-tin catalysts; Characterization and identification of active centers. En: Journal of Catalysis 176, (1998); 215-224.

POUILLOUX, Y.; PICCIRILLI, A. and BARRAULT, J. Selective hydrogenation into oleyl alcohol of methyl oleate in the presence of Ru-Sn/Al₂O₃ catalysts. En: J. Mol. Catal. A: Chemical, 108, (1996); 161-166.

POUILLOUX, Y; AUTIN, F and BARRAULT, J. Selective hydrogenation of methyl oleate into unsaturated alcohols relationships between catalytic properties and composition of cobalt-tin catalysts. En: Catalysis Today. 63, (2000); 87-100.

RAYNER, Geoff. Química inorgánica descriptiva. 2^a ed. PEARSON EDUCACION, México, 2000. p. 143.

RIEKE, R.D., THAKUR, D.S., ROBERTS, B.D., White. G.T., JAOCS, 74, 4 (1997) 333

SANTOS, O.A.A; MENDES, M.J and JORDAO E. En: XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Porto, Portugal. 2000

SEGAWA, K., KURUSU, Y., NAKAJIMA, Y. and KINOSHITA, M. "Characterization of Crystalline Zirconium Phosphates and Their Isomerization Activities". En: J. of Catalysis Vol. 94 (1985); p. 491-500.

THOMAS, J.M, Introduction to principles of heterogeneous catalysis. Academic Press. London. 1974. p 8

TROUP, M. and CLEARFIELD, A. "On the Mechanism of Ion Exchange in Zirconium Phosphates. 20. Refinement of the Crystal Structure of α -Zirconium Phosphate". En: *Inorg. Chem.* Vol. 16 (1977); p. 3311-3314.

URRESTA Julián, RAMIREZ Alfonso, ZULUAGA Patricia. Hidrogenación Catalítica de Ésteres Metílicos del Aceite de Palma para la Obtención de Alcoholes Grasos Utilizando Catalizadores Soportados. Universidad del Cauca, Popayán. 2004.

VAN DEN HARK, S., Harrod, M., Appl. Catal. A: General, 210 (2001) 207-215.

WIECZOREK , et al. United States Patent., 6,187,974., February 13, 2001.

XUEBING, Ma. and XIANG, Kai. "Synthesis of the Novel layered amorphous Crystalline Zirconium phosphate-phosphonates $Zr(HPO_4)[O_3PCH_2N(CH_2CH_2)_2O] \cdot nH_2O$, $Zr(HPO_4)[O_3PCH_2N(CH_2CO_2H)_2] \cdot nH_2O$, zirconium phosphonates $Zr[(O_3PCH_2)NCH_2CO_2H] \cdot nH_2O$ and the catalytic activities of their palladium complexes in hydrogenation". En: *J. Molecular Catalysis A: Chemical* Vol. 208 (2004); p. 129-133.

YUICHI Kamiya, SHOKO Sakata and YUSUKE Yoshinaga. Zirconium phosphate with a high surface area as a water-tolerant solid acid. En: *Catalysis letters*. 44, (2004); p. 45-48

ANEXO A. PRECAUCIONES EN EL MANEJO DE HIDRÓGENO

El hidrógeno es un gas licuado inflamable que arde con una llama apenas luminosa. Usualmente se debe envasar y almacenar a una temperatura por encima de su punto de ebullición a presión atmosférica. Los escapes de alta presión frecuentemente se inflaman produciendo una llama muy caliente y casi invisible, mezclas aire-hidrógeno en una proporción del 4.1% a 74.2%, dependiendo de la presión inicial, temperatura y humedad. La manera más eficaz de combatir un incendio con hidrógeno es desconectar la fuente, en el caso de un cilindro, cerrar la válvula. El equipo en los alrededores debe ser enfriado con agua y espuma durante el incendio.

El hidrógeno no es tóxico, pero puede causar asfixia en recintos cerrados y quemaduras en tejidos expuestos a este.

ANEXO B. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO UTILIZADO EN LAS PRUEBAS CATALÍTICAS.

El equipo está formado por tres sistemas de líneas principales: sistema de alimentación que permite la entrada de gases reactivos, sistema de salida de productos compuesto por: salida de productos líquidos y evacuación de productos gaseosos. En la figura 1 se muestra el esquema del equipo utilizado en las reacciones.

