

Universidad Nacional del Litoral

Facultad de Ingeniería Química

**TESIS PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO ACADÉMICO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
EN EL CAMPO DE: CATÁLISIS.**

***“Obtención de alcoholes grasos insaturados mediante
hidrogenación selectiva de ácidos y ésteres en catalizadores
de Ru-Sn y Ru-Ge soportados”***

Tesis desarrollada en el Instituto de investigaciones en Catálisis y
Petroquímica (INCAPE) - Facultad de Ingeniería Química (UNL) - CONICET

Tesista: Ing. María Amparo Sánchez

Director: Dr. Carlos Pieck

Co-Director: Dra. Vanina Mazzieri

Jurados: Dra. María Alicia Ulla

Dr. Luis Alberto Gambaro

Dra. Graciela Teresita Baronetti

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en el Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) en Santa Fe, Argentina, bajo la dirección del Dr. Carlos Luis Pieck, a quien deseo expresar mi más sincera gratitud por su incondicional apoyo, atención, guía y ayuda a lo largo de la realización de este trabajo.

Quiero expresar mi sincera gratitud a mi codirectora, Vanina Mazzieri, por su aporte y apoyo.

Quiero agradecer mi amiga, Ma. Ana Vicerich, quien me ha ayudado y apoyado con mucha generosidad en la realización de este trabajo.

Agradezco a la Universidad Nacional del Litoral, a la Facultad de Ingeniería Química y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, las facilidades que me han brindado para la realización de esta Tesis Doctoral.

Quiero expresar mi reconocimiento a todos mis compañeros y amigos de trabajo de INCAPE, agradezco a Débora, Viviana, Silvana, Natalia, Julieta, Mariana, Miguel, Juan Carlos, Gerardo, Carlos, Ma. Rosa y Pancho, tanto por la ayuda brindada como por los buenos momentos vividos.

Agradezco a mis padres, Hugo, Susana, por el amor y la contención en todo momento, por darme las herramientas y el apoyo para poder crecer personal y profesionalmente. A Javier y Joaquín por el amor incondicional que me dan día a día, que hacen que todo valga la pena.

Y a todos los que de una u otra manera me han ayudado a hacer posible este trabajo de Tesis.

Índice

RESUMEN	1
----------------------	----------

Capítulo 1: Introducción

1. GENERALIDADES	5
2. OLEOQUÍMICOS	5
2.1. ÁCIDOS GRASOS	8
2.2. ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS	9
3. ALCOHOLES GRASOS	10
3.1 USOS DE LOS ALCOHOLES GRASOS	12
4. ALCOHOLES GRASOS INSATURADOS	15
5. PROCESOS INDUSTRIALES DE PRODUCCIÓN DE ALCOHOLES GRASOS	17
5.1. PROCESOS INDUSTRIALES CON REACTORES TIPO SLURRY (SUSPENSIÓN)	20
5.2. PROCESOS INDUSTRIALES CON REACTORES DE LECHO FIJO	20
5.3. OTROS PROCESOS INDUSTRIALES	21
6. MECANISMO DE REACCIÓN DEL ÁCIDO OLEICO	23
7. MECANISMO DE REACCIÓN DEL OLEATO DE METILO	24
8. CATALIZADORES PARA LOS PROCESOS DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ÁCIDOS Y ÉSTERES GRASOS	25
9. SOPORTES	29
9.1. GENERALIDADES DE LA ALÚMINA	31
9.1.1. Fases y tipos de alúminas	31
9.1.2. Fases de alúminas usadas en catálisis	31
9.1.3. Estructura de la alúmina	32
9.2. GENERALIDADES DE LA TITANIA	33
9.3. GENERALIDADES DE LA SÍLICE	33
10. BIBLIOGRAFÍA	34

Capítulo 2: Objetivos

1. OBJETIVOS GENERALES	38
1.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	38

Capítulo 3: Experimental

1. CATALIZADORES	40
1.1. ACTIVIDAD	40
1.2. SELECTIVIDAD.....	40
1.3. ESTABILIDAD	41
1.4. MORFOLOGÍA	41
1.5. REGENERABILIDAD.....	41
1.6. COSTO	42
2. SOPORTES	42
2.1. ALÚMINA.....	44
2.2.SÍLICE	45
2.2.TITANIA	45
2.2.1. Síntesis de TiO ₂	46
3. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	47
3.1. INTRODUCCIÓN DEL PRECURSOR METÁLICO.....	50
3.1.1. Catalizadores monometálicos	50
3.1.2. Catalizadores multimetálicos	50
3.1.2.1. Método de la recarga	51
3.1.2.2. Método de reducción catalítica	51
3.1.2.3. Método de impregnación de complejos organometálicos bimetálicos	51
3.1.2.4. Método de coimpregnación.....	52
3.1.2.5. Método de impregnaciones sucesivas	52
4. SECADO	52
5. CALCINACIÓN	53
6. ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR	54
7. PRECURSORES METÁLICOS	55
7.1. PRECURSOR DE RUTENIO	55
7.2. PRECURSOR DE ÉSTAÑO	56
7.3. PRECURSOR DE GERMANIO	56
8. TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES ESTUDIADOS PARA LA HIDROGENACIÓN DE OLEATO DE METILO Y ÁCIDO OLEICO	56

8.1. IMPREGNACIÓN POR HUMEDAD INCIPIENTE (IW).....	57
8.2. IMPREGNACIÓN POR EXCESO DE SOLUCIÓN (CI).....	57
9. CATALIZADORES ESTUDIADOS PARA LA HIDROGENACIÓN DE OLEATO DE METILO Y ÁCIDO OLEICO	58
10. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	60
10.1. SUPERFICIE ESPECÍFICA Y DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PORO	60
10.2. ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	61
10.3. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	63
10.4. QUIMISORCIÓN DE GASES	64
10.5. ESPECTROSCOPÍA INFRAROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	65
10.6. DESORCIÓN DE PIRIDINA A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-PIRIDINA)	66
10.7. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).....	68
10.8. . DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	68
10.9. DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO (DHC)	69
10.10. HIDROGENOLISIS DE CICLOPENTANO (HCP)	70
10.11. HIDROGENACIÓN DE OLEATO DE METILO Y ÁCIDO OLEICO.....	70
11. BIBLIOGRAFÍA.....	72

Capítulo 4: Catalizadores de RuSn/Al₂O₃. Influencia del porcentaje de Sn

1. OBJETIVOS.....	75
2. PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES	75
2.1. CATALIZADORES MONOMETÁLICOS	75
2.2. CATALIZADORES BIMETÁLICOS	75
3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	76
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	77
4.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS CATALIZADORES.....	77
4.2. CARACTERIZACIÓN DE LA FASE METÁLICA POR TPR.....	77
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ POR DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE PIRIDINA	79
4.4. CARACTERIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LA FASE METÁLICA POR MEDIO DE REACCIONES TEST DE DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO E HIDROGENÒLISIS DE CICLOPENTANO	81
4.5. DETERMINACIÓN DEL ESTADO DE OXIDACIÓN DE LA FASE METÁLICA POR XPS	84
4.6. ANÁLISIS DE LA FASE METÁLICA POR FTIR-CO	85
5. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE OLEATO DE METILO	87
6. CONCLUSIONES	90

7. BIBLIOGRAFÍA.....	90
----------------------	----

Capítulo 5: Influencia del método de preparación de catalizadores Ru-Sn(x)/Al₂O₃

1. OBJETIVOS.....	93
2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	93
2.1. CATALIZADORES MONOMETÁLICOS	93
2.2. CATALIZADORES BIMETÁLICOS	94
3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	94
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	95
4.1. ANÁLISIS DEL CONTENIDO METÁLICO POR ICP	95
4.2. CARACTERIZACIÓN POR TPR	95
4.3. CARACTERIZACIÓN POR FTIR-CO	97
4.4. CARACTERIZACIÓN POR XPS	100
4.5. CARACTERIZACIÓN POR REACCIONES TEST DE DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO E HIDROGENÓLISIS DE CICLOPENTANO.....	104
4.6. HIDROGENACIÓN DE OLEATO DE METILO	106
5. CONCLUSIONES	109
6. BIBLIOGRAFÍA.....	110

Capítulo 6: Influencia de las condiciones de reacción y análisis cinético de la hidrogenación selectiva de Oleato de Metilo y Ácido Oleico en catalizadores de Ru-Sn-B/Al₂O₃

1. OBJETIVOS.....	112
2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	112
3. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN	113
3.1. REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE OLEATO DE METILO	113
3.1.1. Variación de la velocidad de agitación	113
3.1.2. Variación de la temperatura de reacción	116

3.1.3. <i>Influencia de la presión de Hidrógeno</i>	122
3.1.4. <i>Influencia de la relación de Oleato de Metilo/Solvente</i>	126
3.1.5. <i>Modelo cinético</i>	129
3.2 REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ÁCIDO OLEICO	133
3.2.1. <i>Variación de la temperatura de reacción</i>	137
3.2.2. <i>Influencia de la presión de Hidrógeno</i>	140
3.2.3. <i>Modelo cinético simplificado</i>	144
4. COMPARACIÓN DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE OLEATO DE METILO Y ÁCIDO OLEICO	148
5. CONCLUSIONES	149
6. BIBLIOGRAFÍA	150

Capítulo 7: Efecto del soporte y de la relación Ru/Sn, Ru/Ge sobre la actividad y selectividad de catalizadores de Ru-X-B en la hidrogenación de oleato de metilo.

1. OBJETIVOS	151
2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	151
2.1. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE SN	151
2.2. EFFECTO DEL SOPORTE	152
2.3. VARIACIÓN DEL CONTENIDO DE GE	152
3. CARACTERIZACIÓN	153
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	153
4.1. INFLUENCIA DEL SOPORTE	153
4.2. INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE SN	168
4.3. INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE GE	172
5. CONCLUSIONES	182
6. BIBLIOGRAFÍA	182

Capítulo 8: Efecto del Cloro en catalizadores de Ru-Sn-B/TiO₂ y Ru-Sn-B/Al₂O₃, para la reacción de hidrogenación del oleato de metilo a alcohol oleico.

1. OBJETIVOS.....	185
2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	185
2.1. CATALIZADORES SOPORTADOS EN ALÚMINA	185
2.1.1. <i>Preparados por el método de Coimpregnación con exceso de solución</i>	<i>185</i>
2.1.2. <i>Preparados por el método de Coimpregnación por Humedad Incipiente</i>	<i>185</i>
2.2. CATALIZADORES SOPORTADOS EN TITANIA	185
2.2.1. <i>Preparados por el método de Coimpregnación con exceso de solución</i>	<i>185</i>
2.2.2. <i>Preparados por el método de Coimpregnación por Humedad Incipiente</i>	<i>185</i>
3. CARACTERIZACIÓN	186
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	186
4.1. CATALIZADORES SOPORTADOS EN ALÚMINA.....	186
4.2. CATALIZADORES SOPORTADOS EN TITANIA	197
5. CONCLUSIONES	207
6. BIBLIOGRAFÍA.....	207

Capítulo 9

CONCLUSIONES	209
---------------------------	------------

Resumen

En el presente trabajo se estudiaron los catalizadores de Ru-Sn-B y Ru-Ge-B soportados en alúmina, sílice y titania en la reacción de hidrogenación selectiva de oleato de metilo y ácido oleico para la obtención de alcohol oleico.

Los catalizadores fueron preparados por diversas técnicas, entre ellas se puede citar el método de coimpregnación, humedad incipiente y en exceso de solución de impregnación. Se ha estudiado el efecto de la reducción usando borohidruro de sodio y se han variado las cantidades del segundo metal (Ge y Sn) mientras que el tenor de Ru se ha mantenido constante (1 %). También se ha estudiado la influencia de las condiciones de activación (calcinación – reducción o reducción directa) sobre la actividad y selectividad a alcohol oleico. Las sales precursoras usadas fueron RuCl_3 , GeCl_4 y $\text{Cl}_2\text{SnxH}_2\text{O}$.

Los catalizadores se caracterizaron mediante diferentes técnicas. La cantidad de Ru, Ge y de Sn depositada se determinó por espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES). El cloro retenido en el soporte se determinó por el método de Volhard Charpentier modificado. Además, se han utilizado diversas técnicas de caracterización a fin de tratar de correlacionar la actividad y selectividad con los sitios activos del catalizador. Las técnicas usadas fueron la reducción a temperatura programada (TPR), desorción a temperatura programada de piridina, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), quimisorción de CO, microscopía electrónica de Transmisión (TEM), absorción infrarroja con transformada de Fourier de CO (FTIR-CO). Para evaluar la actividad catalítica de la función metálica se realizaron reacciones Test como: Deshidrogenación de ciclohexano (DHC), hidrogenólisis de ciclopentano (HCP). También fueron estudiadas las condiciones de reacción (temperatura, presión de hidrógeno, agitación,

relación reactivo/solvente) en la reacción de hidrogenación selectiva de oleato de metilo y ácido oleico a alcohol oleico.

La evaluación de los catalizadores de Ru-Sn/Al₂O₃ preparados por coimpregnación sin reducción con borohidruro de sodio mostró que el método de preparación y las condiciones de activación tienen una fuerte influencia sobre la actividad y selectividad de los catalizadores. El Sn se deposita tanto en fuerte interacción con el Ru como sobre el soporte. El Sn disminuye la acidez total por eliminación de los sitios de acidez fuerte y crea sitios de menor fuerza ácida. También la actividad deshidrogenante e hidrogenolítica del Ru es fuertemente disminuida. La reacción de hidrogenación de oleato de metilo mostró que solo se hidrogena el doble enlace C=C mientras que el grupo carbonilo prácticamente no reacciona. Por lo tanto es necesario adicionar una cantidad determinada de manera tal que el catalizador sea selectivo a la hidrogenación del grupo carbonilo.

En el caso de usarse borohidruro durante la etapa de preparación se obtiene catalizadores con una alta interacción entre el Ru y el Sn según los datos de caracterización por TPR, FTIR-CO y XPS. Esto conduce a la formación de catalizadores selectivos a alcohol oleico. Mientras que en los catalizadores con una débil interacción Ru-Sn, el alcohol insaturado no se produce en una cantidad significativa.

Los resultados de hidrogenación de oleato de metilo muestran que el catalizador más activo y selectivo para la formación de alcohol oleico es de Ru(1%)-Sn(2%)-B/Al₂O₃. Esto se atribuye a una mejor interacción entre el Ru y el Sn que ocurre cuando el soporte es alúmina. Si la cantidad de Sn es baja (0.5%), el catalizador posee alta selectividad para hidrogenar el doble enlace C=O y C=C produciendo altas cantidades de alcohol estearílico, mientras que si el tenor de Sn es alto (4 %) la menor selectividad se debe a que el catalizador posee baja capacidad para hidrogenar el grupo C=O y solo puede hidrogenar el doble enlace C=C produciendo estearato de metilo.

En los catalizadores de Ru-Ge-B/Al₂O₃ se encontró que el Ge al igual que el Sn se deposita sobre la función metálica y sobre el soporte. La fracción de Ge depositado sobre la función metálica esta en fuerte interacción con el Ru, por lo que la actividad metálica es significativamente modificada. La actividad deshidrogenante e hidrogenolítica del Ru está fuertemente disminuida por la adición de Ge. La relación Ge/Ru = 2 es la óptima para producción alcohol oleico.

Las experiencias de hidrogenación de oleato de metilo usando el catalizador Ru(1%)-Sn(2%)-B/Al₂O₃ mostraron que un aumento de la temperatura de reacción conduce a una mayor actividad y selectividad. Esto podría deberse a que las reacciones de hidrogenación del doble enlace C=C poseen menor energía de activación que las reacciones hidrogenolíticas. El aumento de la presión de operación favorece las reacciones de hidrogenación aunque una vez superado cierto umbral su influencia es casi nula. Además, las experiencias realizadas variando la relación oleato de metilo/n-dodecano (reactivo/solvente) muestran que la selectividad y conversión dependen de este parámetro. Esto indica que la desaparición del oleato de metilo (tanto por hidrogenación simple a estearato de metilo como por hidrogenación/hidrogenólisis para dar alcohol oleico y metanol) no responde a un modelo simple de primer orden, o que existen reacciones secundarias de transesterificación con producción de ésteres pesados.

Los ensayos de hidrogenación de ácido oleico mostraron que un aumento de la temperatura de reacción conduce a un aumento en la actividad mientras que el rendimiento de alcohol oleico pasa por un máximo. Esto se debe a las reacciones de hidrogenación del doble enlace -C=C- tienen menores energías de activación que las reacciones hidrogenolíticas. El aumento en la presión de operación tiene un efecto positivo sobre la conversión pero es más importante que los cambios producidos en la selectividad. Un modelo de cinética de primer orden muy simple puede ser útil para comparar el rendimiento del catalizador más racionalmente.

Por último se estudió la influencia del cloro sobre la selectividad a alcohol oleico usando catalizadores de Ru(1%)-Sn(2%)-B/Al₂O₃ y Ru(1%)-Sn(2%)-B/TiO₂ preparados

humedad incipiente o por coimpregnación. También se estudio la influencia de la temperatura de calcinación de la titania. Se encontró que el método de preparación y la temperatura de calcinación influyen sobre el contenido residual de cloro. El contenido de cloro afecta la interacción metálica entre el Ru y el Sn modificando la actividad y selectividad de los catalizadores. Desde el punto de vista de la selectividad es preferible una alta interacción entre el Ru y el Sn dado que las especies de Ru segregadas no son selectivas a la formación de alcohol oleico. Si se logran catalizadores con especies Ru-Sn bien dispersas se tendría catalizadores con buena selectividad y alta actividad.

Capítulo 1

Introducción

1. Generalidades

El objetivo de la tesis es la síntesis de catalizadores basados en metales del Grupo VIII soportados para la obtención de alcoholes grasos (alcohol oleico) a partir de los ácidos o metil ésteres.

La hidrogenación selectiva del oleato de metilo o del ácido oleico es un problema de hidrogenación de grupo carbonilo en presencia de doble enlace C=C. En las últimas décadas la hidrogenación competitiva del grupo carbonilo C=O y los enlaces C=C ha sido el objeto de un gran número de publicaciones científicas y es considerada una tarea difícil, ya que la hidrogenación del enlace C=C usando catalizadores metálicos es normalmente más rápida que la del enlace C=O.

