

ESTUDIO DE LA HIDROGENACIÓN EN FASE HOMOGÉNEA DE OLEATO DE METILO CON CATALIZADORES DE RUTENIO Y PALADIO

Por

Andrés Sebastian Salinas Trujillo¹, Fernando Cuenú Cabezas², Maria Patricia Zuluaga Moreno¹, Luis Alfonso Vargas Jiménez¹, Alfonso Enrique Ramírez Sanabria^{1,*}

Resumen

Salinas Trujillo A.S., F. Cuenú Cabezas, M.P. Zuluaga Moreno, L.A. Vargas Jiménez & A.E. Ramírez Sanabria: Estudio de la hidrogenación en fase homogénea de oleato de metilo con catalizadores de Rutenio y Paladio. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **34** (132): 357-363, 2010. ISSN 0370-3908.

En el presente trabajo se evaluó la actividad de los complejos metálicos PdCl₂(py)₂, PdCl₂(3-mpy)₂, RuCl₂(PPh₃)₂(2-acpy)₂, RuCl₂(PPh₃)₂(4-acpy)₂ y RuCl₂(PPh₃)₂(4-tbpy)₂ como catalizadores en la hidrogenación de oleato de metilo en fase homogénea. La reacción fue llevada a cabo a 100°C, bajo una presión de hidrógeno de 30 bar. Se encontró que la actividad del catalizador es dependiente de la posición y el tipo de sustituyente en el anillo de piridina, siendo el complejo PdCl₂(py)₂ el más activo. Los resultados son explicados por efectos estéricos y electrónicos.

Palabras clave: oleato de metilo, hidrogenación homogénea, complejos de Paladio y Rutenio.

Abstract

Methyl oleate hydrogenation with the homogeneous catalysts PdCl₂(py)₂, PdCl₂(3-mpy)₂, RuCl₂(PPh₃)₂(2-acpy)₂, RuCl₂(PPh₃)₂(4-acpy)₂ and RuCl₂(PPh₃)₂(4-tbpy)₂ was studied. The reaction was carried out at 100 °C, 30 bar of hydrogen pressure and toluene as solvent. The substituent group and its position around the pyridine ring affects the catalysts activity, this suggests that steric and electronic effects are involved in the reaction mechanism.

Key words: methyl oleate, homogeneous hydrogenation, Palladium and Ruthenium complexes.

¹ Grupo de Catálisis, Departamento de Química, Universidad del Cauca, Calle 5 No. 4-70, Popayán, Colombia.

² Laboratorio de Síntesis Organometálica y Catálisis, Departamento de Química, Universidad del Quindío, Armenia, Colombia.

* Correspondencia. A.E. Ramírez: Correo electrónico: aramirez@unicauca.edu.co, Tel. 57 (2) 820 99 00 Ext. 2330.

1. Introducción

De manera general, el proceso de hidrogenación de compuestos orgánicos es un tipo de reacción RedOx cuyo resultado final es la adición de hidrógeno a un enlace múltiple entre átomos de carbono o entre un carbono y un heteroátomo. Es una típica reacción que no genera productos en la ausencia de un catalizador en la mayoría de los casos, pues es este quien se encarga de provocar la adición de dos átomos de hidrógeno al enlace insaturado (D. Astruc, 2007).

En el campo de la oleoquímica la importancia de esta reacción radica en que es una de las vías más importantes para mejorar la estabilidad oxidativa y térmica de aceites, grasas y sus derivados más importantes (T. Li, *et al.* 2009). En este sentido los principales productos son margarinas, grasas para frituras, sustitutos y aditivos para el diesel (biodiesel), aceites lubricantes, detergentes y surfactantes no iónicos, como alcoholes grasos (I.V. Deliy, *et al.* 2009; A. Castro. 2005; Y. Pouilloux, *et al.* 1996).