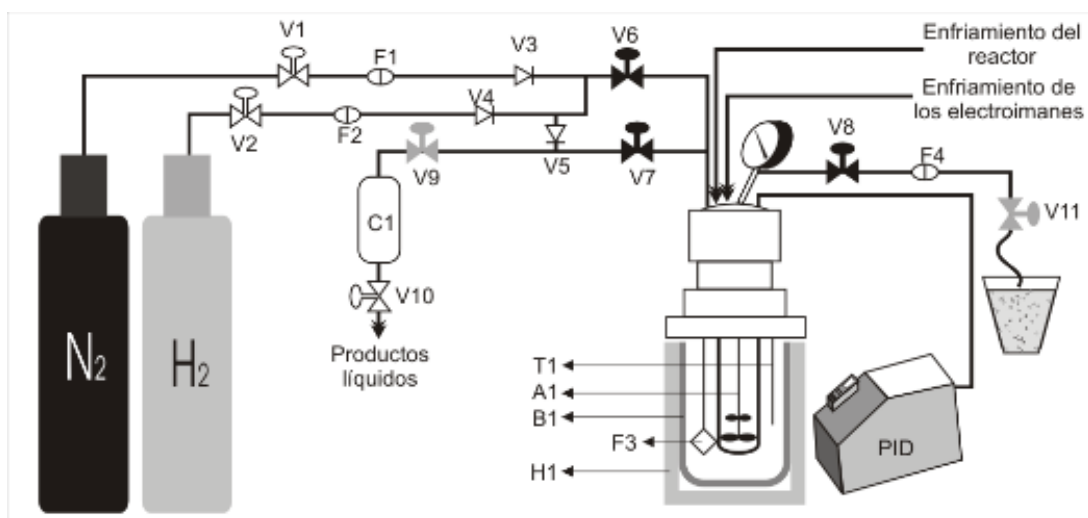


Figura 1. Esquema de reactor Parr 4575 de alta presión

Sistema de alimentación: Consta de dos líneas que van conectadas en un extremo a dos cilindros de gases (Nitrógeno e Hidrógeno), cada una de ellas esta constituida por una válvula on-off (V1,V2), un filtro (F1,F2), y una válvula de cheque (V3,V4); en su otro extremo se une mediante una unión T al reactor (V6). Además tiene un sistema de purga que va en la línea de salida de productos, con su respectiva válvula de cheque (V5).

Sistema de salida de productos: se divide en dos partes: salida de productos líquidos y evacuación de productos gaseosos.

Salida de productos en fase líquida: esta constituida por una válvula de aguja (V9), que va después de la válvula de salida del reactor (V7), un refrigerante (C1) y una válvula on-off (V10).

Evacuación de gases: contiene la válvula de aguja (V11), un filtro (F4) para retener impurezas y un frasco lavador de gases.

Todas las líneas fueron construidas con tubin de $\frac{1}{4}$ de pulgada en acero inoxidable 316, al igual que los accesorios (racores, uniones T, Codos, etc.)