Se desarrollaron catalizadores que permiten operar en condiciones de presión y temperatura de reacción más suaves que los del proceso tradicional (catalizadores de cromito de Zn o Cu) que operan a 250 °C y 300 atm y con mayores rendimientos al producto deseado.

2. Oleoquímicos

Los oleoquímicos son productos químicos derivados de grasas vegetales y animales análogos a productos petroquímicos derivados del petróleo. Los oleoquímicos están compuestos por los ácidos grasos, alcoholes grasos, ésteres de metilo y la glicerina (Figura 1) [1].

Los oleoquímicos han cobrado importancia debido a que el precio del petróleo crudo aumentó a finales de 1970, por lo tanto los fabricantes cambiaron de productos

petroquímicos a oleoquímicos [2]. A diferencia de las materias primas de origen petroquímico, que presentan hoy numerosos interrogantes en cuanto a su disponibilidad, las materias primas provenientes de la industria oleoquímica no plantean este problema y desarrollan numerosos caminos alternativos en otros sectores industriales (biocarburantes, biodisolventes, biolubricantes).

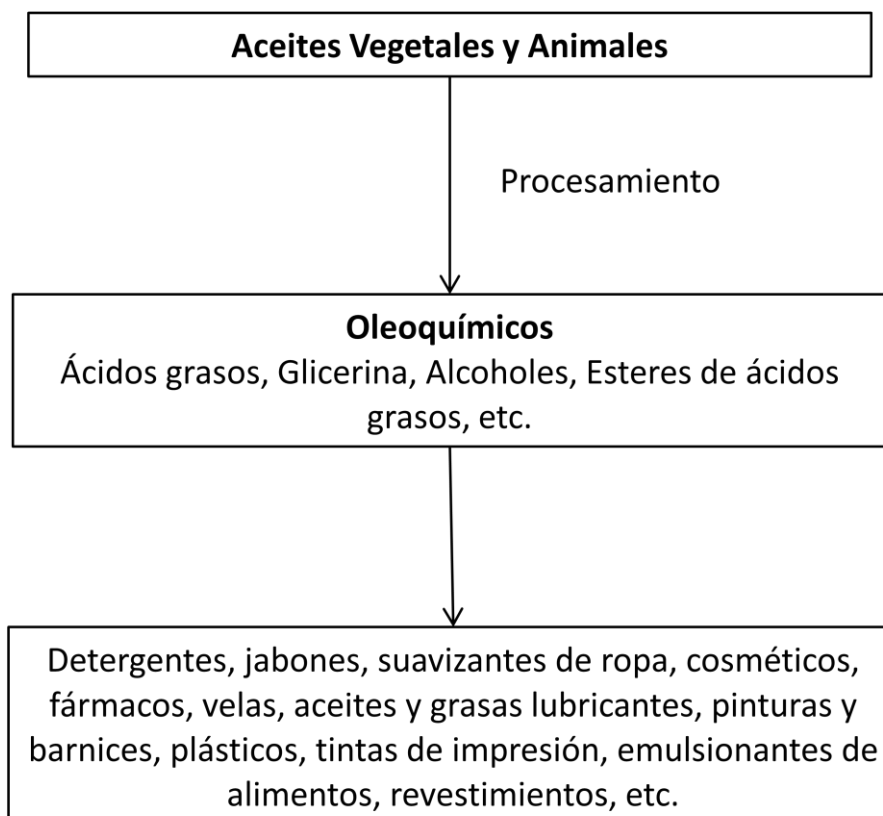


Figura 1. Productos que se obtienen a partir de oleoquímicos

Una gran proporción de los aceites vegetales como el de coco, palma y almendra provienen de países tropicales. Los climas más templados permiten la cosecha y producción de los aceites de soja, colza y girasol. El aceite de resina es otra fuente de aceites vegetales, es un subproducto proveniente de la industria de la pasta de papel.

La grasa animal es obtenida a partir de la industria de la carne, el sebo de vaca es la grasa de mayor disponibilidad en el mercado. Evidentemente, los aceites de pescado provienen de la industria pesquera.

Las materias primas están disponibles anualmente en cantidades suficientes. La producción agrícola de los cultivos de semillas oleaginosas ofrece cada año nuevas cosechas y, por tanto, hace de este un recurso renovable.

La industria alimentaria es el principal consumidor de los aceites y grasas del mercado. La industria oleoquímica utiliza los subproductos o productos de desecho de la industria alimenticia que no son adecuados para el consumo humano, pero pueden ser utilizados en la industria oleoquímica.

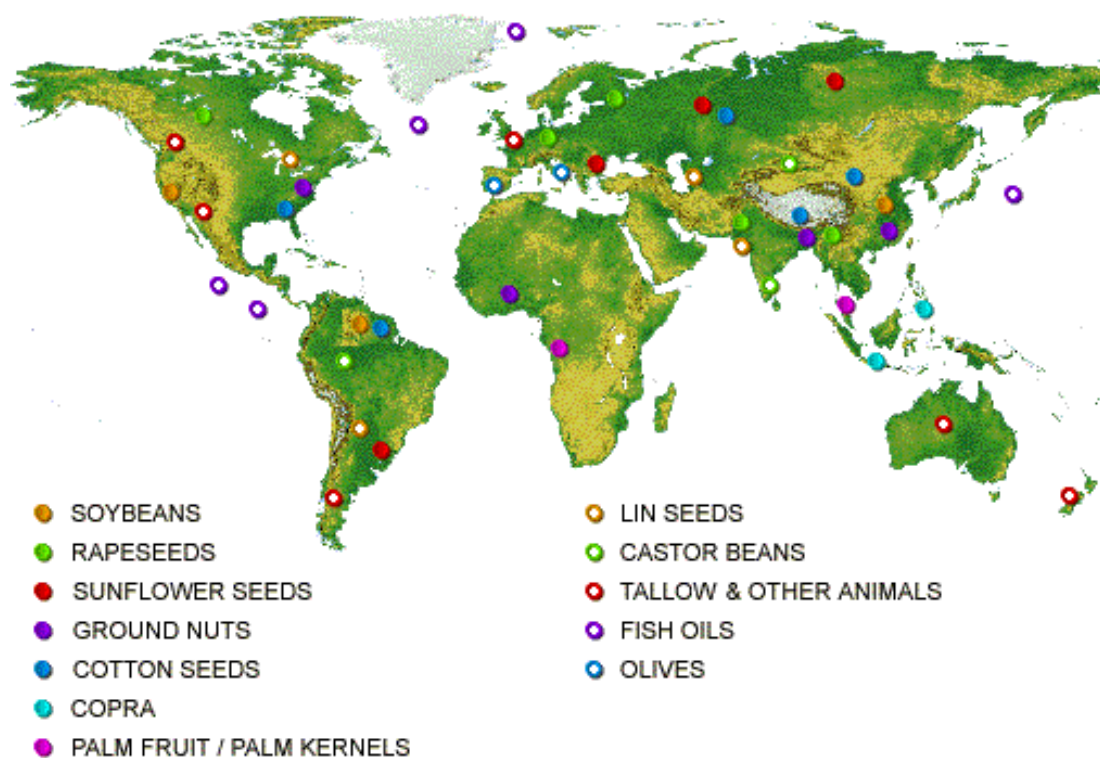


Figura 2. Fuentes mundiales de obtención de materia prima para la producción de oleoquímicos

La Figura 2 muestra las fuentes mundiales de materias primas para la industria oleoquímica. Los granos de soja son provenientes de América del Norte, del Sur y el Lejano Oriente, el sebo de la carne de vaca es de gran producción en las áreas de América del Norte, Australia, Nueva Zelanda y Europa, el aceite de girasol proviene de la Argentina, los países del Mediterráneo y Asia, los aceites de pescado procedentes de

Escandinavia, Japón y de la Costa del Pacífico de E.E.U.U., los aceites de palma y coco de los países tropicales, aceite de semilla de colza de Canadá y Europa.

2.1. Ácidos grasos

Los ácidos grasos se obtienen mediante una hidrólisis en medio básico de triglicéridos:



Los ácidos grasos son ácidos carboxílicos alifáticos con longitudes variables de hidrocarburos en el extremos de la cadena y un terminal carboxilo (-COOH). La fórmula general es $\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{-COOH}$. Los ácidos grasos tienen nombres comunes como por ejemplo: láurico (C12), mirístico (C14), palmítico (C16), esteárico (C18), oleico (C18, insaturado), y linoleico (C18, ácido poliinsaturado). El ácido oleico es un ácido graso con una insaturación, también hay ácidos grasos poliinsaturados como el ácido linolénico que contiene dos o más dobles enlaces. El ácido láurico (también llamado ácido dodecanoico) es el ácido principal presente en el aceite de coco (45 - 50%) y en el aceite de palma (45 - 55%). El ácido palmítico constituye entre el 20 y el 30% de las grasas animales y también es un componente importante de la mayoría de las grasas de origen vegetal (35–45% de aceite de palma). El ácido esteárico (también llamado ácido octadecanoico) es el ácido graso de cadena larga más común en la naturaleza, y proviene tanto de grasas animales y vegetales. Es ampliamente utilizado como lubricante y como aditivo en preparaciones industriales. Se utiliza en la fabricación de estearatos metálicos, productos farmacéuticos, jabones, cosméticos, y envases de alimentos. También se usa como suavizante y agente dispersante en cauchos. El ácido oleico (cis-octadec-9-enoico) es el más abundante de los ácidos grasos insaturados en la naturaleza.

El costo aproximado por litro del ácido graso (ácido oleico) es de 0,60 U\$S/litro si es bidestilado y si es destilado el costo aproximado es de 0,50 U\$S/litro.

En la tabla 1 se presenta la composición de ácidos grasos correspondiente a los principales aceites y grasas. En la tabla los valores, por ejemplo el correspondiente al oleato de metilo es 18:1. Donde 18 significa que el ácido posee una cadena de 18 átomos de carbono previa al grupo COOH, y el valor 1 expresa el número de insaturaciones que presenta el ácido graso correspondiente.

Tabla 1. Composición porcentual de los ácidos grasos en los principales aceites y grasa.

Aceite	Acido Graso (%)								
	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3
Maíz	11,67	1,85	0,24	0,00	0,00	25,16	0,00	60,0	0,48
Algodón	28,33	0,89	0,00	0,00	0,00	13,27	0,00	57,51	0,00
Maní	11,38	2,39	1,32	2,52	1,23	48,28	0,00	31,95	0,00
Colza	3,50	0,90	0,00	0,00	0,00	64,10	0,00	22,30	8,20
Soja	11,75	3,15	0,00	0,00	0,00	23,26	0,00	55,53	6,31
Girasol	6,08	3,26	0,00	0,00	0,00	16,93	0,00	73,73	0,00
Grasa	23,60	14,2	0,00	0,00	0,00	44,20	0,00	10,70	0,40

2.2.Ésteres de ácidos grasos

El método más simple y más empleado en la obtención de ésteres, es la reacción de un alcohol con un ácido carboxílico, llamada esterificación de Fisher (Figura 3), empleando un ácido Brønsted como catalizador, el más utilizado es el ácido sulfúrico (H₂SO₄). El principal problema es la formación de desechos altamente ácidos, que generan un serio problema ambiental. Mediante la catálisis heterogénea se pueden utilizar catalizadores ácidos que permiten minimizar este problema.

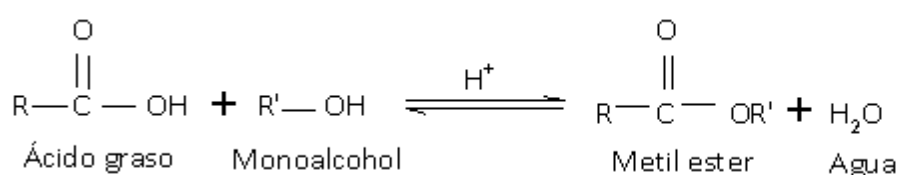


Figura 3. Esterificación de Fisher

Otro uso muy importante del éster metílico es como sustituto del combustible diesel. Los metil ésteres no emiten dióxido de azufre en la combustión (clean burning). Aunque el calor de combustión es ligeramente menor, no es necesario realizar ajustes y no se produce una disminución en la eficiencia del motor.

El valor de mercado del oleato de metilo ha variado en los últimos meses, a principios de 2013 el precio llegó alrededor de los 1,02 U\$\$/Lt. [3].

La conversión de ácidos grasos a alcoholes grasos por hidrogenación catalítica sin preesterificación requiere materiales resistentes a la corrosión. Por este motivo, la mayoría de las plantas productoras de alcoholes grasos basadas en aceites y grasas naturales, utiliza el oleato de metilo como materia prima.

Los ésteres de metilo requieren de equipos menos costosos, no son corrosivos, por lo tanto, se pueden procesar en equipos de acero al carbono mientras que los ácidos grasos son corrosivos requieren equipos especiales para su procesamiento.

Los ésteres son más fáciles de destilar debido a los bajos puntos de ebullición y son más estables al calor que los ácidos grasos correspondientes. Los ésteres metílicos debido a su estabilidad química y su propiedad no corrosiva son más fáciles de transportar.

3. Alcoholes grasos

El término alcoholes grasos es sinónimo de “alcoholes superiores”, que es la clase de alcoholes alifáticos que contienen seis o más átomos de carbono, y se obtienen a través de recursos naturales o sintéticos. Los alcoholes naturales más importantes son los alcoholes de coco y sebo. Los alcoholes de origen petroquímico son usualmente llamados “alcoholes superiores sintéticos”. Aquí de nuevo hay una subdivisión que proviene de los procesos químicos usados en su síntesis, oxo

alcoholes, alcoholes ziegler, etc. Los alcoholes también se clasifican de acuerdo a su mercado de consumo.

Tabla 2. Propiedades físicas y químicas de alcoholes grasos.

Nombre IUPAC	Formula molecular	Peso molecular	Índice de yodo	Punto de fusión, °C	Punto de ebullición, °C
10-Undecen-1-ol	C ₁₁ H ₂₂ O	170.3	149	-2	133 (15.7)
(Z)-9-Octadecen-1-ol	C ₁₈ H ₃₆ O	268.4	95	-7.5	208-210 (15.0)
(E)-9-Octadecen-1-ol	C ₁₈ H ₃₆ O	268.4	95	36-37	216 (18.0)
(Z,Z,Z)-9,12,15-Octadecatrien-1-ol	C ₁₈ H ₃₂ O	264.5	288		133 (2.0)
(Z)-13-Docosen-1-ol	C ₂₂ H ₄₄ O	324.6	78	34-35	240-242 (9.8)
(E)-13-Docosen-1-ol	C ₂₂ H ₄₄ O	324.6	78	53-54	238-243 (7.9)

Entre paréntesis figuran los valores de las presiones (mm Hg) a las cuales se determinó el punto de ebullición.

El índice de yodo equivale a los gramos de yodo absorbidos por 100 gramos de grasa o aceite. Constituye una medida del grado de insaturación.

El principal mercado de alcoholes primarios entre seis y siete átomos de carbono es para la industria de esteres plastificantes, mientras que el mayor uso de alcoholes superiores con siete o más átomos de carbono es en la industria de detergentes. Por lo tanto, una subdivisión lógica de alcoholes podría ser alcoholes para plastificantes (C₆-C₁₀) y alcoholes para detergentes (C₁₁ y superior). La división en C₁₁ es arbitraria, el oxo alcohol de C₁₃ se usa para plastificantes de ftalato, y una pequeña cantidad de C₈-C₁₀ se usa para hacer surfactantes no-iónicos para lavado industrial [4].

El precio de mercado del alcohol oleico es de aproximadamente 4,67 U\$/Lt, por lo tanto, su fabricación a partir de oleato de metilo (1,02 U\$/Lt) o a partir de ácido oleico (0,60 U\$/litro) resulta altamente rentable.

Los alcoholes superiores dependiendo del número de átomos de carbono son líquidos coloreados o sólidos. La formación de puentes de hidrógeno (fuerzas atractivas secundarias entre grupos hidroxilos de moléculas adyacentes) es la principal razón por la cual los alcoholes tienen mayor punto de fusión y ebullición que los correspondientes hidrocarburos. Las propiedades físicas de las series homólogas de alcoholes primarios muestran una correlación con el incremento en el peso molecular: a) la solubilidad en agua disminuye a cero por encima de C₈; b) se incrementa la solubilidad en aceite a medida que aumenta el número de átomos de carbono; c) el punto de ebullición se incrementa 20 °C por cada unidad de CH₂ adicionada al alcohol primario; d) la densidad específica se incrementa 0.003 unidades por cada unidad CH₂; e) por debajo de C₁₂ son líquidos y poseen color; f) los alcoholes superiores a C₁₂ son sólidos a temperatura ambiente [4]. La Tabla 2 presenta algunas propiedades físicas y químicas de los alcoholes grasos.

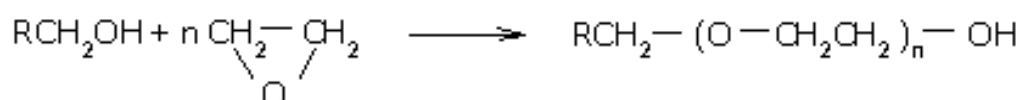
3.1 Usos de los alcoholes grasos

La importancia industrial de los alcoholes grasos se debe a la gran cantidad de reacciones en las cuales el grupo hidroxilo puede participar. A continuación se detallan algunos ejemplos típicos que permiten obtener derivados e intermediarios de relevancia comercial como ésteres, aldehídos, aminas, etc.