Comúnmente la hidrogenación de aceites vegetales es llevada a cabo en fase heterogénea, siendo el Níquel, el Paladio y el Platino los metales más empleados en las formulaciones catalíticas, y son pocos los reportes en la literatura de hidrogenación de ésteres de ácidos grasos por vía homogénea. En uno de ellos H. Itatani y colaboradores encontraron que no hay dependencia entre el grado de hidrogenación para los ésteres metílicos del aceite de soya en un rango de presión de hidrógeno de 13 bar a 40 bar, mientras que la temperatura sí es un factor significativo, pues el rendimiento se incrementó al aumentar la temperatura, alcanzándose el más alto a 90°C (H. Itatani & J.C. Bailar, 1966). Ya que los catalizadores homogéneos pueden permitir hidrogenaciones de manera más rápida bajo condiciones de presión y temperatura más suaves ($T=90^{\circ}\text{C}$, P_{H_2} 40 bar, 3h para obtener un 45,5 % de conversión) que los catalizadores heterogéneos (J.C. Bailar, H. Itatani, 1967), se propuso estudiar la actividad catalítica de complejos de Paladio y Rutenio en la hidrogenación de oleato de metilo, ya que este es uno de los ésteres que se encuentra en un contenido importante en aceites vegetales de variadas especies, principalmente el aceite de palma.

2. Sección experimental

2.1. Selección de los catalizadores

Una serie de complejos tipo $\text{PdCl}_2(\text{L})_2$ y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_2$, siendo L piridina y piridinas sustituidas, se seleccionaron como catalizadores homogéneos. En ellos se varió el grupo sustituyente y la posición de este en el anillo piridínico. En la

Tabla 1. Catalizadores homogéneos empleados en la hidrogenación del oleato de metilo

Metal	Código	Formula general	L
Ru	Ru1	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_2$	2-acetilpiridina (2-acpy)
	Ru2	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_2$	4-acetilpiridina (4-acpy)
	Ru3	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_2$	4- <i>terc</i> -butilpiridina (4-tbpy)
Pd	Pd1	$\text{PdCl}_2(\text{L})_2$	Piridina (py)
	Pd2	$\text{PdCl}_2(\text{L})_2$	3-metilpiridina (3-mpy)

tabla 1 se presentan los catalizadores empleados. Estos complejos fueron sintetizados y caracterizados tal como se detalla en reportes previos (A. Bolaños, *et al.* 2002).

2.2. Reacción de hidrogenación

Para la reacción de hidrogenación, 1 g (3,38 mmol) de oleato de metilo (Sterenearie Dubois, 80% C18:1, 20% C18:2) se disolvió en 50 mL de tolueno anhidro (Mallinckrodt, 99,9%) junto con el catalizador (relación molar 1:1000 respecto al oleato de metilo) en una autoclave de acero inoxidable (Parr Instrument Company) provista con agitación magnética (550 rpm). Luego de sellar herméticamente, el sistema fue purgado con hidrógeno (AGA Fano, 99,999%), y cargado con una presión de hidrógeno de 30 bar. Posteriormente se permitió alcanzar una temperatura de 100°C y la reacción se siguió por 6 horas.

2.3. Análisis cromatográfico

Para el seguimiento de la reacción se tomó una alícuota de 0.5 mL una vez el sistema alcanzó la temperatura requerida (tiempo cero) y posteriormente una cada 2 horas. Cada muestra fue pasada a través de filtros de 0,45 μm (Millipore), un volumen de 2.0 μL se inyectó en un cromatografo de gases Shimadzu C14-A provisto de detector de ionización de llama, unidad integradora Chromatopac C-R8A (Shimadzu) y una columna capilar SGE ID-BP20 de 25 m x 0,32 mm x 0,25 μm . Para la columna se empleó el siguiente gradiente de temperatura, inicialmente 160 °C (1 min), 30°C/min, 190 °C (1 min), 10°C/min, 210°C (1 min), 10°C/min, 240°C (2 min); la temperatura del inyector y detector fue de 260°C y 280°C, respectivamente. El porcentaje de conversión se determinó por medio de curva de calibración, mediante la Ecuación (1), en donde % $O.M_t$ corresponde a la concentración de oleato de metilo en el tiempo t y % $O.M_0$ corresponde a la concentración inicial de oleato de metilo:

$$\%C = \frac{\%O.M_t - \%O.M_0}{\%O.M_0} \times 100 \quad (1)$$

3. Resultados y Discusión

3.1. Reacción en ausencia de catalizador

La reacción de hidrogenación de oleato de metilo fue llevada a cabo empleando una variedad de complejos de Rutenio y Paladio como catalizadores homogéneos. El primer experimento se realizó en ausencia de catalizador con el fin de evaluar la influencia de la temperatura y la presión de hidrógeno. En el transcurso de la reacción no se produjo conversión del sustrato, indicando que: i) la temperatura y la presión por si solas no son suficientes para hacer reaccionar el oleato de metilo con el hidrógeno y ii) se puede evaluar el efecto del catalizador sobre la reacción a las condiciones de temperatura y presión de trabajo.