ANEXO C. ESPECTROS DE MASAS DE LOS ÉSTERES GRASOS

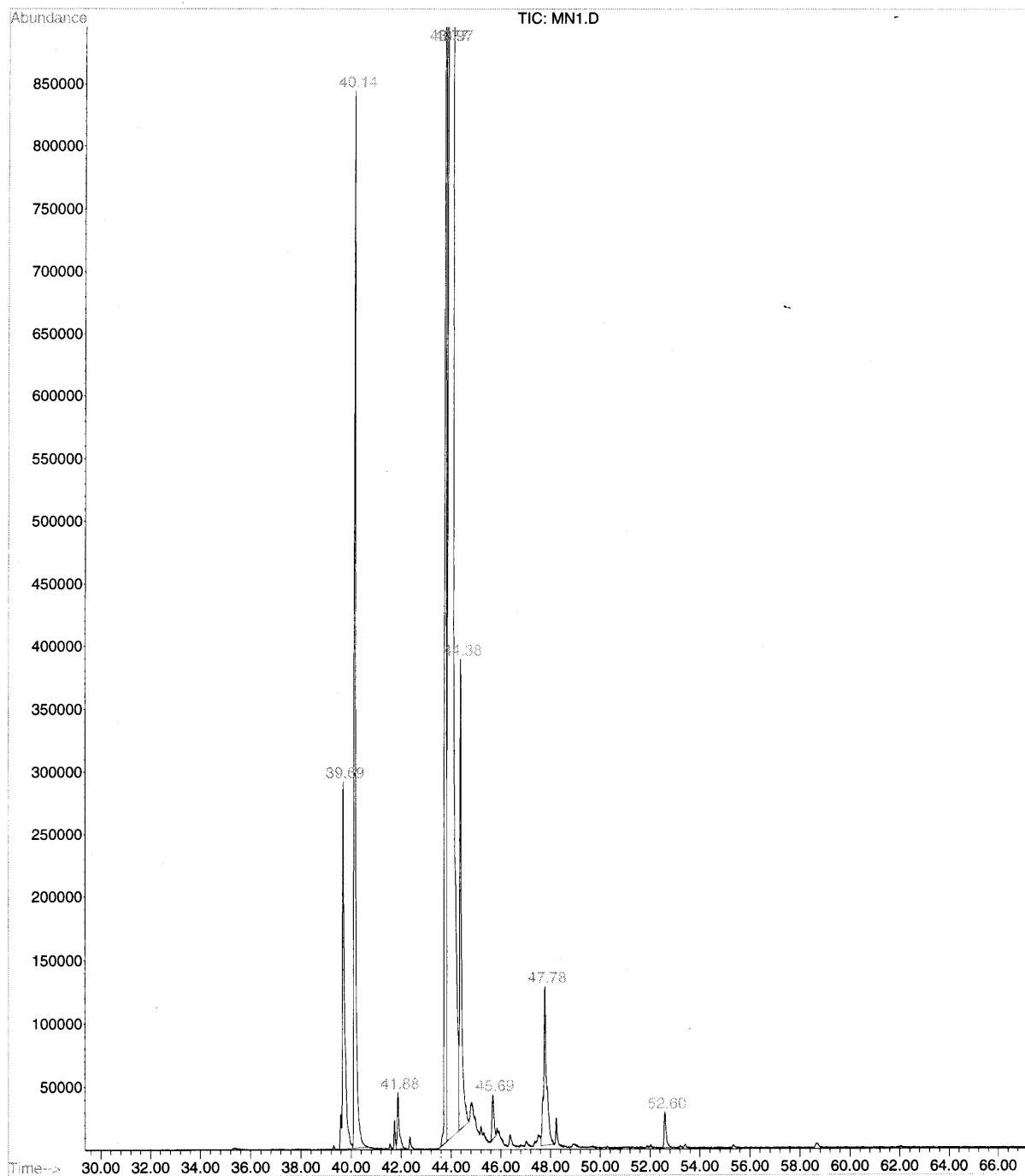


Figura 1. Espectro de masas de la mezcla de ésteres

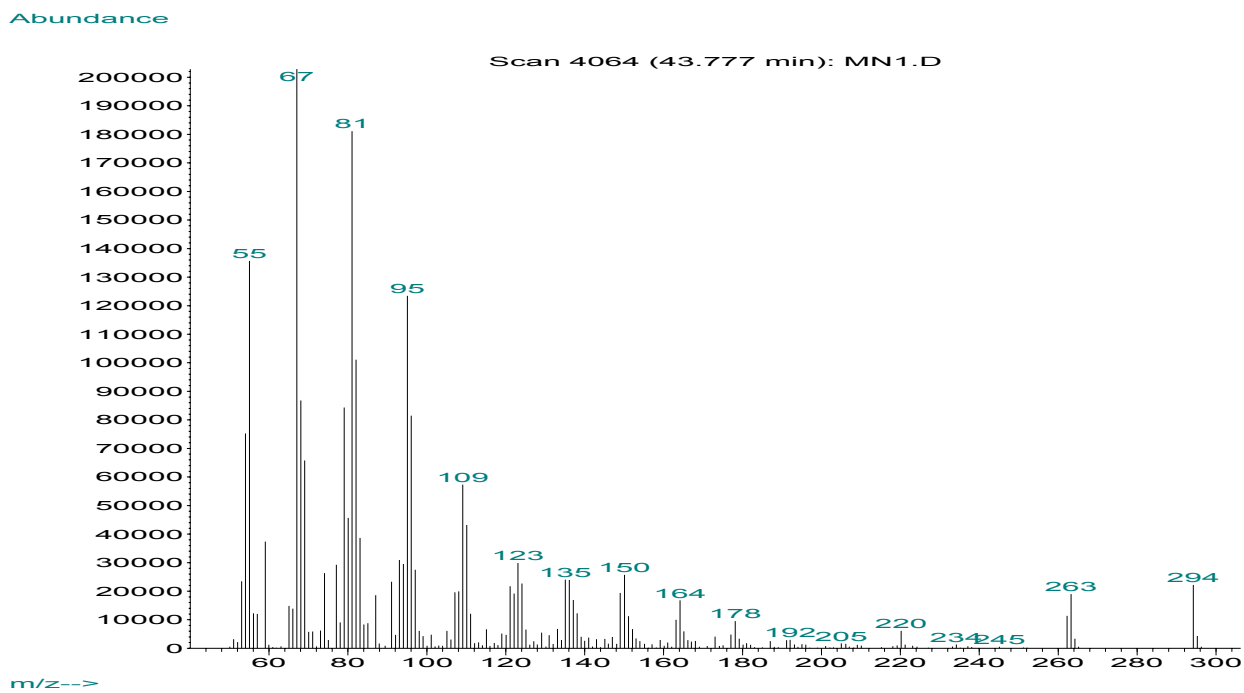


Figura 2. Espectro de masas del linoleato de metilo.

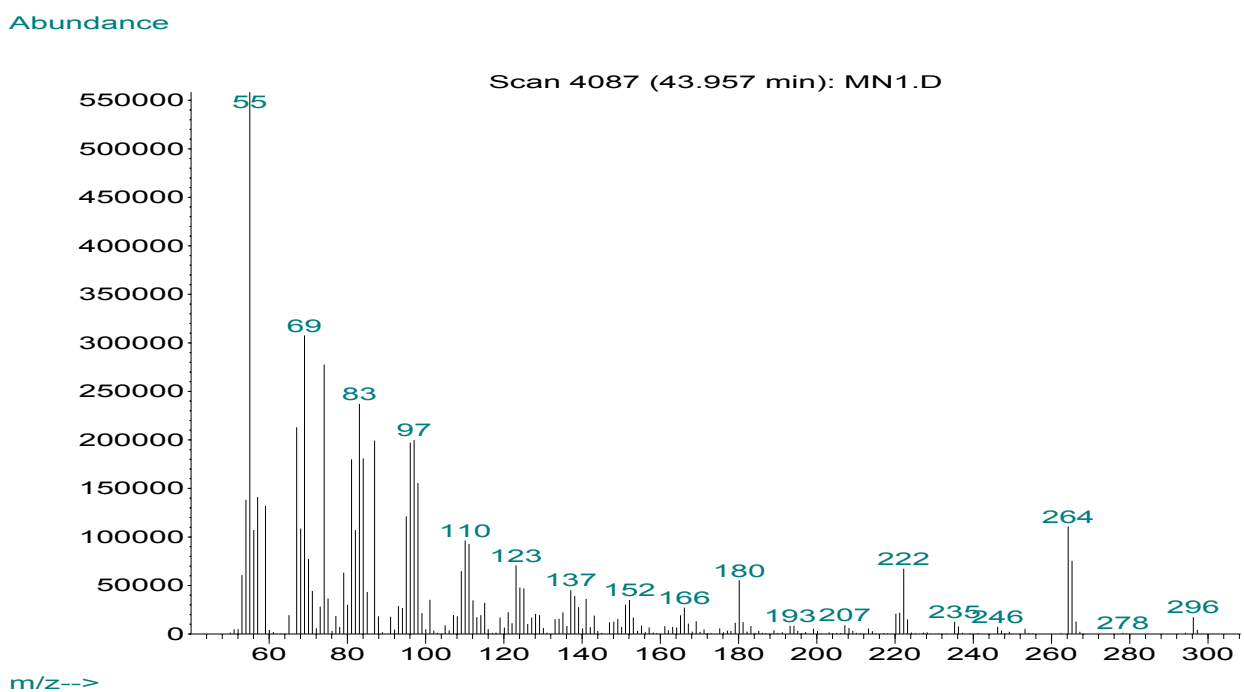


Figura 3. Espectro de masas del oleato de metilo.