Alcohol graso	+	Oxígeno	→	Aldehídos, ácidos
	+	Álcalis fundidos	→	Ácidos
	+	Álcalis	→	Alcoholes dímeros
	+	H ⁺	→	Éteres, Olefinas
	+	Alquinos	→	Éteres vinílicos
	+	Ácidos	→	Ésteres

+	Hidruros de halógeno	→	Haluros de alquilo
+	Amoníaco, aminas	→	Aminas
+	Aldehídos, cetonas	→	Acetales
+	Sulfuros	→	Tioles
+	Alcoholatos + SH ₂	→	Xantatos
+	Metales	→	Alcóxidos
+	Óxido de etileno + SO ₃	→	Etoxilatos, sulfatos

La etoxilación con óxido de etileno produce éteres poliglicólicos, que tienen gran importancia en la industria de los detergentes:



Por lo tanto, el principal uso de los alcoholes grasos es como intermediarios. En Europa Occidental el 95 % de la producción de estos alcoholes se usa en tal forma [5]. El carácter anfílico de sus moléculas les confiere actividad superficial, y es así que el 70 % de su producción es consumida para la producción de detergentes [6]. En particular, son utilizados en emulsiones cosméticas (cremas, lociones, etc.) para proporcionar consistencia, y en emulsiones industriales son usados como co-surfactantes o solubilizantes.

Algunos de los derivados de los alcoholes grasos son productos de gran importancia y valor agregado, y sus usos en el área de los surfactantes se mencionan brevemente a continuación:

Poliqlicoléteres alquílicos: fueron los primeros surfactantes no iónicos producidos en escala industrial. Algunos productos alquilenóxidos y alcoholes grasos son usados como surfactantes de baja espuma.

Sulfatos de alquilo: pertenecen al grupo de surfactantes aniónicos.

Sulfatos de alquil poliqlicoléteres: también pertenecen al grupo de los surfactantes aniónicos.

Cloruros de alquil metilamonio: corresponden al grupo de surfactantes catiónicos, principalmente en el rango C₁₆-C₁₈.

Alquil poliqlucósidos: son benignos para la piel y generalmente se producen a partir de materias prima naturales.

Por otra parte, el carácter polar de las moléculas de estos alcoholes y sus derivados permite su uso como lubricantes en el procesamiento de polímeros o como materia prima para ceras y cremas en aplicaciones técnicas (ésteres de ceras). En el área de cosméticos también se usan ésteres líquidos de alcoholes grasos, en cuyo caso se prefieren los basados en alcoholes (y/o ésteres) no saturados.

Los ésteres acrílicos (y fumáricos) de los alcoholes grasos son precursores de polimetacrilatos, utilizados como fluidificantes y mejoradores del índice de viscosidad en aceites crudos o lubricantes. Ésteres con otros ácidos (adípico, sebácico, cítrico, etc.) son utilizados como plastificantes en la producción de PVC, brindando una amplia gama de propiedades tales como flexibilidad, compatibilidad, termoestabilidad, etc.

En la industria del tabaco se utilizan alcoholes grasos para controlar el crecimiento indeseado de retoños, y en la industria del papel compiten ventajosamente con antiespumantes basados en siliconas. Otros derivados de alcoholes grasos son utilizados para el control superficial de la evaporación en depósitos de agua donde este recurso es escaso.

Los alcoholes grasos insaturados son usados para la producción de detergentes, pomadas y cremas cosméticas, como plastificantes y antiespumantes, en la industria

textil y del cuero [7-9]. El alcohol oleico es particularmente usado como aditivo en aceites de petróleo y lubricantes.

La importancia económica de alcoholes grasos se refleja en la capacidad de producción mundial instalada de aproximadamente 2,0 millones de toneladas por año en 1998 y de 2,5 millones de toneladas en el año 2005 [10].

Tabla 3. Capacidades de producción clasificadas por el volumen, la ubicación y las materias primas.

Continente	Capacidad de Producción (en miles de toneladas)		Total
	Alcoholes naturales C ₁₂ y mayores	Alcoholes sintéticos C ₁₁ y mayores	
USA	170	411	587
Europa Occidental	408	289	691
Europa Oriental		90	90
Lejano Oriente	453	162	615
Total	1031	952	1983

La Tabla 3 muestra la capacidad de producción clasificada por el volumen, la ubicación y las materias primas. Se puede observar que aproximadamente el 50% de los alcoholes grasos se producen a partir de materias primas naturales, sin embargo, la distribución por región geográfica es diferente de un continente a otro. En Europa, sólo aproximadamente el 5% de la producción se utiliza directamente como alcoholes grasos. Una parte 70 - 75% se utiliza exclusivamente para la obtención de surfactantes.

4. Alcoholes grasos insaturados

Los alcoholes grasos insaturados son especiales debido a su gran versatilidad que proviene de la existencia conjunta de grupos hidroxilo y olefínicos en la misma molécula. La existencia de uno o más dobles enlaces C=C hace que tengan menores puntos de fusión que los correspondientes alcoholes saturados, dependiendo además

de la configuración espacial de estos enlaces. Los alcoholes de este tipo más importantes en la actualidad son:

- 10-Undecen-1-ol
- (Z)-9-Octadecen-1-ol (alcohol oleílico)
- (E)-9-Octadecen-1-ol (alcohol eláidico)
- (Z,Z)-9,12-Octadecadien-1-ol (alcohol linoleílico)
- (Z,Z,Z)-9,12,15-Octadecatrien-1-ol (alcohol linolenílico)
- (Z)-13-Docosen-1-ol (alcohol erucílico)
- (E)-13-Docosen-1-ol (alcohol brassidílico)

El principal alcohol insaturado es el alcohol oleico. El compuesto puro tiene propiedades físicas y químicas que se muestran en la Tabla 4.

El 1-octadecenol puro no se obtiene comercialmente. Sin embargo, en Estados Unidos hay gran variedad de alcoholes grasos insaturados. Ellos son generalmente llamados alcoholes oleicos si contienen al menos 55% de alcohol oleico y tiene un índice de yodo (medida del grado de insaturación de los componentes de un aceite/grasa) de 65 o más. Se clasifican como alcoholes oleicos grado refinado, puro o industrial. Se caracterizan por número de hidroxilos, valor de yodo, valor de acidez, valor de saponificación, punto de niebla, color y olor.

Tabla 4. Propiedades físicas y químicas de alcohol oleico.

Formula estructural	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OH}$
Peso molecular	268.47
Índice de yodo	94.5
Valor hidroxilo	209.0
Punto de ebullición (°C)	-7.5

Usualmente el índice de hidroxilos, yodo y punto de niebla son los principales

factores usados para juzgar la calidad del alcohol oleico. Las distintas clases de alcohol se comparan en la Tabla 5.

En general, el alcohol refinado es el que posee mayor índice de yodo y el menor punto de niebla. Los alcoholes saturados que se encuentran usualmente con el alcohol oleico son esterarílico y cetílicos. El punto de niebla también se incrementa si el contenido de ester es superior del 1-2% o si están presentes hidrocarburos C₁₆-C₁₈ en cantidades mayores a 1-2%. La calidad de un alcohol oleico puede solo determinarse por cromatografía [9].

Tabla 5. Clases comerciales de alcoholes oleicos.

Tipos de alcoholes oleico	Valor hidroxilo	Valor de yodo	Punto de niebla AOCS (°C)
Refinado	205-215	85-95	< 10
Técnico	205-220	80-90	< 15
Industrial	205-225	65-75	< 28

AOCS: En los EEUU los estándares de calidad son definidos por la Sociedad Americana de Química del Aceite (American Oil Chemist Society).

5. Procesos industriales de producción de alcoholes grasos

Los ácidos grasos y sus ésteres son convertidos a alcoholes grasos mediante hidrogenación a alta presión en presencia de un catalizador. Dependiendo de la forma en que se utiliza el catalizador, los métodos de hidrogenación se dividen en procesos de suspensión (slurry) o lecho fijo [10]. La primera planta de hidrogenación para obtener estos alcoholes data de 1950. Previamente eran producidos por hidrólisis de aceite de ballena o por reducción con sodio de ésteres de cera por el método de Bouveault-Blanc. Actualmente se dispone de un amplio rango de materias primas naturales (animales o vegetales) para su producción. Su selección depende fundamentalmente del grado de insaturación (índice de yodo) del producto final deseado. Para productos con índices de yodo 50-75, se utiliza sebo vacuno de bajo

costo u otras materias primas de origen vegetal. Para productos con valores del índice de yodo 80-100, se dispone de ácido oleico grado técnico (vegetal o animal). Los productos poliinsaturados son indeseables pues se autooxidan fácilmente. Las aplicaciones especiales que requieren valores del índice de yodo > 110 utilizan aceites de girasol o soja, y productos más insaturados (> 150) son obtenidos a partir de aceite de lino.

Los procesos de hidrogenación para obtener alcoholes grasos insaturados se llevan a cabo actualmente a 250-280 °C y 200-300 atm. Los catalizadores comerciales incluyen ZnO, Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃ y otros promotores [12-15]. Referencias adicionales sobre los catalizadores tradicionales utilizados hasta la década de 1970 pueden encontrarse en [16-19]. Algunas patentes más recientes muestran gran interés en catalizadores más selectivos, pero no se han implementado comercialmente [20-25].

La industria actualmente se concentra en la hidrogenación de metil ésteres (FAMES) ó de ésteres de alcohol graso y ácido graso (ésteres de cera, FAWE). Como los aceites y grasas que se usan como materia prima son una mezcla de ácidos grasos de distinto largo de cadena, a la salida del proceso se obtienen también alcoholes de número de carbono variable. Las fracciones utilizadas para detergentes son C₁₂-C₁₄ y al igual que en el caso de los FAME hay pocos usos para las fracciones C₈-C₁₀ y C₁₆-C₁₈, a diferencia de lo que ocurre con los ácidos grasos para los cuales hay aplicaciones para todas las fracciones. Esto a veces influye sobre la elección de la tecnología de fabricación. Productos no deseados son los hidrocarburos (alcanos, alquenos y metano) y los aldehídos. Por lo tanto, si hay formación de aldehídos y se desea una buena calidad del alcohol graso final se debe disponer una etapa adicional de hidrogenación selectiva para producir la eliminación de carbonilos. Otras etapas que normalmente se implementan en la producción a gran escala son la destilación de fracciones (C₆-C₁₀, C₁₂-C₁₄, C₁₆-C₁₈) y el fraccionamiento para separación por número de carbono.

Desde el punto de vista industrial es importante lograr alta actividad y selectividad a menores presiones y/o menores relaciones H₂/aceite. Dado que una

desventaja importante de los procesos actuales es la del costo elevado de compresión del hidrógeno (Lurgi, Henkel). En el proceso Davy el problema que subsiste es el del gran reciclo y la altas relación H_2 /aceite necesarias.

El uso de ésteres presenta algunos problemas dado que deben hacerse pasos adicionales de esterificación y separación. Por ese motivo, se ha propuesto la obtención de los alcoholes grasos a partir de la hidrogenación de ácidos grasos. Esto ha impulsado un gran interés en el desarrollo de catalizadores alternativos que sean más activos para la hidrogenación de ácidos grasos insaturados, con énfasis en la preservación del doble enlace carbono-carbono del ácido original para producir así alcoholes grasos insaturados.

En general, podría decirse que los catalizadores basados en Cu han alcanzado su máxima eficiencia posible por lo tanto no se esperan modificaciones a los procesos tradicionales que los usan (ver Tabla 6).

La hidrogenación de metil ésteres de ácido graso para la producción de alcoholes grasos de cadena larga es un proceso de tecnología conocida, la cual ha permanecido prácticamente inalterada en las últimas décadas [4]. Sin embargo, la variedad de alcoholes producidos por la mayoría de estos procesos son limitados. En contraste, la hidrogenación catalítica de derivados de ácidos carboxílicos puede producir varios alcoholes y dioles. Actualmente, los métodos industriales para la obtención de alcohol oleico pueden realizar la hidrogenación selectiva del ácido oleico o del oleato de metilo.

Tabla 6. Procesos de fabricación de alcoholes grasos.

Proceso	Precursor	Fase oleosa	Catalizador	P, atm	T, °C	Ref.
Lurgi	FAME	Líquida	Cr-Cu	250-300	210	[26]
Lurgi	FAWE	Líquida	Cr-Cu	250-300	-----	[26]
Davy	FAME	Vapor	-----	40	220	[27]
Henkel	FAME	Líquida	Cr-Cu	50-100	200	[28, 29]

5.1. Procesos industriales con reactores tipo slurry (suspensión)

En la Figura 4 se muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso de hidrogenación por suspensión (reactores slurry). El ácido graso y el hidrógeno son precalentados y alimentados al reactor por la parte inferior del mismo. El catalizador, al menos 2% de cromito de cobre en polvo suspendido en oleato de metilo, se agrega con una bomba dosificadora. El reactor vertical es tubular no empacado. La reacción se lleva a cabo a 250-300 atm y 250-300 °C.

La mezcla reaccionante se enfría y se separan las fases líquida y gaseosa. El gas, mayormente hidrógeno, se recicla y la mezcla alcohol graso/metanol se expande en la unidad de separación del metanol. Después de remover el metanol se filtra para separar el catalizador. El alcohol graso crudo todavía contiene un 2-5% de éster el cual puede eliminarse agregando un álcali que formara jabón que se depositará en el fondo en la etapa de la destilación.

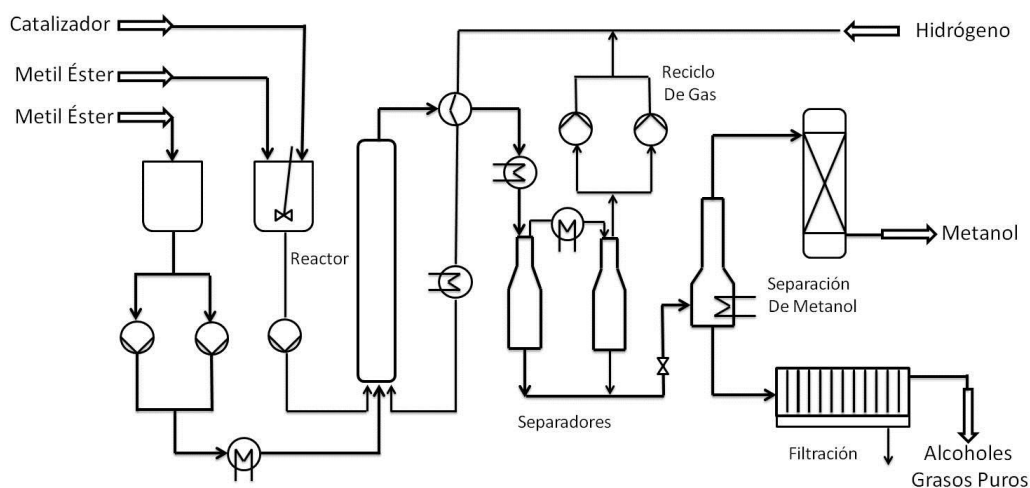


Figura 4. Flow-sheet del proceso de suspensión

5.2. Procesos industriales con reactores de lecho fijo

El proceso de lecho fijo presenta una diferencia fundamental frente al proceso con reactores tipo slurry (suspensión), que radica en que el catalizador se encuentra

peletizado, es decir, soportado. Una parte de la solución orgánica se vaporiza en exceso de hidrogeno, pasando a través del lecho fijo. La hidrogenación se lleva a cabo a 200-300 atm y a una temperatura de 200-300 °C. El éster se mezcla con hidrógeno a alta presión fresco, se recicla, y se calienta con un intercambiador de calor con la mezcla reaccionante. Luego de abandonar el reactor, la mezcla reaccionante se enfría y se separa en fase líquida y gaseosa en un separador. La fase gaseosa consiste mayormente en hidrógeno en exceso que se recicla, y la fase líquida se expande y los líquidos obtenidos no requieren purificación. Si determinados cortes son necesarios los alcoholes grasos deben ser fraccionados en una unidad de fraccionamiento apropiada (tanque flash) en el cual el metanol se separa del alcohol graso (ver Figura 5).

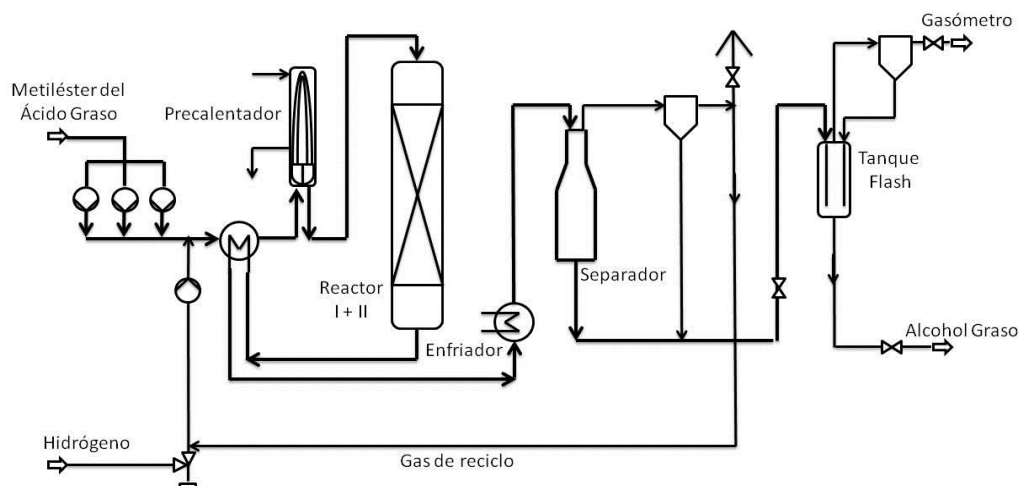


Figura 5. Flow-sheet del proceso de reactor de lecho fijo.

5.3. Otros procesos industriales

Lurgi ha desarrollado un proceso que hace posible hidrogenar directamente ácidos grasos, sin previa esterificación (Figura 6). El proceso utiliza un reactor de lecho fijo para la producción de alcoholes grasos a través de la hidrogenación de ácidos grasos. Se obtiene como producto de la reacción alcoholes grasos con longitudes

variables de cadena carbonosa y una mezcla de metanol-agua como producto secundario [27].