3.2 Hidrogenación con catalizadores de Rutenio

El primer grupo de catalizadores evaluado contiene Rutenio, y tiene ligandos cloro, trifenilfosfina y piridinas sustituidas por grupos electrodonores (*terc*-butilo, *tb*) y electroatrayentes (acetilo, *ac*) en diferentes posiciones (2 y 4), Figura 1.

El examen de la reacción de hidrogenación de oleato de metilo con catalizadores de Rutenio, Figura 2, muestra que los tres complejos son activos para la hidrogenación de oleato de metilo mostrando una tendencia de aumento de la conversión con el paso del tiempo, hasta un máximo de 47%.

Llaman la atención dos hechos: el primero, que los complejos con iguales sustituyentes pero en diferente posi-

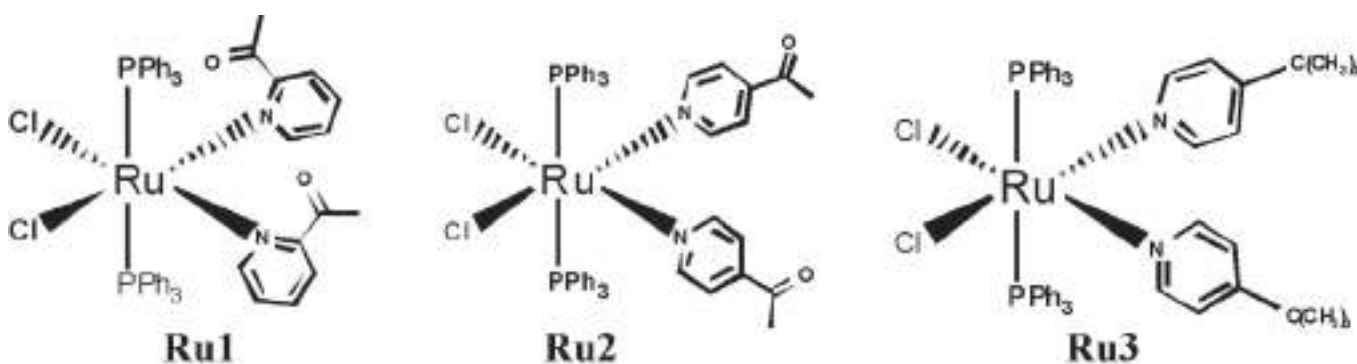


Figura 1. Estructura de los Complejos de Rutenio empleados como catalizadores en la hidrogenación en fase homogénea de oleato de metilo.

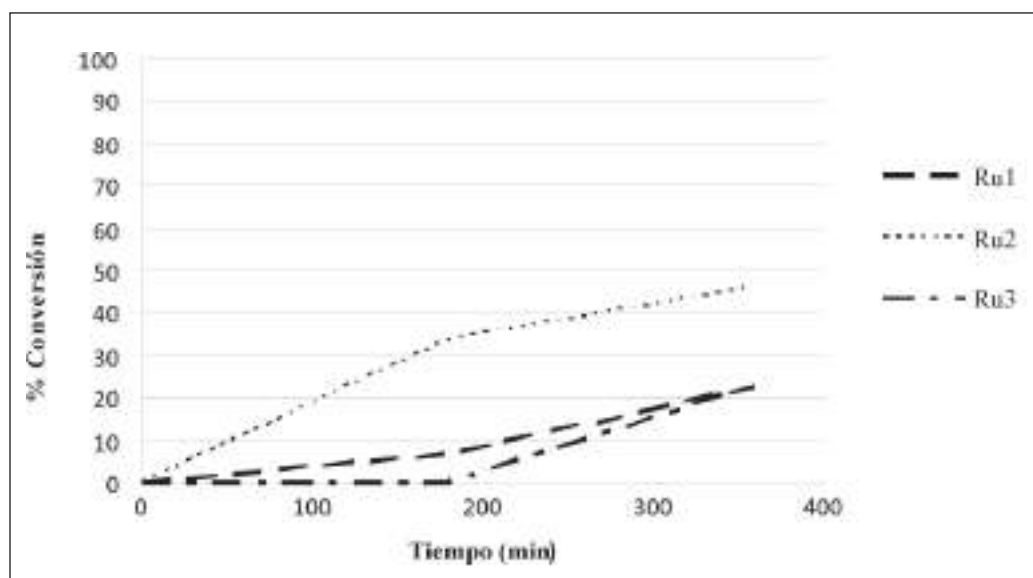


Figura 2. Reacción de hidrogenación de oleato de metilo catalizada por complejos de Rutenio.

ción, catalizadores Ru1 y Ru2, presentan actividades muy diferentes entre ellos, tabla 2; ello indica que al cambiar la posición del grupo acetil, de 2 a la 4, el complejo se activa.