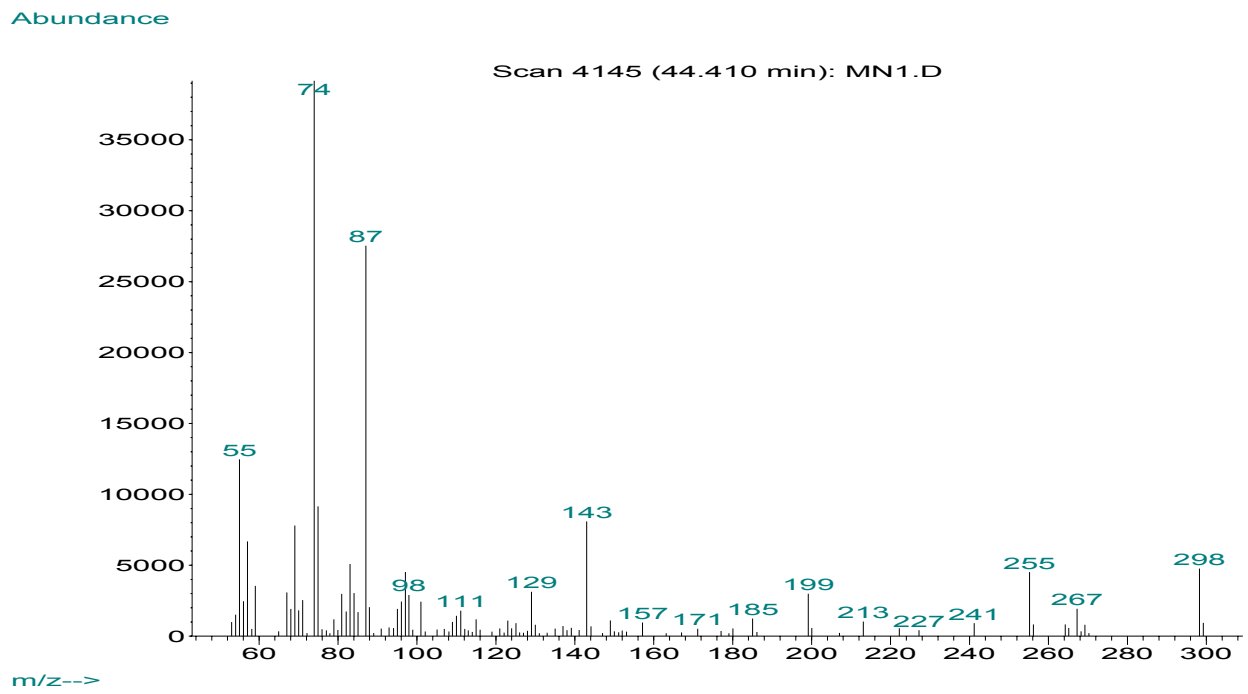


Figura 4. Espectro de masas para el estearato de metilo.

**ANEXO D. PRINCIPALES SEÑALES OBTENIDAS POR DIFRACCIÓN DE
RAYOS X DEL FOSFATO DE CIRCONIO.**

2θ (°)	d (Å)	Intensidad
11.645	7.5927	415
19.833	4.4729	180
24.947	3.5664	417
25.285	3.5194	192
27.005	3.2990	19
27.728	3.2147	32
33.834	2.6472	94
34.192	2.6202	100
36.201	2.4793	3
37.321	2.4074	46
42.096	2.1447	6
42.778	2.1121	19
44.340	2.0412	33
44.850	2.0192	19
48.136	1.8888	14
48.422	1.8783	17
51.257	1.7809	28
51.823	1.7627	20
53.310	1.7172	3
54.122	1.6932	8
55.647	1.6503	17
56.177	1.6360	20
57.276	1.6072	6
60.133	1.5375	11
60.808	1.5220	15
61.296	1.5110	1
63.261	1.4688	2

Tabla 1. Lista de picos α -ZrP

2θ (°)	d (Å)	Intensidad
11.861	7.4549	440
19.737	4.4943	115
20.149	4.4035	17
20.876	4.2516	2
21.654	4.1006	5
22.033	4.0309	3
24.892	3.5740	143
25.408	3.5026	5
26.176	3.4016	5
27.045	3.2942	9
27.789	3.2077	5
29.060	3.0702	1
31.773	2.8140	2
32.685	2.7375	3
33.012	2.7111	3
33.891	2.6428	34
35.595	2.5201	4
36.008	2.4921	5
38.055	2.3627	4
38.695	2.3251	3
39.804	2.2628	1
41.460	2.1762	4
42.656	2.1179	4
44.164	2.0490	1
45.240	2.0027	3
45.673	1.987	6
46.131	1.9661	6

Tabla 2. Lista de picos ZrPA

2θ (°)	d (Å)	Intensidad
18.629	4.7592	142
<u>21.544</u>	<u>4.1213</u>	<u>485</u>
24.122	3.6863	146
26.474	3.3639	126
30.666	2.9130	96
32.548	2.7488	2
36.124	2.4844	109
37.804	2.3778	19
39.432	2.2833	11
41.030	2.1980	2
43.936	2.0591	5
45.296	2.0004	6
46.670	1.9446	5
48.101	1.8909	25
49.438	1.8420	38
50.707	1.7989	5
52.050	1.7556	2
54.523	1.6817	21
58.103	1.5864	7
63.830	1.4570	7
64.885	1.4358	2
65.909	1.4159	2
67.155	1.3930	10
68.260	1.3731	12

Tabla 3. Lista de picos para el β -ZrP.