Los ácidos grasos y el hidrógeno se comprimen a 250 hasta 300 atm y se calientan a 210 °C y se introducen al reactor donde los ésteres metílicos se convierten a alcoholes grasos y metanol. La corriente de alimentación pasa a través del lecho de catalizador de arriba hacia abajo y se descarga en un intercambiador de calor donde su contenido térmico se utiliza para precalentar el hidrógeno circulante. La fase gaseosa obtenida en el separador consiste principalmente en hidrógeno y metanol. Esta mezcla se enfría para condensar los vapores de metanol que luego se separan del hidrógeno en el separador frío. La fase líquida contiene el alcohol graso. La eliminación del metanol de los alcoholes grasos se logra por medio de vapor directo. La mezcla metanol/agua obtenida a partir de vapor de condensación en la parte superior del separador se almacena. Los alcoholes grasos descargados en el fondo separador se envían a tanques. Desde allí, a una unidad de destilación o fraccionamiento para su posterior procesamiento.

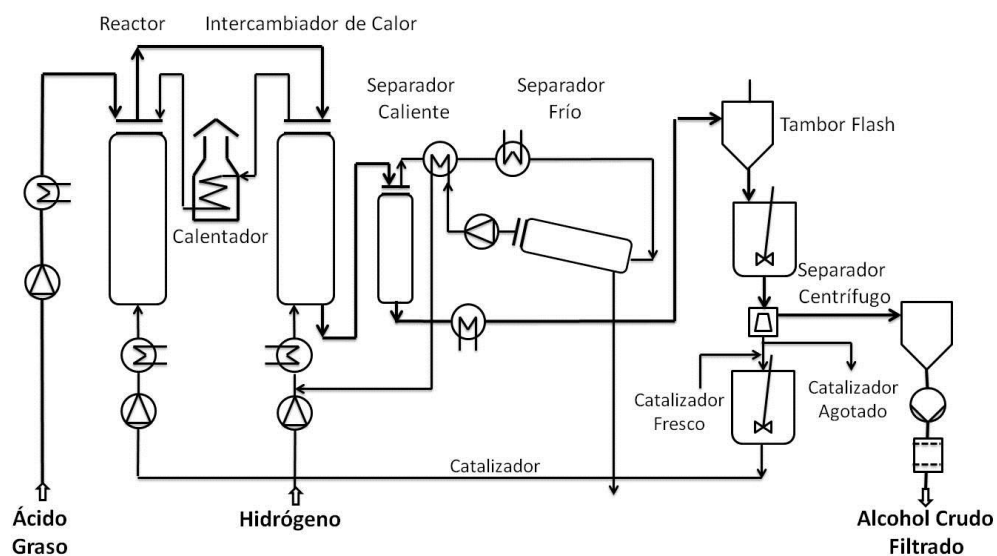


Figura 6. Proceso de Lurgi

6. Mecanismo de reacción del ácido oleico

La Figura 7 presenta un esquema de reacción para la hidrogenación del ácido oleico. Este es el ácido que se encuentra en mayor proporción en grasas y aceites. Como se ve, las reacciones primarias son: (a) la hidrogenación del enlace C=C para formar ácido esteárico; (b) la isomerización del enlace C=C para formar ácido eláidico insaturado; (c) la hidrogenación del grupo carbonilo para formar el alcohol oleico insaturado.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la hidrogenación directa de los ácidos grasos evitaría su metilación previa, disminuyendo sensiblemente los costos de materia prima. El alcohol oleico, por otra parte, es el alcohol insaturado de mayor importancia comercial, siendo el ácido oleico una materia prima barata, natural y renovable, de modo que el desarrollo de catalizadores selectivos y resistentes al medio ácido es un tema importante en la actualidad. Tres puntos principales están siendo estudiados en la actualidad: la disminución en la severidad de las condiciones operativas mediante la utilización de catalizadores más activos, la mejora de la selectividad en el caso de la producción de alcoholes insaturados, y la estabilidad catalítica en medios ácidos [30-32].

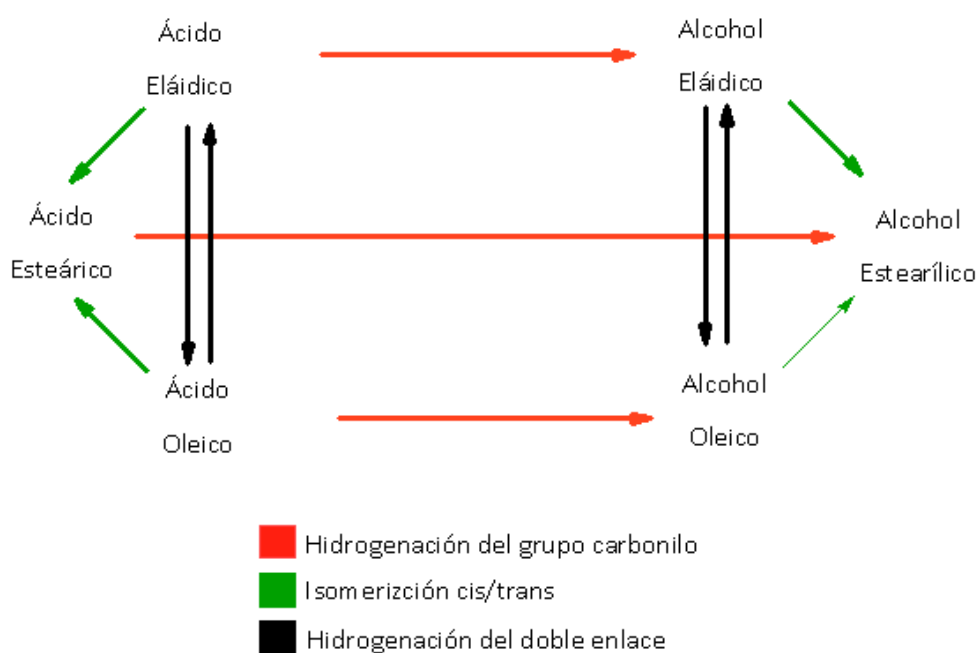


Figura 7. Esquema de reacción para la hidrogenación del ácido oleico.

7. Mecanismo de reacción del oleato de metilo

Otra de las vías de producción de alcohol oleico es la hidrogenación selectiva de oleato de metilo [33]. En la Figura 8, se puede observar que las posibles reacciones primarias son:

- La hidrogenación del enlace C=C obteniéndose el éster saturado, estearato de metilo, que luego se hidrogena para dar el alcohol insaturado, alcohol estearílico (reacción indeseable).
- La reacción del oleato de metilo con el alcohol oleico producido dan como resultado el éster pesado, oleato oleico, que a su vez se hidrogena para dar el alcohol insaturado, es decir el alcohol oleico con un menor rendimiento (reacción indeseable).
- La hidrogenación del grupo carboxílico da como resultado alcohol oleico insaturado (reacción deseable), que puede hidrogenarse dando como producto el alcohol saturado (alcohol estearílico, reacción indeseable).

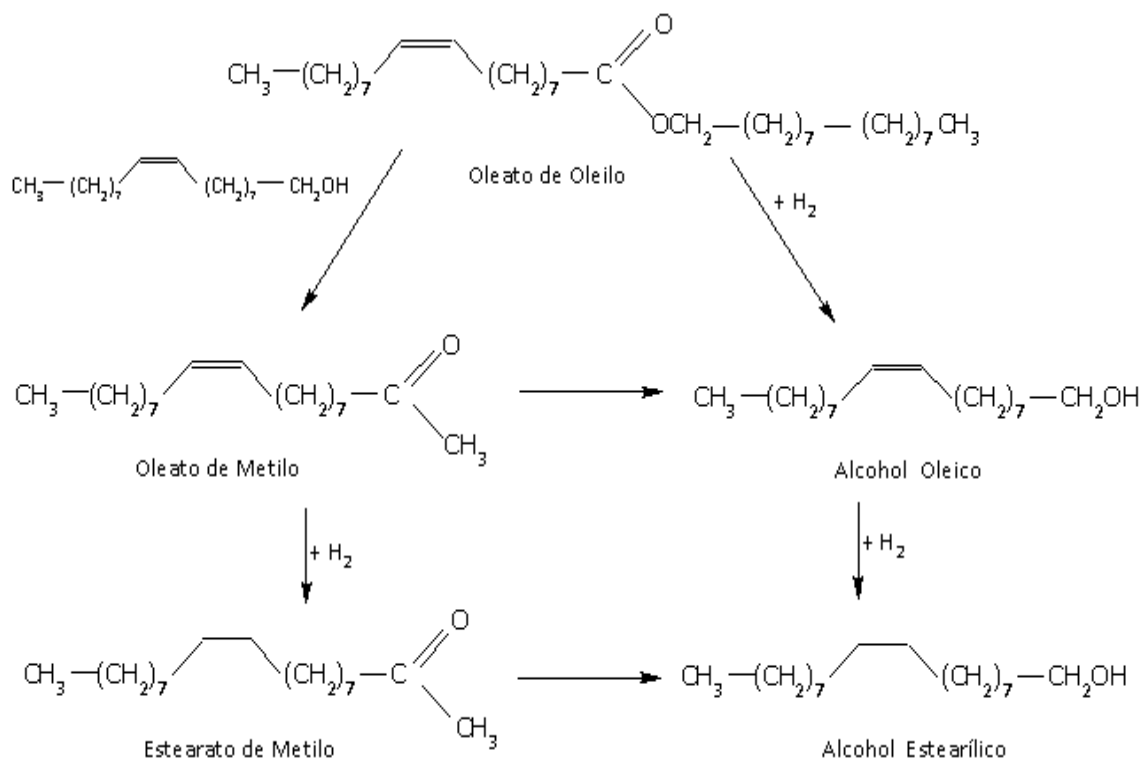


Figura 8. Mecanismo de reacción del oleato de metilo

Como se ha señalado anteriormente, la hidrogenación selectiva del oleato de metilo o del ácido oleico es un problema de hidrogenación de grupo carbonilo en presencia de doble enlace C=C y es considerada una tarea difícil, ya que la hidrogenación del enlace C=C sobre catalizadores metálicos es normalmente más rápida que la del enlace C=O.

La hidrogenación catalítica selectiva del grupo carbonilo, en la vecindad del enlace doble C=C (aislado o conjugado) es usualmente llevada a cabo sobre metales del grupo VIII (Pt, Rh, Ru, etc.). El desempeño de estos catalizadores puede ser mejorado por el uso de soportes del tipo de óxidos reducibles (TiO₂, WO₃, MoO₃, etc.) y/o a través de promotores (Sn, Ge, Fe, etc.) [34,35].

8. Catalizadores para los procesos de hidrogenación selectiva de ácidos y ésteres grasos

Catalizadores monometálicos, tales como Níquel Raney o Pt (Pd)/Al₂O₃ que se utilizan generalmente en la hidrogenación de enlaces olefínicos no son útiles para realizar la hidrogenación selectiva [36]. La hidrogenación selectiva de compuestos carbonílicos α,β insaturados requiere un sistema catalítico más complejo. Por lo tanto, un segundo metal de transición (catalizadores bimetálico) y/o un promotor se agregan a los catalizadores monometálicos con el fin de mejorar la hidrogenación del enlace C=O. En la literatura se informa sobre algunos sistemas catalíticos compuestos de un metal noble (Rh, Ru, Pd) y un aditivo (Sn, Zn) que son muy activos en la reducción de ésteres a alcoholes [23-25]. Además, las propiedades de estos sistemas dependen en gran medida al método de preparación. Por ejemplo, Basset et al. [37] estudió catalizadores de Rh-Sn, Ni-Sn y Ru-Sn preparados a partir de la reacción de tetrabutyl estaño con el correspondiente metal. Los catalizadores fueron muy selectivos para la formación de etanol a partir acetato de etilo. No obstante, ninguno de estos catalizadores es selectivo al alcohol oleico, ya que, a 270 °C y 50 atm, el alcohol estearílico es el principal producto de la reducción de oleato de metilo [38-40].

Los catalizadores que contienen cobre son adecuados para hidrogenar ésteres a

alcoholes ya que permiten la hidrogenación selectiva de enlaces C=O y son relativamente inactivos para la hidrogenación de enlaces C=C. El Cu en forma másica es usualmente inactivo, no resiste la sinterización y no tiene estabilidad mecánica suficiente para la operación industrial por lo que se le agregan promotores para obtener las propiedades físicas y químicas necesarias. Un aditivo regularmente agregado es el cromo. Ya en 1931 Adkins describió el uso de un catalizador Cu-Cr para la hidrogenación de ésteres [41]. Catalizadores similares son todavía utilizados frecuentemente [30, 42-45]. El agregado de ZnO a catalizadores de Cu/SiO₂ da como resultado un aumento de la actividad y una menor formación de productos secundarios [46]. Además, se ha demostrado que catalizadores Cu/ZnO/SiO₂ pueden competir con catalizadores industriales Cu-Cr [46, 47]. Se sugiere que vacancias aniónicas de ZnO aumentan la densidad electrónica del cobre [28] o que ocurren spillover, activación y almacenamiento de hidrógeno sobre ZnO [46]. Además del Cr y del Zn otros promotores para catalizadores de Cu activos en hidrogenación han sido mencionados en patentes y en la literatura abierta. La adición de manganeso a catalizadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ [28], de Cu-Cr [29, 48] y catalizadores no soportados de Cu con múltiples promotores [49, 50] ha sido reportado que incrementan la actividad del catalizador y/o la selectividad en hidrogenólisis e hidrogenación. Manganeso [29, 48], hierro [28, 46], níquel, magnesio [26, 28] y cobalto [28] han sido probados como aditivos de catalizadores de Cu para hidrogenación de ésteres. A pesar del efecto positivo sobre la actividad hidrogenante e hidrogenolítica la formación de subproductos es igualmente importante. En condiciones industriales alcanos y ésteres de cera son los principales subproductos. Los alcanos no pueden ser separados fácilmente y por lo tanto son subproductos indeseables.

La mejor actividad de los catalizadores de metales de transición soportados sobre óxidos reducibles en la hidrogenación selectiva del enlace C=O es generalmente atribuida a la interacción del oxígeno terminal con los cationes expuestos del óxido (por ejemplo Ti³⁺ en el caso de titania) o vacancias de oxígeno. Estos cationes o vacancias de oxígeno son creados por spillover de hidrógeno activado por el metal durante la etapa de reducción [51]. Por otro lado, la mejor performance de los catalizadores metálicos promovidos (con Sn, Ge, Fe, etc.) en la hidrogenación selectiva

del enlace C=O, se atribuye a que los cationes superficiales del promotor activan el enlace C=O a través de la interacción con el par electrónico libre del grupo oxígeno del carbonilo [52]. La cinética de estos efectos ha sido estudiada exhaustivamente mediante reacciones test, tales como la hidrogenación selectiva de aldehídos alfa y beta insaturados, y mediante la caracterización de catalizadores usando técnicas fisicoquímicas [53]. La mayoría de estos últimos tratan sobre la determinación del estado de oxidación de los promotores (e.j. Sn) luego de la reducción, con la posibilidad de formación de aleaciones y la aparición de interacciones metal-soporte y promotor-soporte. Diferentes métodos de preparación y pretratamiento de los catalizadores pueden explicar el cierto grado de incertidumbre que aún existe acerca de estos aspectos.

Actualmente, la hidrogenación selectiva de ésteres o ácidos grasos a los respectivos alcoholes insaturados es estudiada usando principalmente catalizadores del grupo VIII. Los catalizadores más prometedores son los basados en Ru-Sn [54-56]. Los catalizadores bimetálicos Ru-Sn son muy selectivos para convertir etil acetato a etanol [57], pero no son selectivos para la hidrogenación de ácidos grasos insaturados a alcoholes insaturados [58]. Por otro lado, catalizadores del tipo Ru-Sn-B, hidrogenan con buena selectividad los ésteres grasos a los alcoholes insaturados correspondientes [59, 60]. Mizukami et al. [61] estudiaron el desempeño de catalizadores Ru-Sn en la hidrogenación selectiva de ácido oleico a alcoholes insaturados y reportaron que la actividad y selectividad de catalizadores Ru-Sn preparados por vía sol-gel depende de la naturaleza del soporte. Piccirilli et al. [59] observaron que ocurren reacciones secundarias de transesterificación de metil oleato con alcohol oleico, que llevan a la formación de ésteres pesados. Costa et al. [62] encontraron que los metales promueven la isomerización *cis-trans* del ácido insaturado, compitiendo con la producción del alcohol. Los efectos separados de soporte y promotor sobre la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo sobre catalizadores metálicos del grupo VIII son actualmente entendidos. Sin embargo, a la fecha no existen reportes sobre los efectos catalíticos conjuntos, particularmente en hidrogenación selectiva de carbonilo.

Pouilloux et al. [59, 63] encontraron una selectividad de 80% a alcohol oleico

sobre catalizadores de Ru-Sn-B/Al₂O₃ (preparados por impregnación y reducción con borohidruro de sodio) o Ru-Sn/Al₂O₃ preparado mediante un método sol-gel. También demostraron que una reacción secundaria, la transesterificación entre oleato de metilo y alcohol oleico, se produjo rápidamente, dando lugar a oleato de oleilo (Figura 8).

También ha sido reportado que los catalizadores de CoSn/Al₂O₃ son activos para la hidrogenación de oleato de metilo [64, 65]. La adición de estaño aumenta la actividad y selectividad a alcohol oleico, siendo máxima para una relación atómica Sn/Co=1. Además del alcohol, la reacción secundaria de transesterificación entre oleato de metilo y alcohol oleico es más marcada con la presencia del catalizador CoSn que con el catalizador RuSn [63]. Por otro lado, el método de preparación es importante para la actividad y selectividad puesto que el catalizador reducido por borohidruro de sodio es más activo que el sólido preparado por el método sol-gel o por humedad incipiente. La etapa de reducción con borohidruro de sodio mejora el porcentaje de reducción las especies de cobalto y de estaño. Los análisis de XPS que realizaron confirmaron que hay especies Co⁰ en la superficie de Co-Sn-B/Al₂O₃ y no se modifica el contenido superficial de cobalto. Sin embargo, la relación Sn/Co superficial disminuye después de la reducción con borohidruro de sodio lo que conduce a un aumento de la actividad. Después de la etapa de reducción con borohidruro de sodio, observaron dos picos de óxidos de estaño, siendo uno de ellos el que da origen a la reacción de transesterificación [66].