Lo anterior es consistente con un mecanismo de reacción en el cual se da una rápida activación del complejo por la disociación de uno o varios ligandos PPh₃, esta disociación es influenciada por efectos estéricos (E. Argüello, *et al.* 1996). En el caso del catalizador Ru2, el sustituyente en el anillo de piridina se encuentra más lejos del centro metálico, en tanto que en el otro catalizador, Ru1, el grupo acetilo se encuentra más cerca al metal, esta posición impide la rápida coordinación del sustrato durante la etapa de sustitución de ligando en el ciclo catalítico de la reacción de hidrogenación, teniendo en cuenta la voluminosidad del oleato de metilo, Figura 3.

El otro hecho sobresaliente es que al variar el tipo de sustituyente en el anillo de piridina la actividad se ve influenciada. Si compramos el catalizador Ru3 con el catalizador Ru2, aunque el porcentaje de conversión es similar, la actividad inicial del último es mucho mayor. Este comportamiento se explica por la naturaleza de los sustituyentes en el 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, conllevando a que la disociación del grupo PPh₃ sea más o menos rápida y por ende a que el complejo se active más o menos rápido (E. Argüello, *et al.* 1996).

En el caso de la hidrogenación en fase homogénea, el único producto detectado es el estearato de metilo, de manera comparable con reportes previos acerca de catalizadores heterogéneos monometálicos de Rutenio (S.A. da S. Corradini, *et al.* 2008).

Tabla 2. Actividades de los complejos de Rutenio en la hidrogenación de oleato de metilo

Código	Actividad	Catalizador Másica x 10 ⁻¹ (mol/h g _{cat})*
Ru1	RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2-acetilpiridina) ₂	0,72
Ru2	RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (4-acetilpiridina) ₂	3,1
Ru3	RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (4- <i>terc</i> -butilpiridina) ₂	0

*calculada a inicios de la reacción, en el momento de linealidad de la reacción.

3.3. Hidrogenación con catalizadores de Paladio

El segundo grupo de catalizadores contiene Paladio con ligandos cloro y piridina sustituida por grupos electrodonores (metilo, m). En la Figura 4 se muestran las estructuras de los complejos de Paladio empleados.

La Figura 5 muestra la variación de los porcentajes de conversión respecto al tiempo para los catalizadores de Paladio en la hidrogenación de oleato de metilo.

Se puede apreciar un comportamiento similar al presentado por los catalizadores de Rutenio, i) son activos frente a la reacción de hidrogenación de oleato de metilo, ii) el porcentaje de conversión aumenta con el paso del tiempo, alcanzándose un porcentaje de conversión de 63% con el catalizador Pd1 y iii) la actividad catalítica se ve influenciada por la presencia de grupos sustituyentes en el anillo piridínico, siendo el catalizador Pd1 el más activo, Tabla 3.

Tabla 3. Actividades de los complejos de Paladio en la hidrogenación de oleato de metilo

Código	Catalizador	Actividad Másica x 10 ⁻¹ (mol/h g _{cat})*
Pd1	PdCl ₂ (piridina) ₂	2,3
Pd2	PdCl ₂ (3-metilpiridina) ₂	0,1

* calculada a inicios de la reacción, en el momento de linealidad de la reacción

De la Tabla 3 se puede destacar que la actividad catalítica de los complejos de Paladio, se ve igualmente influenciada por la sustitución en el anillo piridínico, pues en el caso donde el ligando es piridina se alcanza la más alta conversión, del 63%, y la mayor actividad catalítica, 2,3 x 10⁻¹ mol/h g_{cat}; en contraste al 37% de conversión obtenido y una actividad de 0,1 x 10⁻¹ mol/h g_{cat} cuando sobre el anillo piridínico 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. Aunque el estudio no se encaminó a un producto en especial, nuevamente el único detectado fue el estearato de metilo, mostrando que solamente metales típicamente hidrogenantes como el Paladio o el Rutenio producen poco o nada de alcohol insaturado, necesitando para ello la presencia de un precursor como titanio o estaño (Y. Pouilloux, *et al.*, 2000).