ANEXO E. ESPECTRO IR DEL ZrPA

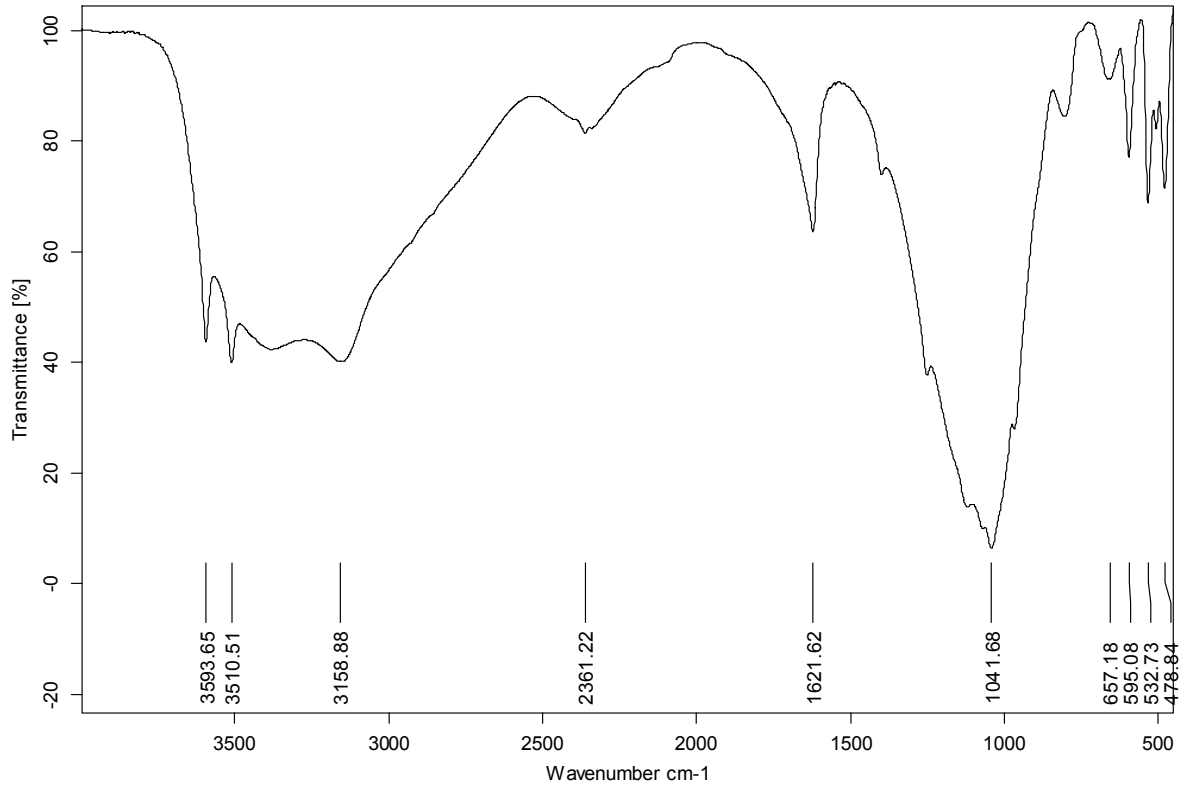


Figura 1. Espectro IR del ZrPA

ANEXO F. DIFRACTOGRAMAS DE LOS CATALIZADORES Pt-Sn/ β -ZRP Y Pt-Sn/ZrPA CON RELACIÓN Pt:Sn (1:2).