Poiulloux [33] reportaron que la naturaleza del soporte influye en la actividad y la selectividad de la reacción. En sílice, las interacciones cobalto-soporte son menos importantes que en alúmina, conducen a un aumento del contenido Co⁰ pero la actividad hidrogenante es baja, debido a un gran enriquecimiento superficial del estaño. Ellos determinaron que dependiendo de la cantidad relativa de Co⁰, SnO_x, SnO_y, determinados por XPS, el éster metílico se transforma en éster saturado (Co⁰), al alcohol insaturado (Co⁰-(SnO_x)₂) o a ésteres pesados (Co⁰ - (SnO_x)₂ + SnO_y) [33]. Además, demostró que los catalizadores Ru-Sn/Al₂O₃ y Co-Sn/Al₂O₃ son bastante comparables, dando la misma selectividad a alcohol oleico, siendo más activa la

primera serie de catalizadores [63]. La hidrogenación de oleato de metilo depende de la naturaleza del sitio activo en la superficie del catalizador, la formación de alcoholes insaturados es favorecida cuando un átomo de metal está en interacción con dos los átomos de las especies de estaño [67] .

Se puede concluir que últimamente se ha generado un gran interés en el desarrollo de catalizadores alternativos que sean más activos para la hidrogenación selectiva de ácidos grasos y ésteres insaturados, con énfasis en la preservación del doble enlace C=C del ácido/éster original, para producir alcoholes grasos insaturados.

9. Soportes

Si bien la actividad catalítica se debe a los componentes activos del catalizador (por ejemplo metales del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos o centros ácidos), normalmente la fase activa está depositada sobre un soporte que puede modificar la actividad de las especies activas.

En general, los catalizadores comerciales heterogéneos poseen dos fases, una que es el material de soporte y otra que está compuesta por la fase activa. El soporte proporciona una estructura porosa con una distribución de tamaños de poros que permite a la entrada de los reactivos a los sitios activos y la de salida de los productos de la reacción. Los grandes poros macroscópicos, o huecos, son necesarios para facilitar el tránsito de las moléculas de líquidos o gases, o en términos más técnicos, para evitar limitaciones difusionales que podrían ser perjudiciales para la actividad y selectividad. Los materiales con alta meso y micro-porosidad y, a su vez, alta área superficial, también juegan un papel importante. Por lo general, ayudan a aumentar la dispersión de la fase activa que hace más difícil su sinterización.

La dispersión no es sólo debida a la presencia de meso y micro poros, sino también a agentes químicos y/o las interacciones electrónicas entre el soporte y la fase activa. A veces, esta interacción química puede ser un serio inconveniente dado que reacciones sólido-sólido pueden tener lugar entre el soporte y la fase activa y eventualmente destruir la especificidad del catalizador. No obstante, la dispersión es

importante debido a que aumenta la actividad del catalizador, aumentando el número de sitios activos accesibles sin aumentar la cantidad de las especies activas costosas (metales preciosos o productos químicos complejos). La estabilización física de la fase activa por el soporte incluso puede ir más allá de un simple efecto de dispersión, en algunos casos, una fase o estructura cristalina activa o selectiva puede ser favorecida y expuesta a los reactivos, debido a su interacción con el soporte.

Otra propiedad importante del soporte es su resistencia mecánica. En los grandes reactores industriales, el colapso de la estructura (lecho de catalizador) bajo su propio peso, obviamente, debe evitarse ya que se traducirá en una caída de presión severa que no se corrige fácilmente. La resistencia mecánica también se requiere cuando el sistema catalítico se somete a vibraciones (sistemas de escape de automóviles, por ejemplo) o un gas a muy alta velocidad o caudal de líquido (reformado de gas natural, la generación de energía a través de combustión de gas natural en procesos catalíticos).

Generalmente, la resistencia mecánica se ve reforzada por un diseño específico de la forma macroscópica del catalizador, es decir, gránulos, extrudados, esferas, monolitos, etc. La reducción de atrición mediante la mejora de las propiedades mecánicas del catalizador (soporte), sin embargo, sigue siendo el mejor remedio a este problema. Las propiedades del soporte unido a su resistencia térmica y su conductividad térmica fueron objeto de sólo pocas investigaciones en el pasado. La investigación sobre la estabilidad térmica de los soportes del catalizador llegó a ser significativo cuando se introdujeron los catalizadores de caños de escape de automóviles y, más recientemente, debido al desarrollo de la combustión catalítica asistida para minimizar la producción de NO_x (estas reacciones se ejecutan a temperaturas generalmente mayores que el límite de la estabilidad de alúmina convencional o sílice).

Finalmente, el propio soporte puede afectar a las propiedades catalíticas mediante la adición de funcionalidades químicas debido a sus propiedades ácidas, básicas o de donar electrones. En todos los casos, si se considera su desarrollo y uso

comercial, el soporte debe ser fácil de preparar, a partir elementos abundantes y baratos. Los soportes de las especies catalíticamente activas deben poseer las siguientes cualidades:

- Ser inerte y barato
- Poseer elevada área superficial
- Permitir buena accesibilidad al centro catalítico por los reactantes deseados, es decir poros de gran tamaño
- Ser recuperable cuantitativamente del medio de reacción
- Ser medioambientalmente adecuados

Los soportes que se utilizaron fueron sílice, alúmina y titania.

9.1. Generalidades de la alúmina

9.1.1. Fases y tipos de alúminas

Las fases usadas en aplicaciones catalíticas son elegidas principalmente entre diferentes fases cristalinas de óxidos de aluminio. Las propiedades de estas fases dependen de las propiedades químicas y físicas del precursor hidróxido y los subsiguientes tratamientos térmicos, que conducen a transiciones de fases cristalinas y pérdidas de grupos OH^- y H^+ , que pueden ser parciales o totales.

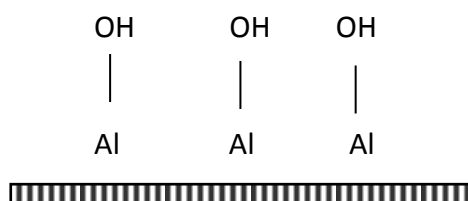
9.1.2. Fases de alúminas usadas en catálisis

En catálisis, en general, se utilizan alúminas de transición dentro de la clasificación de γ , α alúmina.

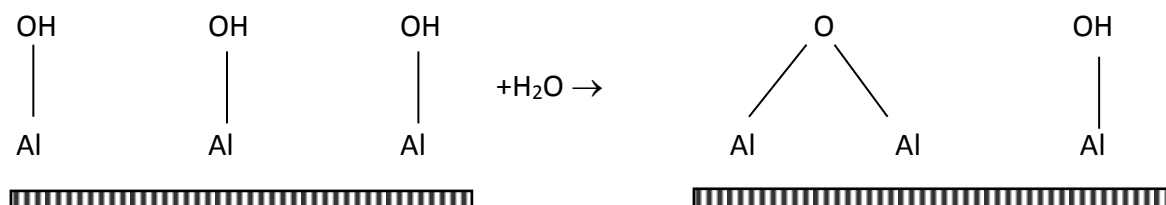
Las alúminas son materiales sensibles a tratamientos térmicos; las transiciones a las diferentes fases dependen del tiempo, atmósfera, propiedades del precursor y además de la temperatura. Esto puede ser un inconveniente cuando se quiere llevar una preparación de laboratorio a escala industrial, por otro lado puede ser ventajoso, ya que pueden variarse ampliamente las propiedades de la alúmina para lograr una óptima performance para el catalizador [68].

9.1.3. Estructura de la alúmina

Cuando el óxido de aluminio recién preparado precipita como sólido hidratado a temperatura ambiente, su superficie está cubierta por grupos OH que actúan como ácidos de Brønsted débiles [69]. El siguiente esquema representa un corte transversal de la superficie de la alúmina hidroxilada; el área rayada simboliza los átomos que se encuentran por debajo de la capa superficial.



Cuando el óxido de aluminio hidratado se calienta a temperaturas superiores a 150 °C, en la superficie se llevan a cabo reacciones de deshidratación:



Esto deja algunos átomos superficiales de aluminio con un déficit parcial de carga electrónica, que se comportan como ácidos de Lewis. También aparecen en la superficie átomos de oxígeno con un exceso parcial de carga electrónica (bases de Lewis) que actúan en forma simultánea y coexisten con los sitios ácidos de Lewis; sin embargo los sitios ácidos de Lewis son los más importantes desde el punto de vista catalítico ya que a ellos se unen las partículas del metal soportado [70].

9.2. Generalidades de la titania

El óxido de titanio es un material de gran interés por su blancura y opacidad, tiene aplicaciones como pigmento en pinturas, en plásticos, en papel y en alimentos. El óxido de titanio presenta tres diferentes estructuras cristalinas las cuales son la anatasa, el rutilo y la brookita. Si se parte de un xerogel de titanio, aplicando un pretratamiento de calor, este se transforma en óxido de titanio amorfo entre 45 y 82°C. La fase anatasa se forma alrededor de 383-396 °C, y finalmente la fase rutilo se forma a partir de los 576 °C.

El TiO_2 se usa como catalizador o soporte en la fase anatasa. En esta fase el TiO_2 tiene aplicaciones en la oxidación selectiva de hidrocarburos, descomposición del isopropanol, amoxidación de hidrocarburos aromáticos y reducción catalítica selectiva de óxido nítrico [71].

A pesar de sus buenas propiedades de soporte, el TiO_2 tiene una baja área superficial, en comparación con el óxido de aluminio, y una baja resistencia mecánica, por lo que su uso en escala industrial es limitada si no se mejoran las características texturales, sin tener que modificar sus propiedades catalíticas [72].

9.3. Generalidades de la sílice

Aunque el término sílice corresponde a la sustancia de fórmula estequiométrica SiO_2 , el término también incluye especies hidratadas de fórmula $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Esto implica que el agua se encuentra químicamente unida en cantidad no estequiométrica.

Las especies de sílice sólidas pueden clasificarse según los siguientes criterios: cristalinidad, dispersión, composición superficial y porosidad. De acuerdo al criterio de cristalinidad pueden clasificarse en cristalinas y no cristalinas. Son conocidas las estructuras cristalinas de sílice naturales, como la del cuarzo, tridymite, stishovite y coesite. Las sílices amorfas son encontradas en el opal y en tierras diatomeas que no poseen estructura cristalina y poseen mayor grado de hidratación que las cristalinas. Según el criterio de dispersión, la sílice puede clasificarse como soluble, coloidal, hidrogel, xerogel, aerogel y sílice precipitada. Por su composición superficial pueden

clasificarse según los grupos organofuncionales unidos a su superficie, mientras que aplicando el criterio de porosidad implica conocer el tamaño y distribución de sus poros, los cuales varían en un amplio rango (1-104 nm). Su porosidad hace que las sílicas poseen alta superficie específica y por lo tanto útil para ser usada como soporte en catálisis.

10. Bibliografía

- [1]. W. Rupilius, S. Ahmad, Palm Oil Developments 44 (2006) 15.
- [2]. D. E. Haupt, G. Drinkard, H.F. Pierce, J. Am. Oil Chem. Soc. 61 (1984) 276.
- [3]. <http://biodiesel.com.ar/>
- [4]. J.A. Monick, J. Am. Oil Chem. Soc. 56, (1979), 853.
- [5]. H.J. Richter, J. Knaut, J. Am. Oil Chem. Soc. 61 (1984), 160.
- [6]. J. Knaut, H.J. Richtler, J. Am. Oil Chem. Soc. 62 (1985), 317.
- [7]. H.D. Komp, M. P. Kubersky, Fettalkohole, 2nd ed., Henkel, Düsseldorf (1982), p.51.
- [8]. U. Ploog, Seifen, Oele, Fette, Wachse 109 (1983) 225.
- [9]. R.R. Egan, G.W. Earl, J. Ackermann, J. Am. Oil Chem. Soc. 61 (1984) 324.
- [10]. K.F. Noweck, 4th Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry, Karlsruhe, Germany, (2011) 20.
- [11]. U. R. Kreutzer, J. Am. Oil Chem. 61 (1984), 2.
- [12]. W. Rittmeister, US Patent 3,193,586 (1965).
- [13]. H. Rutzen, W. Rittmeister, US Patent 3,729,520 (1973).
- [14]. G. Demmering, H. Schütt, H. Rutzen, DE-AS Patent 2,513,377 (1975).
- [15]. J. Cieslar, W. Bulanda, Przem, Chem. 63 (1984) 375.
- [16]. H. Bertsch, H. Reinheckel, K. Haage, Fette, Seifen, Anstrichm. 66 (1964) 763.
- [17]. H. Bertsch, H. Reinheckel, K. Haage, Fette, Seife, Anstrichm. 71 (1969) 357.
- [18]. H. Bertsch, K. Haage, H. Reinheckel, Fette, Seifen, Anstrichm. 71 (1969) 851.
- [19]. K. Lindner: Tenside, Textilhilfsmittel, Waschrohstoffe, vol. I, 2nd ed., Wissenschaftl. Verlags GmbH, Stuttgart (1964), 144.
- [20]. J.W.E. Coenen, Fette, Seifen, Anstrichm. 77 (1975) 431.
- [21]. G. Qualeatti, D. Germanas, US Patent 4,340,546 (1982).

- [22]. G. Qualeatti, D. Germanas, US Patent 4,446,073 (1984).
- [23]. K. Kokubo, K. Tsukada, Y. Miyabata, Y. Kazama, JP Patent 58,210,035 (1983).
- [24]. K. Tsukada, Y. Miyabata, JP Patent 5,995,227 (1984).
- [25]. K. Tsukada, Y. Miyabata, K. Fukuoka, JP Patent 59,106,431 (1984).
- [26]. T. Tagawa, N. Chikamatsu, S. Goto, Appl. Catal. 61 (1990) 209.
- [27]. Fatty Alcohols Technology“. Lurgi Life Science Technologies. Technical Brochure.
- [28]. P. Claus, M. Lucas, B. Luecke, Appl. Catal. A 79 (1991) 1.
- [29]. T. Fleckenstein, J. Pohl, F.J. Carduck, US Patent 5,124,491 (1992).
- [30]. T. Voeste, H. Buchold, J. Am. Oil Chem. Soc. 61 (1984) 350.
- [31]. J. D. Richter, All about fatty alcohols, Copyright © 2000 by CONDEA
- [32]. J. Pohl, F. Carduck, G. Goebel, US Patent 4,855,273.
- [33]. Y. Pouilloux, F. Austin, J. Barrault Catal.Today 63, (2000) 87.
- [34]. P. Kluson, L. Cerveny, Appl. Catal. A 128 (1995) 13.
- [35]. P. Kluson, L. Cerveny, Chem. Listy 91 (1997) 100.
- [36]. P.N. Rylander, Hydrogenation Methods, Academic Press, New York, (1985)
- [37]. J.P. Candy, B. Didillon, E.L. Smith, T.B. Shay and J.M. Basset, J.Mol. Catal. 86 (1994) 343.
- [38]. Eur. Pat. 095408 (1983) to IFP.
- [39]. Eur. Pat. 172091 (1985) to IFP.
- [40]. Eur. Pat. 282409 (1998) to IFP.
- [41]. H. Adkins, K. Folkers, J. Am. Chem. Soc. 53 (1931) 1095.
- [42]. H. Buchold, Chem. Eng. 90 (1983) 42.
- [43]. R.D. Rieke, D.S. Thakur, B.D. Roberts, G.T. White, J. Am. Oil Chem. Soc. 74 (1997) 341.
- [44]. U.R. Kreutzer, J. Am. Oil Chem. Soc. 61 (1984) 343.
- [45]. T. Turek, D.L. Trimm, N.W. Cant, Catal. Rev.-Sci. Eng. 36 (1994) 645.
- [46]. F.T. van de Scheur, L.H. Staal, Appl. Catal. 108 (1994) 63.
- [47]. D.S. Brands, E.K. Poels, T.A. Krieger, O.V. Makarova, C. Weber, S. Veer, A. Blied, Catal. Lett. 36 (1996) 175.
- [48]. T. Fleckenstein, J. Pohl, F.J. Carduck, US Patent 5,043,485 (1991).
- [49]. W. Nierhaus, DE Patent 40 28 295 (1992).

- [50]. P.S. Williams, EP Patent 0 210 795 (1987).
- [51]. A.Y. Stakheev, L.M. Kustov, Appl. Catal. A 188 (1999) 3.
- [52]. P. Gallezot, D. Richard, Catal. Rev. Sci. Eng. 40 (1998) 81.
- [53]. R. Burch, J. Catal. 71 (1981) 348.
- [54]. T. Miyake, T. Makino, S. Taniguchi, H. Watanuki, T. Niki, S. Shimizu, Y. Kojima, M. Sano, Appl. Catal. A 364 (2009) 108.
- [55]. D. A. Echeverri, J.M. Marín, G. M. Restrepo, L. A. Rios, Appl. Catal. A 366 (2009) 342.
- [56]. S. Taniguchi, T. Makino, H. Watanuki, Y. Kojima, M. Sano, T. Miyake, Appl. Catal. A 397 (2011) 171.
- [57]. L. Sordelli, R. Psaro, G. Vlaic, A. Cepparo, S. Recchia, C. Dossi, A. Fusi, R. Zaroni, J. Catal. 182 (1999) 186.
- [58]. O.A. Ferretti, J.P. Bournonville, G. Mabilon, G. Martino, J.P. Candy, J.-M. Basset, J. Mol. Catal. 67 (1991) 283.
- [59]. A. Piccirilli, Y. Pouilloux, S. Pronier, J. Barrault, Bull. Soc. Chim. Fr. 132 (1995) 1109.
- [60]. V.M. Deshpande, K. Ramnarayan, C.S. Narasimhan, J. Catal. 121 (1990) 174.
- [61]. K.-Y. Cheah, T.S. Tang, F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, Y.M. Choo, J. Am. Oil Chem. Soc. 69 (1992) 410.
- [62]. C.M.M. Costa, E. Jordão, M.J. Mendes, O.A.A. Santos, F. Bozon-Verduraz, React. Kinet. Catal. Lett. 66 (1999) 155.
- [63]. Y. Pouilloux, A. Piccirilli, J. Barrault, J. Mol. Catal., A: Chemical 108 (1996) 161.
- [64]. Y. Nitta, Y. Hiramatsu, T. Imanaka, J. Catal. 126 (1990) 235.
- [65]. V. Ponec, Appl. Catal. A: General 149 (1997) 27.
- [66]. Y. Pouilloux, F. Autina, A. Piccirilli, C. Guimonb, J. Barrault, Appl. Catal. A General 169 (1998) 65.
- [67]. K. De Oliveira, Y. Pouilloux, J. Barrault, J. Catal. 204 (2001), 230.
- [68]. J. M. Parera, N.S. Fígoli, G.J. Antos, A.M. Aitani, J.M. Parera (Ed.). Catalytic Naptha Reforming: Science and Tecnology. New York: Marcel Dekker Inc (1995). Cap 3.
- [69]. D. M. Little, Catalytic Reforming. Pennewell Publishing Co., Oklahoma (1985).
- [70]. Inorganic chemistry, 2^{da} Ed., A. Shriver Patkins. Langford (1994).