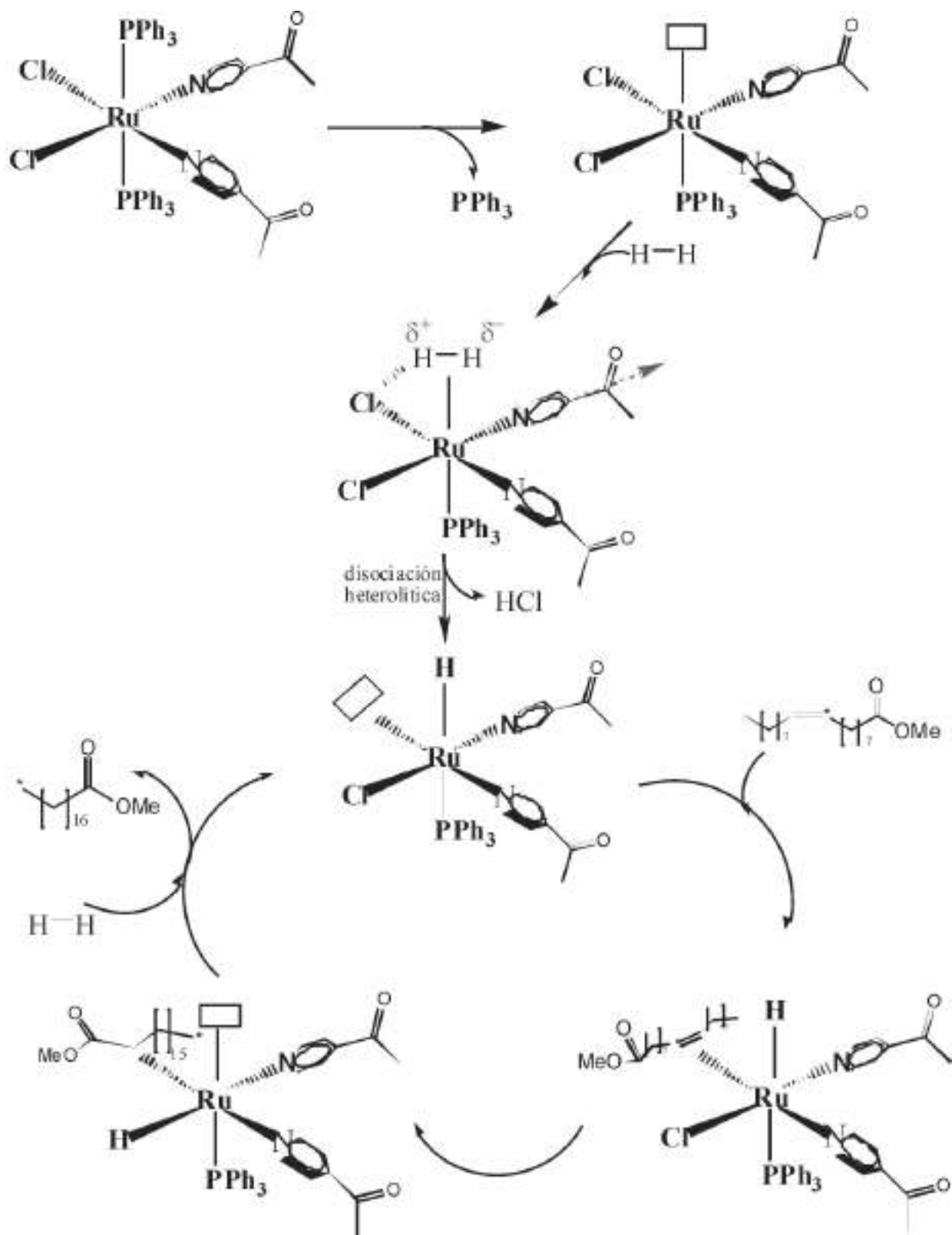


Figura 3. Mecanismo de reacción para la hidrogenación de oleato de metilo con catalizadores de Rutenio.