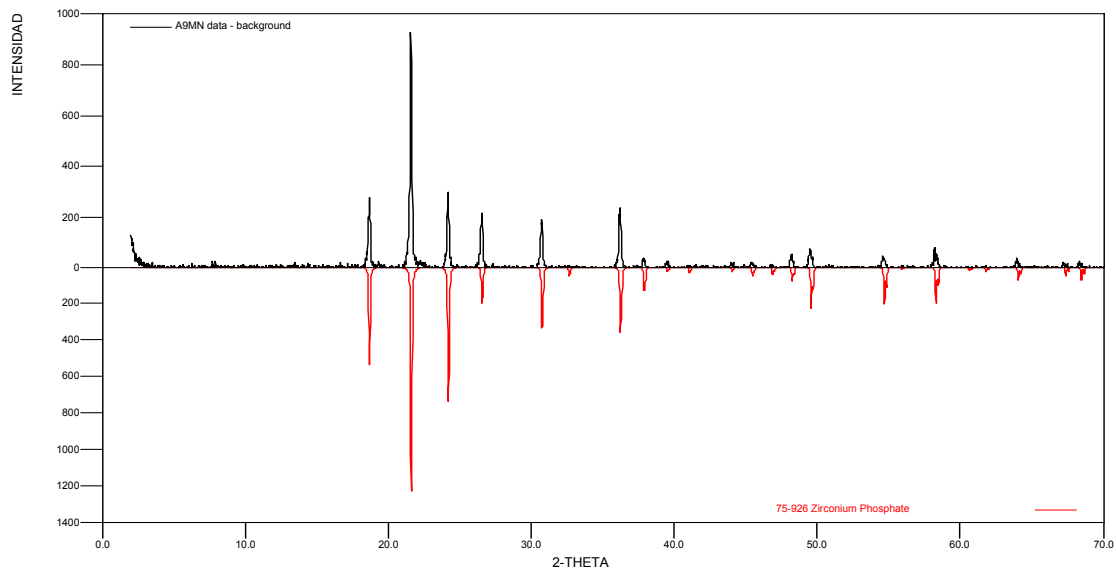


Figura 1. Difractograma Pt-Sn/ β -ZrP

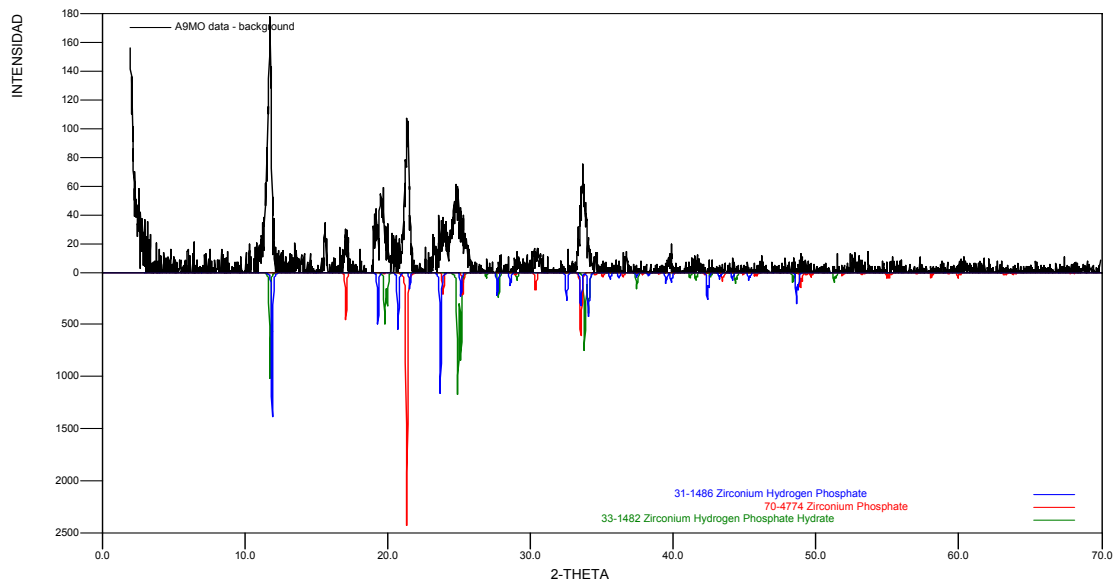


Figura 2. Difractograma Pt-Sn/ZrPA

ANEXO G. ESPECTROS IR DE LOS PRODUCTOS A 16 HORAS DE REACCIÓN.

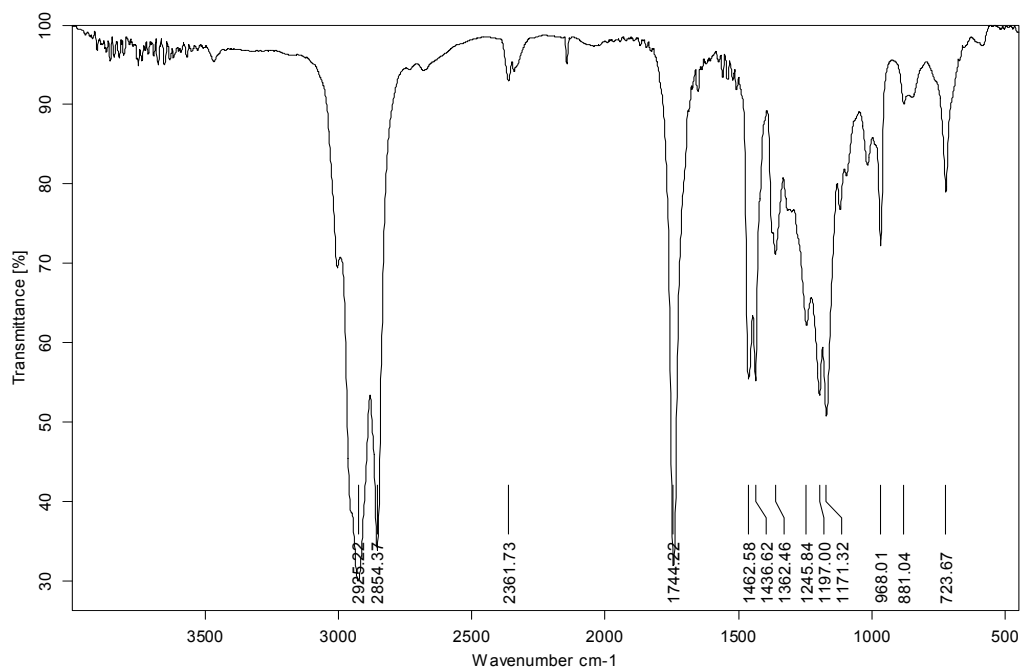


Figura 1. Espectro IR para el catalizador Pt-Sn/α-ZrP, Pt:Sn (4:1)