[71]. H.Chang, P. Jane, J. Raman Spectrosc. 27 (1998), 97.

[72]. G. Lozano, Tesis de licenciatura. Univ. Autónoma del Estado de Hidalgo, (2006).

Capítulo 2

Objetivos

1. Objetivos generales

- Estudiar los parámetros de síntesis de catalizadores basados en metales del Grupo VIII soportados para su uso en procesos mejorados de síntesis de alcoholes grasos (alcohol oleico) a partir de los ácidos o metil ésteres originales. Por proceso mejorado se entiende aquel que opera en condiciones de presión y temperatura de reacción menores a los del proceso tradicional (catalizadores de cromito de Zn o Cu, 250 °C, 200 atm) ó con selectividad y conversión mayores.

1.1. Objetivos específicos

- Determinar la relación metal activo/promotor metálico es la más adecuada para la para hidrogenación selectiva de éster y de ácido oleico a alcohol oleico. Los catalizadores a preparar serán del tipo Ru-X-B/Al₂O₃ y Ru-X-B/TiO₂ donde X=Sn, Ge (promotores). Se prepararán catalizadores con contenido fijo de Pt y Ru variándose la proporción de Sn y Ge.
- Determinar cuáles son los parámetros de preparación que permiten la consecución del mejor catalizador en términos de actividad y selectividad.
- Determinar para la reacción de hidrogenación de oleato de metilo y de ácido oleico a alcohol oleico la influencia de las condiciones reacción (agitación, presión, temperatura, masa de catalizador/volumen de ácido oleico y oleato de metilo, solvente).
- Determinar las reacciones involucradas y su peso relativo en el mecanismo de

reacción global. Obtención de las constantes cinéticas de las reacciones

- Analizar el efecto de posibles contaminantes (cloro) en la actividad de los catalizadores.

- Estudiar distintas interacciones entre metal, promotores y soporte y su influencia sobre la actividad y selectividad.

Capítulo 3

Experimental

1. Catalizadores

Además de las propiedades fundamentales que surgen de la definición de un catalizador (actividad, selectividad y estabilidad) las aplicaciones industriales requieren que un catalizador pueda ser regenerado, que sea reproducible, que sea mecánica y térmicamente estable, económico y que posea las características morfológicas adecuadas [1]. A continuación se detallan las propiedades requeridas de los catalizadores.

1.1. Actividad

Es la capacidad del catalizador de modificar la velocidad de una reacción para determinadas condiciones de presión, temperatura, etc. La actividad suele medirse en por la velocidad de reacción. Una alta actividad se reflejará en una alta productividad.

En catálisis tanto en sistemas sólido-gas o sólido-líquido es necesaria la adsorción del o de los reactivos para que exista actividad. Al menos uno de ellos debe permanecer de alguna manera unido a la superficie del catalizador por un período de tiempo, de manera de posibilitar que ocurra la reacción deseada.

1.2. Selectividad

Es la propiedad del catalizador de favorecer una de las reacciones termodinámicamente posibles a partir de un dado reactivo. Una alta selectividad genera altas producción del producto deseado, mientras que suprime las reacciones indeseables reduciendo los costos de purificación.

1.3. Estabilidad

Los catalizadores mantienen su actividad por periodos de tiempo más o menos prolongados de acuerdo a su estabilidad. La actividad puede disminuir por la presencia de venenos o bien por alteraciones de la estructura física o química. Un catalizador con buena estabilidad cambiará su actividad lentamente en el transcurso de la reacción. Algunas de las razones que conducen a la pérdida progresiva de actividad, selectividad o resistencia mecánica son las siguientes:

- Formación de coque.
- Agentes volátiles como el cloro, que pueden perderse durante la reacción.
- Reactivos, productos o venenos pueden atacar los sitios activos o el soporte.
- Los cristales de un metal depositado pueden aumentar de tamaño o reagruparse (sinterización metálica).
- Un cambio en la estructura cristalina del soporte puede causar pérdida de resistencia mecánica.

1.4. Morfología

Las características externas de un catalizador (por ejemplo forma y tamaño del grano) deben ser adecuadas al proceso correspondiente.

1.5. Regenerabilidad

Teóricamente un catalizador no debería modificarse durante la reacción, es decir poseer las mismas propiedades antes y después de ser utilizado en un proceso catalítico. No obstante, todos los catalizadores envejecen y cuando sus actividad o selectividad se vuelven insuficientes, se deben regenerar a través de un tratamiento que permita recuperar totalmente o parte las propiedades catalíticas originales.

1.6. Costo

Aún cuando un catalizador posee todas las propiedades y características antes mencionadas, debe cumplir un último requisito: no debe tener un costo mayor al de los catalizadores con los que compite, o por lo menos su costo no debe ocasionar una carga demasiado pesada en la economía del proceso en que se usará.

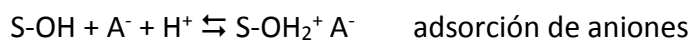
2. Soportes

Los sólidos usados más comúnmente para soportar partículas metálicas son óxidos inorgánicos. Para fijar el compuesto metálico a la superficie del soporte se utilizan procesos de intercambio iónico (catiónicos y aniónicos) con protones o grupos hidroxilos superficiales. Además, pueden ocurrir reacciones de intercambio de ligandos entre los hidroxilos superficiales y los unidos al ión metálico, resultando en una interacción uniforme fuerte precursor-soporte. En principio, las interacciones son controladas por:

- El tipo de soporte y el estado de su superficie: número de grupos funcionales, tipo y grado de su acidez y/o basicidad.
- La solución de impregnación: pH, solvente, concentración del compuesto metálico y la presencia de iones que compiten.

Las partículas de óxidos sumergidas en una solución se polarizan. Dependiendo del medio, la superficie de estas partículas llevan una carga positiva o negativa y de este modo interactúa con aniones o cationes. Se ha señalado que un parámetro útil para describir el comportamiento en el intercambio iónico de un óxido es su pH de carga neta cero (ZPC). Entre los soportes más comunes, las zeolitas, sílice-alúminas y sílices adsorben cationes; las alúminas, zirconias y óxidos de titanio son anfóteros (en solución ácida adsorben aniones y cationes en soluciones alcalinas); el cloruro de magnesio adsorbe aniones.

El equilibrio de adsorción puede representarse por las siguientes reacciones:



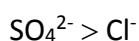
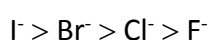
Donde S representa el soporte

Para un dado soporte, el equilibrio y fuerza de interacción de ambos procesos son determinados por el pH de la solución de impregnación (con el aumento del pH se incrementa la captación de cationes y la de aniones decrece) y de la afinidad del grupo funcional hacia el ión particular.

Para intercambio catiónico esta afinidad es función de la carga y radio del catión y por esta razón presenta el siguiente ordenamiento:



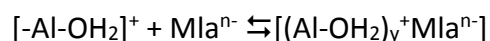
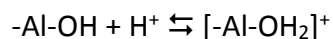
La afinidad para aniones se incrementa con la polarizabilidad del anión y la carga iónica; por ejemplo para los haluros.



Las predicciones de los parámetros iónicos (cantidades adsorbidas, fuerza de la adsorción) son complicadas para los iones complejos usados como precursores ó si estos complejos se forman en la solución de impregnación. En este caso, además de los parámetros ligados al pH y la afinidad iónica, el equilibrio depende del agente acomplejante y de la estabilidad del ión complejo.

A pesar que cada proceso de adsorción debe ser considerado separadamente, ha sido demostrada la aplicación de las reglas generales en adsorción (bosquejadas anteriormente) en un estudio de la adsorción de complejos de oxalatos y cianuros de

metales de transición con diferentes cargas en la superficie de γ alúmina. En ausencia de reacciones de desplazamiento de los ligandos, los resultados han sido interpretados como un mecanismo de adsorción que involucra la coadsorción simultánea de protones y aniones del tipo:



Donde Mla^{n-} representa complejos de metales de transición.

En ausencia de reacciones químicas, las cantidades de aniones adsorbidos pueden controlarse fácilmente con la cantidad de ácido presente en la solución de impregnación y la fuerza de adsorción con la carga iónica. No todos los procesos de intercambio iónico siguen este esquema simple, si no que involucran una serie de reacciones consecutivas.

Los soportes utilizados en esta tesis son γ -alúmina, sílice y titania. La γ -alúmina es usualmente obtenida por la calcinación en aire de la boehmita. La boehmita, es generalmente descrita como un monohidrato de aluminio [2]. La sílice es comercial, y la titania es sintetizada en el laboratorio a partir de TiCl_4 (tetracloruro de Ti) y tratada de manera tal de obtener la fase anastasa.

2.1. Alúmina

Para la preparación de los catalizadores uno de los soportes que se usó es γ - Al_2O_3 (Cyanamid Ketjen CK-300, volumen de poro = $0.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $\text{Sg} = 180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 35-80 mesh) calcinada 4 h a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ en aire ($10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) a fin de eliminar posibles contaminantes orgánicos. Las principales impurezas de esta la alúmina son Na (5 ppm), Fe (150 ppm), y S (50 ppm).

2.2. Sílice

Para los catalizadores soportados con Sílice se utilizó sílice comercial SiO_2 (Hi-Sil 210), es altamente pura, amorfa, porosa, volumen de poro = $2.4 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, de área superficial $150 \text{ m}^2/\text{g}$, diámetro de partícula 19 nm , ZPH = 7 y densidad 240 g/l . Se obtiene a partir de la hidrólisis a la llama de oxígeno e hidrógeno del compuesto SiCl_4 .

En la superficie de la SiO_2 se forman grupos silanol [-Si-OH] los cuales son débilmente ácidos y nunca se comportan como ácidos de Lewis. La SiO_2 pura es relativamente inerte como catalizador y posee una actividad muy débil hacia la deshidratación de alcoholes.

El intercambio catiónico se lleva a cabo a valores de pH mayor que 5,22. La concentración superficial de grupos silanol que posee depende del pH de la solución de la que se forma la sílice. A medida que aumenta el pH se produce una disminución de los grupos silanol.

2.3. Titania

Hoy en día existe un gran interés por estudiar las características fisicoquímicas de materiales semiconductores para su aplicación en el área de catálisis heterogénea. En dicha área el óxido de Titania (TiO_2) es ampliamente estudiado y utilizado por sus propiedades eléctricas y ópticas, buena estabilidad química, resistencia a la foto corrosión y gran poder oxidante.

El óxido de titanio presenta tres polimorfos: la anatasa, el rutilo y la brookita. Las tres formas se encuentran en la naturaleza como minerales, pero también se pueden sintetizar. Tanto la fase anatasa como brookita son metaestables y se pueden transformar exotérmicamente e irreversiblemente a la fase rutilo a altas temperaturas. La fase más utilizada en catálisis heterogénea es la anatasa, por lo tanto es necesario controlar la transición de fases. La fase de transición de anatasa a rutilo ha sido muy estudiada. El rango de temperatura donde se da la fase de transición es entre 350°C y 1175°C [3].

Los cristales de anatasa se pueden sintetizar en el laboratorio por métodos químicos como por ejemplo la hidrólisis controlada de tetracloruro de titanio (TiCl_4) o alcóxidos de titanio.

2.3.1. Síntesis de TiO_2

En este trabajo se utilizó TiO_2 sintetizada en laboratorio a partir de tetracloruro de titanio (Merck, 99%, líquido color amarillo) sin previa purificación. El exceso de droga que no se utiliza debe ser guardado en un desecador debido a la alta reactividad que posee con la humedad de la atmósfera. Dado que la disolución en agua de TiCl_4 es explosiva, exotérmica y genera ácido ortotitanio [$\text{Ti}(\text{OH})_4$] su disolución debe hacerse en agua destilada en baño de hielo y muy lentamente, agregando la cantidad necesaria para obtener una solución de concentración 2M de ortotitanio.

Luego la solución se acidificó a $\text{pH}=2$ con gotas de HCl concentrado para promover la hidrólisis. Esta solución acuosa se llevó a baño María a temperatura controlada de $30\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h, a continuación la solución se trató con NH_4OH al 2,5 M hasta alcanzar un pH igual a 10. Las condiciones de reacción se mantuvieron durante 1h. La titanio precipitada ($\text{TiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) fue separada de la solución mediante filtración, y posterior lavado con agua destilada para remover los iones cloruros.

El óxido hidratado se seca a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante la noche. Por último, se calcinó en dos etapas, primeramente se llevó a $300\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ y se mantuvo durante 2 hs con pasaje de $60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ de aire. Luego se aumentó la temperatura a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (con la misma rampa de calentamiento) y se mantuvo durante 2 h, en esta etapa además se aumentó el caudal de aire a $120\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. La temperatura de calcinación fue elegida para obtener una TiO_2 con estructura cristalina denominada anatasa.

En la Figura 1 se muestran los resultados de los análisis de difracción de rayos X realizados a la titanio tratada a distintas temperaturas de calcinación. Las muestras

calcinadas a 300°C y 500°C corresponden al óxido de titania sintetizada en laboratorio, mientras que la muestra calcinada a 600°C corresponde a óxido de titania comercial obtenida de bibliografía [4].

Se puede observar en la muestra calcinada a 300 °C un pico de difracción débil a $\theta=25^\circ$ asociada a la fase anatasa y un pico de mayor intensidad a 30° correspondiente a la fase brookita. En la muestra calcinada a 500°C aparece un pico de difracción correspondiente a la fase rutilo a 27° mientras que no se observan picos debido a la fase brookita. El espectro de la muestra calcinada a 600 °C corresponde a una muestra comercial donde se puede observar que coexisten todas las fases conocidas de la titania (rutilo, anatasa y brookita). De acuerdo a los resultados de difracción de rayos X la muestra calcinada a 500 °C presentó la mayor cantidad de fase anatasa.

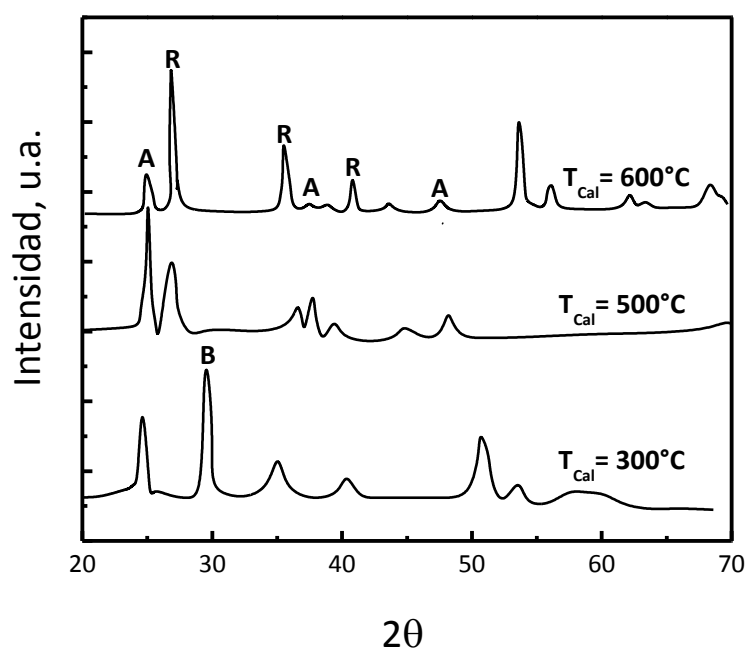


Figura 1. Perfiles de difracción de titania calcinada a diferentes temperaturas, donde A: Anatasa, B: Brookita, R: Rutilo

3. Preparación de los catalizadores

La preparación de los catalizadores es una etapa sumamente importante para conseguir las propiedades señaladas en el punto anterior, dado que pequeñas

variaciones de las condiciones de preparación inciden profundamente sobre las características catalíticas.

Los procesos involucrados en la preparación de los catalizadores de metal soportado involucran: la química inorgánica, la química de superficies y de coloides, la química coordinativa, etc. El objetivo principal de un buen método de preparación es la distribución de la fase activa (el metal) en la forma más eficiente (por ejemplo con alta dispersión del componente activo) sobre la superficie del soporte.

Aunque es posible depositar el metal directamente desde fase vapor en el soporte y este método ha sido utilizado para preparar catalizadores modelos en el laboratorio, especialmente para estudios de microscopía electrónica, los métodos más usados en la industria son procesos de múltiples etapas que consisten en:

- 1) Distribución del precursor metálico (por ejemplo, una sal del metal) sobre la superficie del soporte, ya sea por impregnación ó intercambio iónico, precipitación y co-precipitación o reacción de compuestos organometálicos con grupos funcionales en la superficie del soporte.
- 2) Secado y calcinación del catalizador.
- 3) Transformación del precursor en la fase metálica activa por reducción.

En algunos casos el objetivo de la preparación de catalizadores es producir materiales donde la fase metálica activa está uniformemente distribuida en toda la partícula del pellet. En otros casos, catalizadores con perfiles de concentración del metal no uniforme son preferidos, dado que para algunas reacciones pueden tener propiedades catalíticas superiores comparados con aquellos de distribución uniforme del metal. Aunque la fase activa puede redistribuirse durante la etapa de reducción, en general la distribución del metal es determinada por el perfil de concentración del precursor dentro del pellet del catalizador. La distribución no uniforme de los precursores de la fase activa se origina en la etapa de impregnación o en la redistribución durante la etapa de secado o en ambas etapas, dependiendo de la fuerza de adsorción del precursor en la superficie del soporte.