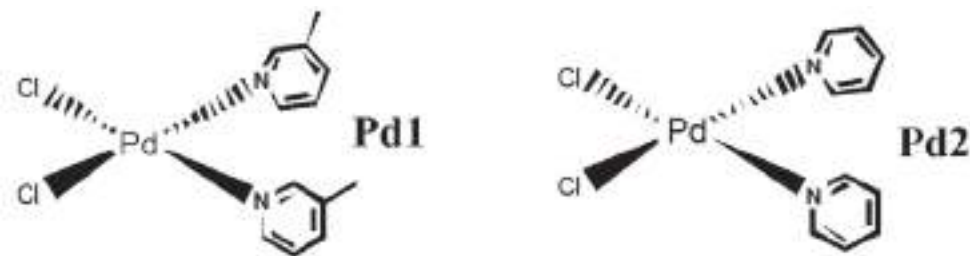


Figura 4. Estructuras de los complejos de Paladio empleados como catalizadores en la hidrogenación en fase homogénea de oleato de metilo.

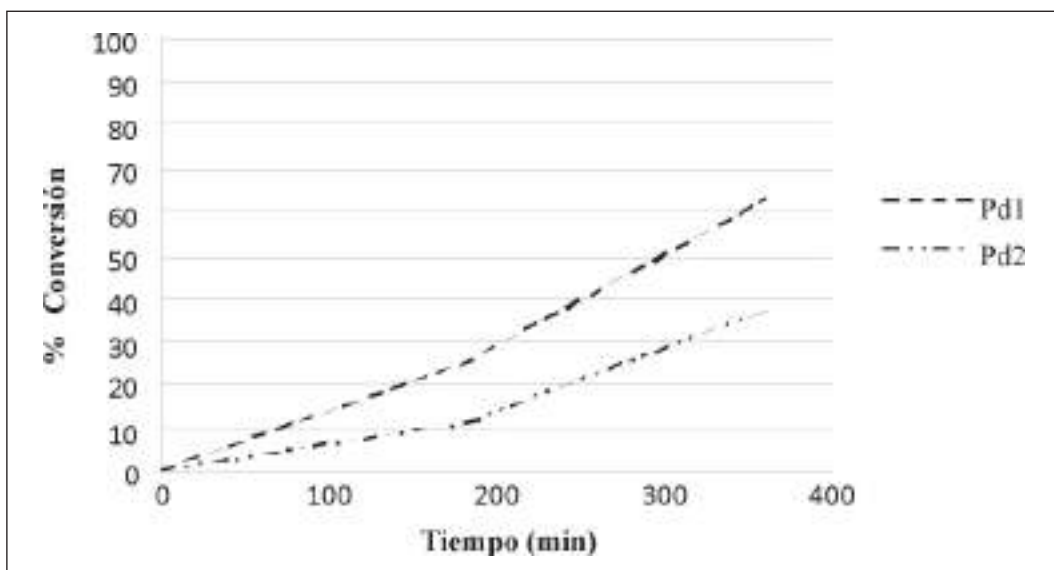


Figura 5. Reacción de hidrogenación de oleato de metilo con catalizadores de Paladio.

3.3.1. Efecto de la Presión y la Temperatura

Itatani y Bailar, estudiando la hidrogenación de esteres metílicos en presencia de catalizadores de Paladio con ligandos PPh_3 y AsPh_3 encontraron que el porcentaje de conversión no se aumentaba al elevar la presión y que solo se lograba un aumento del 5% al elevar la temperatura (H. Itatani & J.C. Bailar, Jr., 1966). Para evaluar el efecto de estas variables sobre nuestros catalizadores, se decidió estudiar el comportamiento del catalizador Pd1 cambiando la P_{H_2} de 30 a 50 bar y la temperatura de 100°C a 150°C , Figura 6.

QuickTime™ and a
TIFF (LZW) decompressor
are needed to see this picture.

Figura 6. Reacción de hidrogenación de oleato de metilo con catalizador Pd1 a P_{H_2} de 50 bar y una temperatura de 150°C .

Se observa que al aumentar las condiciones de reacción, se logra obtener un porcentaje de conversión del 70% en 7,5h y se aumenta 25 veces la actividad másica del catalizador, de $0,1 \times 10^{-1} \text{ mol/h g}_{\text{cat}}$ a $2,5 \times 10^{-1} \text{ mol/h.g}_{\text{cat}}$.