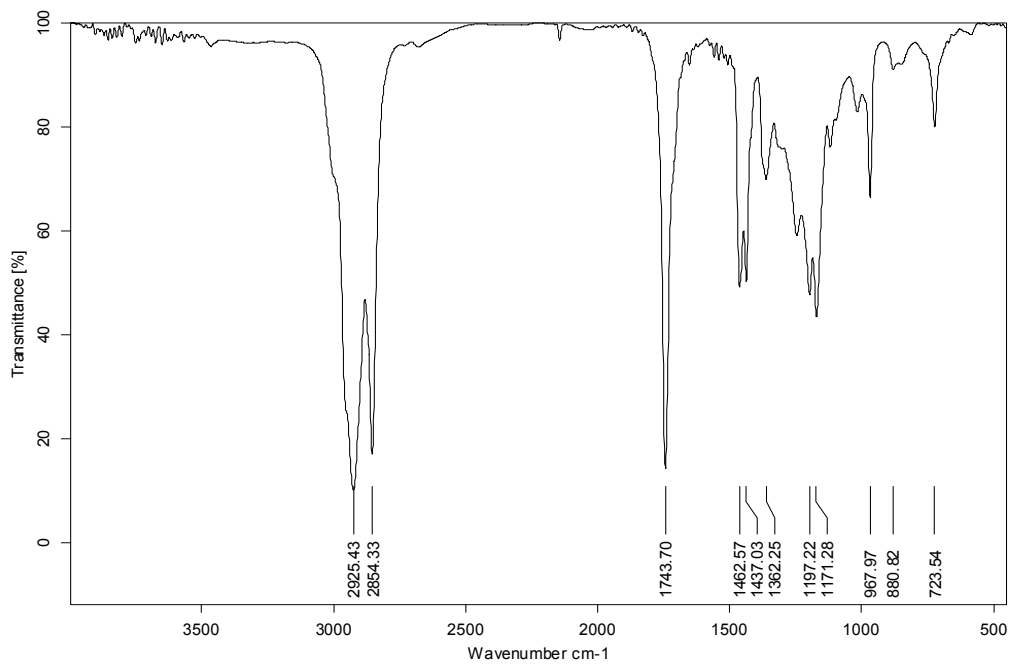


Figura 2. Espectro IR para el catalizador Pt-Sn/α-ZrP, Pt:Sn (2:1)

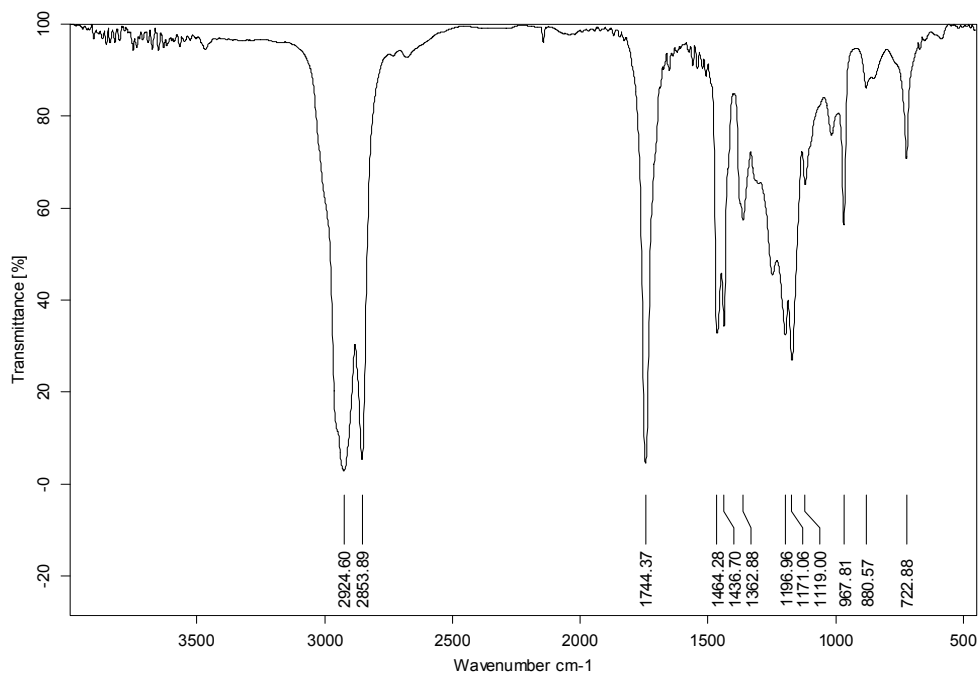


Figura 3. Espectro IR para el catalizador Pt-Sn/β-ZrP, Pt:Sn (1:4)

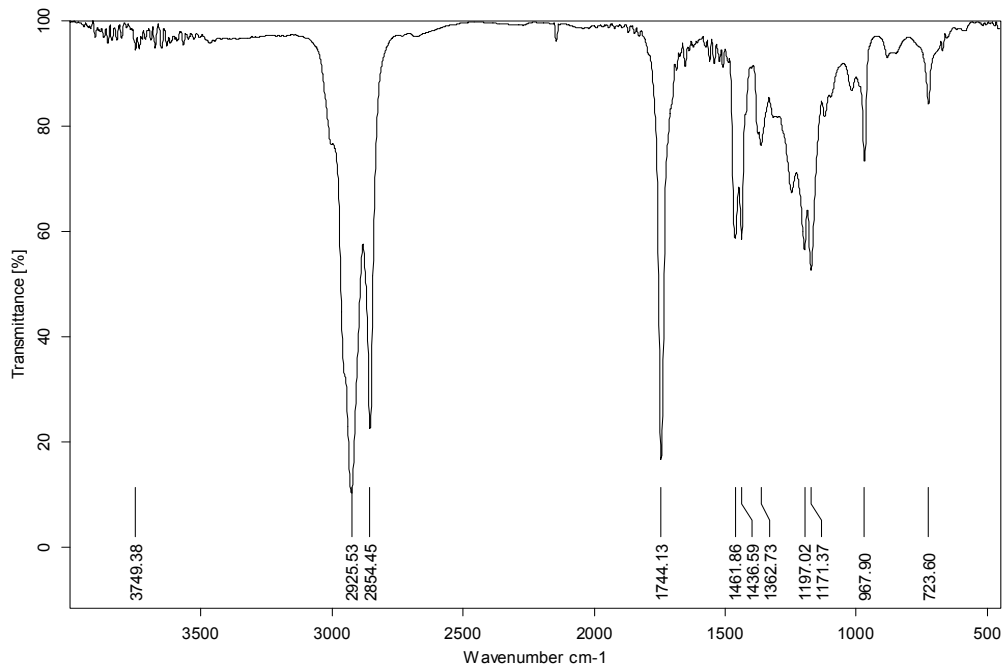


Figura 4. Espectro IR para el catalizador Pt-Sn/β-ZrP, Pt:Sn (1:2)