Cuando un soporte poroso se pone en contacto con la solución que contiene el precursor metálico, ésta se extiende rápidamente en el sistema de poros debido a las fuerzas capilares. El equilibrio entre la fase adsorbida y la fase soluto es determinado por la isoterma de adsorción y pueden considerarse dos casos límites:

Caso 1: Existe una fuerte interacción entre el precursor metálico y el soporte. La mayor parte de los compuestos se adsorben cerca de la boca del poro y se desarrolla un gran gradiente de concentración dentro del poro del pellet. Para obtener una distribución uniforme es necesario:

- i. Proveer suficiente compuesto para saturar cada uno de los sitios de adsorción.
- ii. Dejar al soporte por largo tiempo en contacto con la solución de impregnación.
- iii. Adicionar un agente a la solución de impregnación que compita por los mismos sitios de adsorción.

Debido a la fuerte interacción precursor-soporte, la redistribución durante la etapa de secado es improbable y la distribución final de la fase activa es principalmente determinada en la etapa de impregnación.

Caso 2: Hay una débil interacción entre el precursor metálico y el soporte. En este caso las cantidades del compuesto adsorbido comparados con las del compuesto en solución son pequeñas obteniéndose un perfil de concentración uniforme en todo el poro del pellet durante la etapa de impregnación. Dado que el compuesto es solo débilmente adsorbido o permanece en solución dentro del poro, la redistribución durante el secado depende del tipo de sistema de poros y de la velocidad del proceso de secado. Por ejemplo, para un pellet con poros uniformes la evaporación comienza en la superficie externa y la interfase gas-líquido se mueve hacia el interior; la concentración del precursor aumenta en el menisco y el compuesto se deposita en las paredes del poro. Pero si el proceso de secado es muy lento, el compuesto difunde al interior del pellet, dando como resultado su deposición en el centro del mismo [1].

3.1. Introducción del precursor metálico

Existen diversos métodos para realizar la impregnación del soporte con los precursores metálicos. Estos dependen si se producirá un catalizador mono, bi o multimetálico.

3.1.1. Catalizadores monometálicos

a) *Impregnación por humedad incipiente*: Se trabaja con una solución de alta concentración, cuyo volumen se corresponde con el volumen de poros del soporte, es decir el líquido será completamente adsorbido y todo el precursor quedará sobre el soporte luego de secar el material. En este método, según la carga a depositar, puede requerir una alta concentración de especies en la solución de impregnación que puede favorecer la formación de especies poliméricas que se depositan en la boca de los poros y restringa la difusión de especies al interior de los mismos. Esto limita en algunos casos la utilización de esta vía de preparación. Este tipo de problema se encuentra en la preparación de catalizadores W/ZrO₂ [5].

b) *Impregnación con exceso de solución*: En este método se emplea un volumen de líquido mayor que el volumen de poros, de manera que no queda adsorbido todo el precursor en el soporte. Este método puede conducir a una mejor distribución del precursor [6].

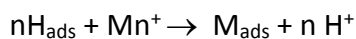
3.1.2. Catalizadores multimetálicos

Los métodos más comunes involucran la impregnación directa del soporte con una solución que contiene los precursores de metálicos y/o sus promotores en condiciones controladas de pH y temperatura. Otros métodos más sofisticados están basados en la impregnación de complejos organometálicos bimetálicos [7, 8], la adsorción de complejos iónicos bimetálicos en los poros internos del catalizador [9] y métodos electroquímicos que controlan el potencial de la deposición durante la preparación [10, 11]. Un tipo especial de método de preparación es la oxidación-reducción [12]. Particularmente el método de reacción superficial, algunas veces llamado método de reducción catalítica, involucra la reacción redox entre hidrógeno adsorbido y precursor del segundo metal en solución [13, 14]. A continuación se

detallan brevemente los distintos métodos utilizados en la preparación de catalizadores multimetálicos.

3.1.2.1. Método de la recarga.

Esta técnica es muy utilizada en el laboratorio para favorecer el depósito del segundo metal sobre el primer metal pre-reducido [13-15]. El catalizador monometálico se modifica por reacciones superficiales entre el hidrógeno quimisorbido sobre el primer metal depositado y el catión del segundo metal en solución según el siguiente esquema:



Donde:

H_{ads} : hidrógeno adsorbido sobre la superficie del metal.

Mn^+ : catión del segundo metal en solución.

M_{ads} : Segundo metal adsorbido.

La deposición del segundo metal está limitada a la cantidad de hidrógeno adsorbido en el primer metal depositado (es decir, de su dispersión) y por el estado de oxidación del segundo metal a depositar.

3.1.2.2. Método de reducción catalítica

Este método de depósito del segundo metal tiene el mismo principio que el método de la recarga. Esta técnica permite el depósito de cantidades superiores del segundo metal dado que no está limitada por la cantidad de hidrógeno adsorbido inicialmente sobre el primer metal depositado. Esto se debe a que la deposición del segundo metal se hace en atmósfera de H_2 y los hidrógenos consumidos durante la reducción del segundo metal son restituidos por el hidrógeno que se administra continuamente durante la etapa de deposición del segundo metal.

3.1.2.3. Métodos de impregnación de complejos organometálicos bimetálicos

La metodología de adición de un segundo metal tiene significativa importancia en el desempeño del catalizador debido a que afecta la dispersión y el grado de

interacción entre los metales. Por esta razón, muchos investigadores han elegido una técnica de agregado del segundo metal cuya impregnación es controlada por la reacción de un compuesto organometálico con la superficie metálica del primer metal depositado: la química de reacción superficial de organometales en la superficie [16-20]. Esta técnica permite la modificación de catalizadores metálicos para obtener sistemas bimetálicos de manera controlada, con propiedades específicas en las reacciones tales como la deshidrogenación de parafinas, obtención de gas de síntesis a partir de metano e hidrogenación del grupo carbonilo [21-25]. Por ejemplo, en la hidrogenación de crotonaldehído, la mayor selectividad a alcohol crotilico se obtiene con catalizadores preparados por esta técnica en comparación con los resultados de catalizadores preparados por los métodos clásicos de impregnación. Esto evidencia cómo es posible mejorar la eficiencia del sistema catalítico controlando su preparación [26, 27]

3.1.2.4. Método de coimpregnación

La técnica de coimpregnación ofrece la ventaja de un número reducido de pasos en comparación con las técnicas de impregnación sucesivas. Las sales precursoras de los catalizadores bi y multimetálicos son coimpregnadas sobre el soporte, al cual puede agregarse algún anión (por ejemplo, cloruros) como competidor de los metales a fin de producir una deposición más uniforme de los metales en el soporte.

3.1.2.5. Método de impregnaciones sucesivas

Básicamente, este método consiste en depositar primeramente un metal, activarlo por calcinación-reducción. Posteriormente se adiciona la solución precursora del segundo metal y luego de las etapas de secado se activa por calcinación-reducción. Se ha reportado que el orden impregnación de los precursores modifica la interacción entre los metales y la acidez del soporte, por lo tanto las propiedades catalíticas son modificadas [28-30].

4. Secado

Luego de la etapa de impregnación de las sales precursoras del metal se realiza el

secado del catalizador. Es un tratamiento térmico suave en el rango de temperaturas de 100 a 220 °C. Su objetivo es remover el solvente usado en la etapa de deposición del precursor.

Un secado lento se puede lograr en estufas de secado; un secado medianamente veloz en secadores de lecho fluidizado; y un secado rápido por un proceso de secado spray [31].

Se realiza para eliminar la solución acuosa que permanece en los poros, se sabe que esta operación puede causar movimientos substanciales de la solución y por lo tanto una redistribución significativa de los precursores aún disueltos en el soporte. Para catalizadores de reformado, en que el precursor es uniformemente impregnado en presencia de HCl, está completamente fijo por lo que su redistribución puede ser ignorada [32].

5. Calcinación

Una vez que se ha eliminado el solvente del catalizador, se debe realizar la calcinación que constituye un tratamiento a temperaturas medianamente elevadas con el objetivo de descomponer el precursor metálico [6, 7, 31].

La calcinación se lleva a cabo en atmósfera oxidante, y suceden las siguientes transformaciones:

- i. Descomposición del precursor y formación de especies oxidadas.
- ii. Reacción del óxido formado con el soporte.
- iii. Sinterización del precursor o de las especies oxidadas formadas.

La calcinación afecta parámetros tales como la reducibilidad del metal, la dispersión y la distribución del metal en el catalizador.

La calcinación afecta la reducibilidad sólo en el caso en que, debido a tratamientos a altas temperaturas, se formen soluciones sólidas muy estables entre el óxido metálico formado y el soporte. Una disminución en la facilidad de reducción

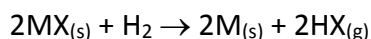
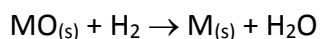
puede compensarse con un aumento en la temperatura de reducción y en muchos casos se busca un aumento de la interacción soporte-precursor para lograr una alta dispersión del metal en el catalizador final.

En general, la calcinación en aire produce una disminución en el contenido de cloro del soporte. Esta disminución se acentúa con la presencia de pequeñas cantidades de agua en el aire [33]. Bajo iguales condiciones, la retención de cloro depende del soporte empleado; así luego de la calcinación a 550 °C, la γ -alúmina con un área de 180 m²g⁻¹, que es la utilizada en esta tesis para la preparación de los catalizadores, pierde el 40% del cloro con la calcinación [33] y luego de la calcinación contiene 0.9% en peso de cloro.

En esta tesis los catalizadores donde la fase metálica fue reducida con NaBH₄ no fueron posteriormente calcinados ya que se perdía el efecto de reducción, es decir los precursores metálicos serían re-oxidados. Tampoco fueron calcinados previamente a la reducción con NaBH₄ debido a que el borohidruro de sodio no es capaz de reducir las especies metálicas desde el estado de oxidación que produce el proceso de calcinación.

6. Activación del catalizador

La última etapa en la preparación de los catalizadores es su activación que consiste en la transformación del precursor metálico o su óxido al estado metálico, es decir su reducción total [6, 7, 31]. Comúnmente se realiza la reducción con hidrógeno puro. El proceso de reducción de óxidos y haluros puede representarse por:



Las reacciones de reducción son topoquímicas, es decir se inician en distintos sitios en la superficie del sólido, seguidas de una propagación de la zona de reacción

desde dichos centros a través del sólido [1].

7. Precursores metálicos

Para manufacturar catalizadores por un proceso eficiente y reproducible, es esencial lograr el control sobre los parámetros vinculados a la carga, dispersión y localización del metal en el producto final; esto puede conseguirse para un dado soporte con una acertada elección del precursor y de las condiciones de impregnación.

7.1. Precursor del Rutenio

El cloruro de rutenio anhidro existe en dos formas: α - RuCl_3 negro, que es soluble en agua y alcohol y β - RuCl_3 marrón, que es soluble en alcohol [34]. El utilizado en este trabajo es α - RuCl_3 , Cloruro de Rutenio(III) (207,43 g/mol), Sigma-Aldrich, cuya presentación es en polvo color marrón oscuro a negro, la pureza del mismo es de 99,98%. Esta sal fue preparada en solución con agua destilada, la misma se valoró para su uso en las distintas preparaciones, conservada en frasco color caramelo para evitar posibles alteraciones.

La solución acuosa de cloruro de rutenio (III) es de color rojo oscuro y cambia a negro cuando se impregna sobre la alúmina. Bossi y col. [35] observaron que incrementando la acidez de la solución precursora no se observa cambio de color y cuando se lava la muestra después del secado la extractibilidad del Ru desde el catalizador se incrementa con la acidez de la solución. Esto parece indicar que la alúmina tiene una fuerte interacción con las sales de rutenio, provocando la precipitación de productos de hidrólisis, como oxiclорuros o hidróxidos, sobre la superficie externa de la partícula. Estos compuestos inhiben la futura difusión del rutenio dentro de los poros de la partícula con el siguiente incremento de la concentración del metal en la parte externa de la partícula; este fenómeno causa una gran inhomogeneidad en la distribución del metal.

7.2. Precursor del Estaño

El cloruro de estaño es un compuesto nocivo e irritante. Es soluble en agua, y se utiliza en la industria química como compuesto intermedio en la preparación de sales estañosas, como agente reductor en la industria farmacéutica, en la extracción y purificación de metales preciosos, en el tinte e impresión de textiles y en la industria del cristal para el plateado en la fabricación de espejos. En la presente tesis se usó cloruro estannoso ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 25 mg Sn cm^{-3}) marca Cicarelli. El mismo se presenta pequeños cristales de color blanco, como se dijo anteriormente es soluble en agua a temperatura ambiente, con lo cual las soluciones preparadas para la preparación de catalizadores se realizaron con agua desmineralizada.

7.3. Precursor de Germanio

El tetracloruro de germanio, de fórmula GeCl_4 , es un líquido incoloro usado como producto intermedio en la producción de metal germanio purificado. En los últimos años, el uso de GeCl_4 se ha incrementado sustancialmente debido a su empleo como reactivo para la producción de fibra óptica. En la presente tesis se usó GeCl_4 (2,12 Ge/ cm^3).

8. Técnicas de preparación de los catalizadores estudiados para la hidrogenación de Oleato de Metilo y Ácido Oleico

Los métodos que se utilizaron para la preparación de los catalizadores en esta tesis son:

- Impregnación por humedad incipiente (IW)
- impregnación con exceso de solución (CI)

Las soluciones que se utilizan para la preparación de catalizadores son:

- Tricloruro de Rutenio $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4 mg Ru ml^{-1})
- Cloruro de Estaño $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25 mg Sn ml^{-1})
- Tetracloruro de Germanio Cl_4Ge (2,12 mg Ge/ cm^3)
- Borohiruro de Sodio NaBH_4 (0.6M, 1.1 g en 50 ml)

La solución de SnCl_2 es inestable por lo tanto fue preparada instantes antes de su uso de acuerdo a la siguiente técnica: Se peso la cantidad de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de manera de obtener el porcentaje requerido de metal en el catalizador, luego se agregaron 3 ml de agua desmineralizada, esta solución se calentó a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos, posteriormente se agrego HCl concentrado (5 %M).

8.1. Impregnación por humedad incipiente (IW)

Los catalizadores se prepararon de acuerdo al método descrito por Shoenmaker-Stolk y col. [36]. Los soportes fueron humedecidos con una solución que contiene la cantidad exacta de metal en un volumen igual al volumen de poros del soporte. El catalizador impregnado con las soluciones de Ru, Sn o Ge, se deja en reposo por 12 hs.

Después de la etapa de impregnación del precursor metálico, los catalizadores fueron secados a temperatura ambiente durante toda la noche. Luego los sólidos fueron filtrados, lavados con agua destilada (hasta alcanzar un $\text{pH}=7$), y secados a $120\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno durante 4 h. Por último, el catalizador fue activado por reducción, la cual se realizó en un reactor tubular de cuarzo con entrada central para termocupla, el reactor se encuentra dentro de un horno eléctrico y la temperatura se controla y mide electrónicamente. Se realizó un calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta llegar a los $300\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de reducción) en flujo de hidrógeno durante 2 h, se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente con pasaje continuo de hidrógeno. Luego se eliminó el hidrogeno con nitrógeno y se deja el sólido tomar contacto con el aire atmosférico a temperatura ambiente.

8.2. Impregnación por exceso de solución (CI)

Los catalizadores se prepararon de acuerdo al método descrito por Narasimhan et al. [37]. Primeramente, el soporte es impregnado con una solución que contiene la sal precursora del metal (Ru, Sn o Ge), agregando un exceso de solución de modo que el soporte queda completamente sumergido en la misma. Luego, se dejó en reposo durante

12 h a fin de permitir una distribución homogénea del precursor en el interior del soporte. Los sólidos se filtraron, lavaron con agua, y se secaron a 120 °C en una corriente de nitrógeno por 4 h. Luego fueron reducidos con hidrógeno a 300 °C durante 2 h, se dejaron enfriar con pasaje continuo de hidrógeno hasta la temperatura ambiente. Luego se eliminó el hidrogeno con nitrógeno y se pasivó con aire a temperatura ambiente.

8.3. Reducción con borohidruro de sodio.

Se realiza la preparación de los catalizadores tanto monometálicos como bimetalicos por algunos de los dos métodos de impregnación descritos anteriormente, pero luego de la etapa de secado los precursores metálicos fueron reducidos con una solución acuosa de borohidruro de sodio la cual se coloca en una bureta graduada y se deja gotear lentamente, para permitir la reducción completa de los metales y para evitar un aumento excesivo de la temperatura que desarrolla el proceso de reducción. Una vez reducidos, los sólidos fueron filtrados y tratados de acuerdo a los métodos descritos anteriormente. [37-39].

9. Catalizadores estudiados para la hidrogenación de Oleato de Metilo y Ácido Oleico

En la tabla1 se presentan los catalizadores preparados durante el trabajo de tesis, en la misma se detalla el método utilizado para la preparación explicados en el punto 8 de presente capítulo.