4. Conclusiones

Se estudió la hidrogenación de oleato de metilo en fase homogénea con catalizadores a base de Rutenio y Paladio, obteniéndose complejos activos frente a esta reacción con porcentajes de conversión que van desde 23% hasta el 63%, con selectividad hacia la formación de estearato de metilo. Se notó que el transcurso de la reacción depende seriamente del tipo de geometría y ligandos presentes en los complejos. Así, aquellos ligandos que poseen sustituciones en posiciones cercanas al centro metálico brindan efectos estéricos que disminuyen el porcentaje de conversión. Igualmente, la característica electrodonora o

electroatrayente del sustituyente influye en la actividad catalítica. Esto puede ser aprovechado de buena manera para controlar la hidrogenación de esteres metílicos en las que una variedad de reacciones parasitas son frecuentes, alterando la selectividad o dando productos indeseables.

A diferencia de reportes previos sobre hidrogenación de esteres metílicos en presencia de catalizadores homogéneos de Paladio, los reportados en este estudio, PdCl_2Py_2 , son susceptibles a las condiciones de reacción (T, P) empleadas, afectando la actividad de los complejos de Paladio.

Agradecimientos

Los autores expresan sus agradecimientos a la Vicerrectoría de Investigaciones (VRI) de la Universidad del Cauca por el apoyo financiero dado al proyecto 2720.

Referencias

- E. Argüello, A. Bolaños, F. Cuenú, M. Navarro, V. Herrera, A. Fuentes & RA. Sanchez-Delgado. 1996. "Synthesis, characterization and some catalytic properties of ruthenium complexes $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$ [L = 4-But-py, 4-vinyl-py, 4-CN-py, 4-Me-py, 3-Me-py, L2 = 4,4-bipy]. Kinetics of cyclohexene hydrogenation catalysed by $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2(4\text{-But-py})_2$ ". *Polyhedron*. **15**(5-6): 909-915.
- D. Astruc. 2007. "Organometallic Chemistry and Catalysis". Springer (Editors). Berlin. Pp. 357-361.
- JC. Blair, H. Itatani. 1967. "Catalytic Hydrogenation of Soybean Oil Methyl Esters and Some Related Compounds". *The Journal of the American Oil Chemists' Society*. **44**: 337-341.
- A. Bolaños, F. Cuenú, R. Vargas. 2002. "Caracterización Espectroscópica y Análisis Térmico de los Complejos Trifenilfosfina-Rutenio (II) Conteniendo el Ligando 2,6-dimetilpirazina y otros N-heterocíclicos". *Boletín de la sociedad chilena de química*. **47**(4): 1-14.
- A. Castro. 2005. "Obtención de Alcoholes Grasos por Hidrogenación de Esteres Metílicos Provenientes del Aceite de Palma Utilizando Catalizadores a base de Estaño". Trabajo de grado para optar al título de Químico, Universidad del Cauca. Pp. 70.
- SA. DA, S. Corradini, GG. Lenzi, MK. Lenzi, CMF. Soares, OAA. Santos. 2008. "Characterization and hydrogenation of methyl oleate over Ru/TiO_2 , $\text{Ru-Sn}/\text{TiO}_2$ catalysts". *Journal of Non-Crystalline Solids*. **354**: 4865-4870.
- IV. Delyi, IL. Simakova, N. Ravasio, R. Psaro. 2009. "Catalytic Behaviour of Carbon Supported Platinum Group Metals in the Hydrogenation and Isomerization of Methyl Oleate". *Applied Catalysis A: General*. **357**: 170-177.
- H. Itatani, JC. Bailar, Jr. 1966. "Homogeneous Catalysis in the Reactions of Olefinic Substances. V. Hydrogenation of Soybean Oil Methyl Ester with Triphenylphosphine and Triphenylarsine Palladium Catalysts". *The Journal of the American Oil Chemists' Society*. **43**: 147-151.
- T. LI, W. Zhang, RZ. Lee, Q. Zhong. 2009. "Nickel-Boron Alloy Catalysts Reduce the Formation of Trans Fatty Acids in Hydrogenated Soybean Oil". *Food Chemistry* **114**: 447-452.
- Y. Pouilloux, J. Barrault, F. Autin. 2000. "Selective hydrogenation of methyl oleate into unsaturated alcohols. Relationships between catalytic properties and composition of cobalt-tin catalysts". *Catalysis Today*, **63**: 87-100.
- Y. Pouilloux, A. Piccirilli, J. Barrault. 1996. "Selective Hydrogenation into Oleyl Alcohol of Methyl Oleate in the Presence of $\text{Ru-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **108**: 161-166.

Recibido: abril 13 de 2010.

Aceptado para publicación: septiembre 12 de 2010.