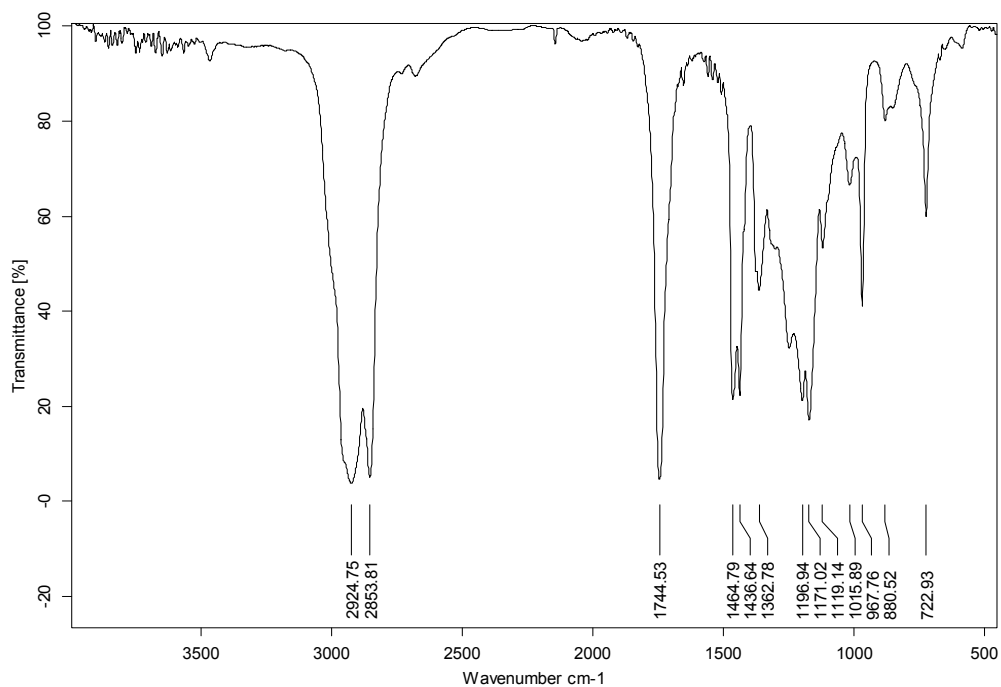


Figura 5. Espectro IR para el catalizador Pt-Sn/ZrPA, Pt:Sn (1:4)

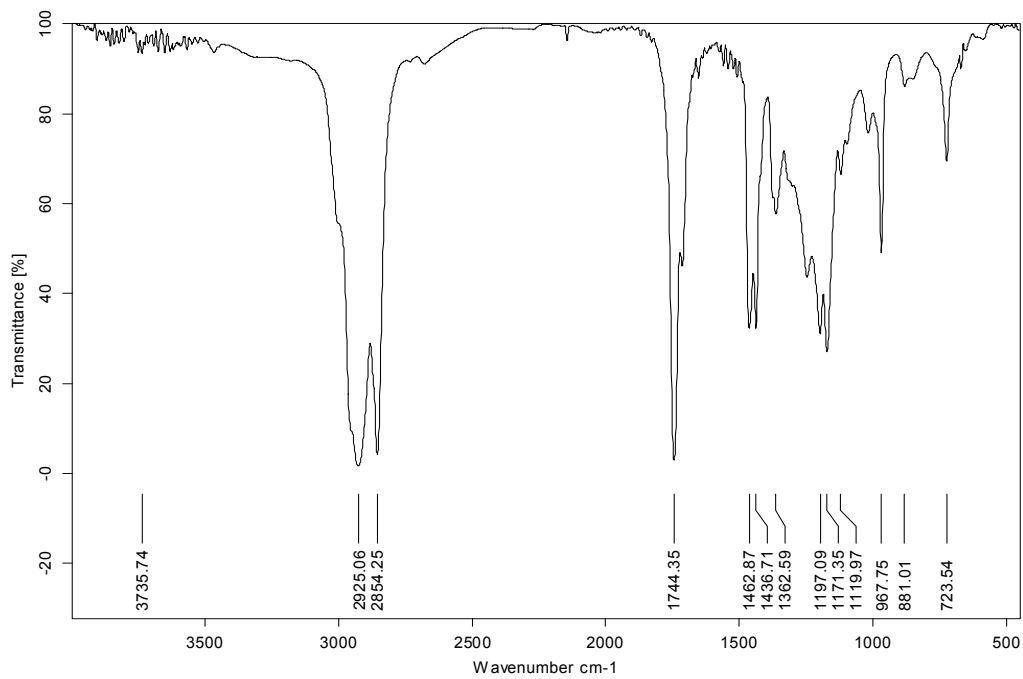


Figura 6. Espectro IR para el catalizador Pt-Sn/ZrPA, Pt:Sn (1:2)