Tabla 1. Catalizadores estudiados

Catalizador		Método de preparación	Observaciones
Monometálicos	Ru (1%)/Al ₂ O ₃	Cl	Cal. 450°C Red. 500°C
		IW	Red. 300°C
	Ru (1%)B/Al ₂ O ₃	Cl	Red. 300°C
		IW	Red. 300°C

	Ru (1%)B/TiO ₂	IW	Red. 300°C
	Ru (1%)B/ SiO ₂	IW	Red. 300°C
	Sn (2%)/ Al ₂ O ₃	CI	Cal. 450°C Red. 500°C
		IW	Red. 300°C
	Sn (2%)B/ Al ₂ O ₃	CI	Red. 300°C
		IW	Red. 300°C
	Sn (2%)B/ TiO ₂	IW	Red. 300°C
	Sn (2%)B/ SiO ₂	IW	Red. 300°C
Ge(2%)B/ Al ₂ O ₃	IW	Red. 300°C	
Bimetálicos	Ru(1%)-Sn(0,1%)/Al ₂ O ₃	CI	Cal. 450°C Red. 500°C
	Ru(1%)-Sn(0,3%)/Al ₂ O ₃	CI	Cal. 450°C Red. 500°C
	Ru(1%)-Sn(0,5%)B/Al ₂ O ₃	IW	Red. 300°C
	Ru(1%)-Sn(1%)/Al ₂ O ₃	CI	Cal. 450°C Red. 500°C
	Ru(1%)-Sn(1%)B/Al ₂ O ₃	IW	Red. 300°C
	Ru(1%)-Sn(2%)/Al ₂ O ₃	CI	Cal. 450°C Red. 500°C
			Red. 300°C
	Ru(1%)-Sn(2%)B/Al ₂ O ₃	CI	Red. 300°C
		IW	
	Ru(1%)-Sn(4%)/Al ₂ O ₃	CI	Red. 300°C
	Ru(1%)-Sn(4%)B/Al ₂ O ₃	IW	Red. 300°C
	Ru(1%)-Sn(2%)B/SiO ₂	IW	Red. 300°C
Ru(1%)-Sn(2%)B/TiO ₂	CI	Soporte Cal. 350°C Red. 300°C	
		Soporte Cal. 500°C Red. 300°C	
	IW	Soporte Cal. 350°C Red. 300°C	
		Soporte Cal. 500°C Red. 300°C	

	Ru(1%)-Ge(0,5%)B/Al ₂ O ₃	IW	Red. 300°C
	Ru(1%)-Ge(1%)B/Al ₂ O ₃	IW	Red. 300°C
	Ru(1%)-Ge(2%)B/Al ₂ O ₃	IW	Red. 300°C
	Ru(1%)-Ge(4%)B/Al ₂ O ₃	IW	Red. 300°C

10. Caracterización de los catalizadores

La caracterización de catalizadores fue realizada mediante diversas técnicas como Reducción a Temperatura Programada (TPR), Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS), Quimisorción de CO, Microscopía electrónica de Transmisión (TEM), absorción infrarroja con transformada de Fourier de CO (FTIR-CO), la acidez fue determinada mediante Desorción a temperatura programada de piridina (TPD) y la actividad catalítica de la función metálica mediante Reacciones Test como: Deshidrogenación de ciclohexano (DHC), Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP).

10.1. Superficie específica y distribución del tamaño de poro

Las superficies específicas fueron determinadas a -196 °C en un equipo automático Micromeritics ASAP-2000. Antes de los experimentos de adsorción, las muestras fueron desgasadas a 140 °C durante 2 h a una presión de 10⁻⁵ torr para eliminar la humedad. Fue utilizado el método de BET [40] en el rango 0.05 < P/P₀ < 0.27. El valor de área ocupada por una molécula de nitrógeno adsorbida se consideró igual a 0.164 nm² a 196 °C.

La distribución del radio medio de poro fue determinado utilizando la metodología BJH.

10.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El XPS es una técnica espectroscópica de fotoelectrones que figura como una poderosa y versátil técnica cuantitativa no destructiva, que se usa para analizar la superficie de los sólidos (20 a 30 Å de profundidad). Esta técnica se basa en la explicación de Einstein del efecto fotoeléctrico [41].

En un experimento de XPS, la superficie a ser analizada se pone primero en un ambiente de ultra alto vacío ($> 10^{-9}$ torr) y luego se irradia con un haz de rayos X de aproximadamente 1keV de energía, causando con ello la fotoemisión de electrones pertenecientes a los niveles profundos (principalmente) y a los niveles de valencia de los átomos de la superficie. Los niveles profundos se definen como las capas cuánticas internas que no participan en el enlace químico, mientras que, los niveles de valencia están constituidos por los electrones que participan en el enlace químico del átomo.

Por otra parte, se debe mencionar que en un experimento de XPS las variables que se miden son el número de electrones emitidos y la energía cinética de los mismos. Con estos datos se registra un espectro de fotoelectrones que consiste en un gráfico XY en el que en la ordenada aparece el número de electrones (intensidad) y en el eje X aparece la energía cinética (o de enlace). La espectroscopía de fotoelectrones por rayos X puede proporcionar, bajo ciertas condiciones, información sobre algunas de las propiedades físicas, químicas y electrónicas de la superficie bajo estudio. El interés técnico de esta información es enorme en campos como la catálisis, corrosión, tratamientos de superficies de vidrios. Quizás la característica más importante de la técnica XPS, es que en algunas ocasiones permite diferenciar distintos estados de oxidación.

Las mediciones de XPS se llevaron a cabo utilizando un equipo Multitechnique System (SPECS) provisto de una fuente de rayos X dual de Mg/Al y un analizador semiesférico PHOIBOS 150 que opera en modo fijo (FAT). Los espectros fueron obtenidos con energía de paso de 30 eV, la fuente de rayos X Mg Ka fue operada a 200 vatios y 12 kV. La presión de trabajo en el analizador de la cámara era inferior a $5,9 \cdot 10^{-7}$ Pa. Los análisis XPS se realizaron en los sólidos después realizar un pretratamiento

con hidrógeno/argón a 400 °C en la cámara de reacción del espectrómetro. Las regiones espectrales correspondientes a C 1s, Sn 3d, Ru 3d, Ge 3d, B 1s se registraron para cada muestra. El tratamiento de los datos se realizó con el programa Casa XPS (Casa Software Ltd., UK). Las áreas de los picos se determinaron por integración empleando background tipo Shirley. Los picos fueron considerados como una mezcla de funciones Gaussian/Lorentzian con una relación de 70/30. Para la cuantificación de los elementos, se utilizó el factor de sensibilidad proporcionados por el fabricante.

Se realizó una cuidadosa deconvolución de los espectros debido a la superposición de picos que se dan en las especies que se estudiaron. La escala de energía (BE) de referencia es difícil de establecer en el caso de Ru debido a que el pico de Ru 3d_{3/2} aparece superpuesto la banda de energía del C 1s, por esta razón se tomó como referencia la señal Al 2p a 74,5 eV y el pico de C, que aparece a 285 eV, se eliminó de los espectros para simplificar la presentación.

Los picos 3d_{3/2} y 3d_{5/2} de Ru aparecen separados aproximadamente por 4,2 eV en todas las muestras, el cual es el valor correcto de acuerdo a los espectros tipo patrón que se presentan en los manuales [42, 43]. El estado electrónico superficial del Ru y Cl y sus relaciones atómicas se estudiaron siguiendo las posiciones de los picos de Ru 3d_{5/2} y Cl 2p, La determinación de las relaciones atómicas superficiales se realizaron por comparación del área bajo los picos aplicando las correcciones descritas por Borade y col. [44].

La asignación de la señal de Ru^{δ+} (Ru deficiente de electrones) no es fácil debido a la pequeña diferencia entre las energías de enlace entre los óxidos y el cloruro de Ru y a las discrepancias existentes en la bibliografía [42].

El Sn 3d_{5/2} y 3d_{3/2} aparece entre 480 y 500 eV, el problema que presenta esta técnica para detectar los picos correspondientes a los de estados de oxidación Sn⁺² y Sn⁺⁴ es que poseen una muy baja diferencia de energía de enlace entre los picos característicos (menor a 0.5 eV).

Mediante esta técnica también se interpretaron los espectros de Ge en la región de 28 a 32 eV correspondiente a Ge 3d_{3/2} y Ge 3d_{5/2}. Los catalizadores a los que se les haya realizado la reducción con borohidruro de sodio, el ánodo utilizado para el análisis fue de Aluminio, ya que con el ánodo de Magnesio el Na proveniente de la sal reductora genera un pico Auger que se superpone con la región C 1s-Ru3d. El elemento Boro, B 1s se analiza en la región entre 188 a 193 eV.

10.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La técnica de TPR permite el estudio de la reducibilidad de las especies adsorbidas en un catalizador sólido y el grado de interacción entre los metales. De acuerdo a la temperatura en que ocurre la reducción se puede inferir de qué especie se trata. Los resultados están influenciados por variaciones en las condiciones experimentales, tales como la naturaleza del medio reductor, pre-acondicionamiento de la muestra y velocidad de calentamiento. Sin embargo, cuando cada experimento se realiza bajo las mismas condiciones, esta técnica da información útil sobre la reducibilidad de especies presentes en las muestras [45, 46]. La reducibilidad se mide por consumo de H₂ durante un programa lineal de calentamiento.

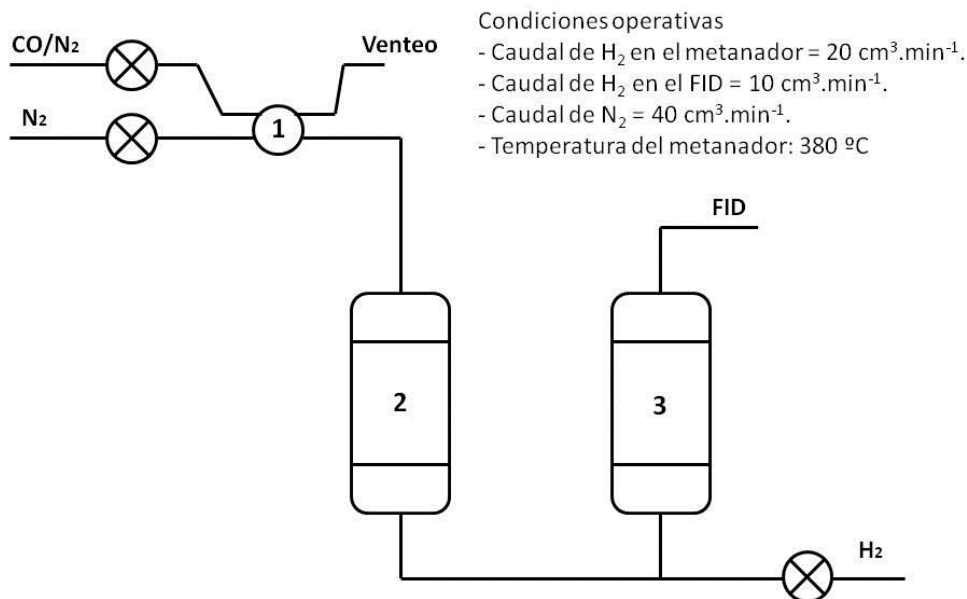
Se utilizó un equipo Ohkura TP 2002S equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Una masa conocida de catalizador se trató en aire a 450 °C durante 1 h, luego se llevó a temperatura ambiente con pasaje de aire y se barrió el aire por pasaje de Ar durante 15 minutos, a continuación se pasó la mezcla reductora (5% H₂/Ar) a temperatura ambiente. Una vez estabilizado el sistema se aumentó la temperatura en forma lineal hasta 700 °C con una pendiente de 10 °C min⁻¹.

Durante toda la experiencia se monitoreó el caudal de hidrógeno (5 %H₂/Ar) que pasa por la muestra. En caso de que una dada sustancia se reduzca, se detecta un consumo de hidrógeno y esta diferencia de concentración de hidrógeno se relaciona con su reducción. El consumo de hidrógeno se registró en función de la temperatura.

10.4. Quimisorción de gases

El método más comúnmente empleado para determinar el área superficial de un metal es la quimisorción selectiva de gases [47, 48]. Consiste en medir el volumen de gas adsorbido para cubrir una monocapa. La quimisorción de gases es irreversible, rápida y usualmente de monocapa. Se requiere conocer la estequiometría para relacionar el número de moléculas de gas adsorbido con el número de átomos superficiales. Se realiza con H_2 , O_2 o CO , que se unen formando enlaces con los metales.

Las experiencias se realizaron en un equipo de pulso montado en el laboratorio cuyo esquema puede observarse en la Figura 2. La muestra de catalizador (0,3 g) fue reducida en corriente de H_2 (500 °C, 1h), luego se hizo circular una corriente de N_2 durante 1 h a 500 °C a fin de eliminar el hidrógeno quimisorbido sobre el catalizador y finalmente se enfrió en corriente de N_2 hasta temperatura ambiente. Se inyectan pulsos de 0.25 cm^3 de una mezcla de 3.5 % de CO en N_2 . El CO que no es quimisorbido es transformado en CH_4 en un reactor que contiene un catalizador de Ni soportado sobre Kieselgur. Este reactor es alimentado con H_2 y los gases de salida del reactor, el CH_4 producido con una eficiencia del 100% es detectado por el detector FID del cromatógrafo. La cantidad de CO adsorbido sobre los catalizadores se determinó por comparación del tamaño de los pulsos adsorbidos y el tamaño de los pulsos después de la saturación. El catalizador se considera saturado cuando no se detecta cambios en el tamaño del pulso.



Referencias: 1: Válvula de Muestreo, 2: Reactor, 3: Metanador

Figura 2. Esquema del equipo de quimisorción de CO donde: 1) Válvula de muestreo, 2) Reactor, 3) Metanador

Anteriormente se realizaron blancos experimentales de Sn/Al₂O₃ y Ge/Al₂O₃ para chequear que estos materiales no quimisorben CO.

10.5. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja brinda información cualitativa acerca del modo en que las moléculas se adsorben o enlazan a la superficie, así como información estructural sobre sólidos [49]. También puede usarse para medir la cantidad de material adsorbido, y en algunos casos, puede usarse para estudiar la velocidad con que ocurren ciertos procesos superficiales. presenta importantes ventajas como técnica analítica. Permite analizar todo tipo de muestras, sólidas, líquidas y gaseosas. Es una técnica sencilla, rápida y de una alta sensibilidad y además el costo de estos equipos es relativamente bajo. Como desventajas, la principal es que para que la muestra presente un espectro IR debe poseer enlaces químicos. Por lo tanto los

átomos y los iones monoatómicos no absorberán radiación IR. Tampoco pueden detectarse las moléculas diatómicas homonucleares, como O₂ o N₂. En el caso de la quimisorción de CO, IR puede usarse para detectar el número de átomos metálicos enlazados al CO por observación de las frecuencias correspondientes de las distintas especies. La observación de cambios en la frecuencia de absorción, son también importantes en la elucidación de la interacción del CO-metal.

Se utilizó esta técnica para determinar las frecuencias de absorción características de las especies de rutenio y platino en la región del infrarrojo.

Se obtuvo el espectro FTIR de los distintos catalizadores, en el rango 4800-400 cm⁻¹ a temperatura ambiente en un espectro Nicolet 5ZDX con una resolución de 4 cm⁻¹. Primero se reduce la muestra de catalizador a 500 °C bajo una corriente de H₂ durante 30 min y luego se desgasa a 10⁻⁶ Torr a 500°C por 30 min. Luego que se registra el espectro IR (I), se pone en contacto la muestra con 30 torr de CO durante 5 min y se obtiene el espectro (II). La absorbancia del CO quimisorbido de los catalizadores se obtiene por sustracción del espectro II al I.

10.6. Desorción de piridina a temperatura programada (TPD- piridina)

La desorción de temperatura programada de amonio y varios compuestos orgánicos como piridina, isopropilamina o butilamina juegan un rol importante para determinar la acidez superficial de un gran número de catalizadores sólidos [50]. La desorción a temperatura programada por el método dinámico involucra un pretratamiento para eliminar cualquier especie adsorbida en la superficie activa. Luego un reactivo seleccionado, en nuestro caso piridina, se quimisorbe sobre los sitios activos bajo condiciones de saturación. La temperatura se incrementa con una velocidad controlada, mientras que una corriente constante de gas inerte se mantiene sobre la muestra. El gas inerte y las moléculas desorbidas se monitorean con un detector FID. La señal del FID es proporcional a la cantidad de moléculas desorbidas, la cantidad desorbida a una temperatura específica provee información acerca del número, fuerza y heterogeneidad de los sitios de adsorción, en nuestro caso sitios

ácidos. Posteriormente los datos son graficados como cantidad adsorbida en función de la Temperatura.

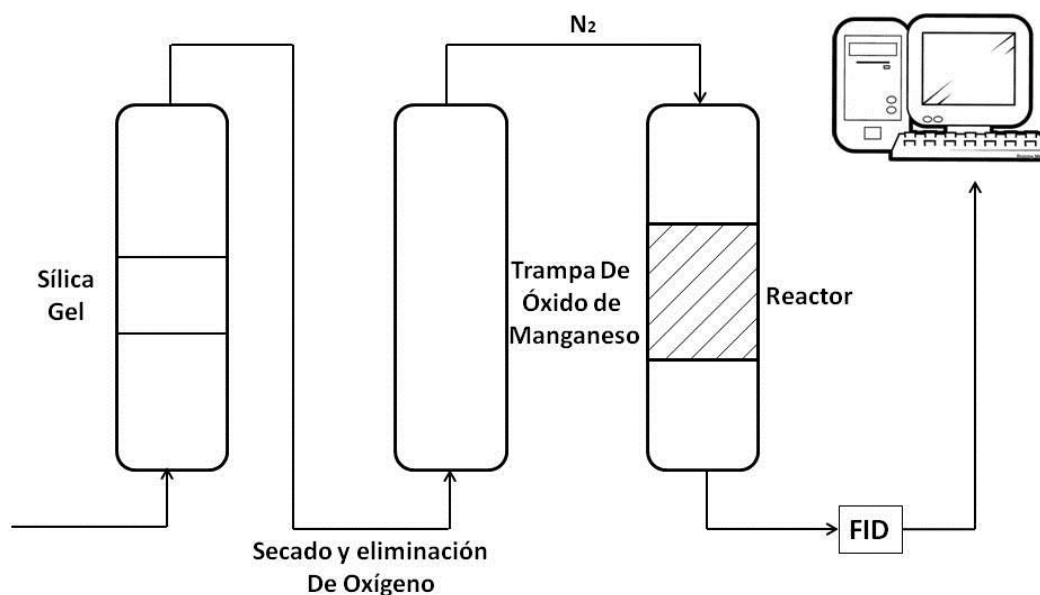


Figura 3. Diagrama de equipo de Desorción a Temperatura Programada de piridina (TPD) montado en el laboratorio.

La técnica utilizada fue la siguiente: una muestra de catalizador fue primeramente inmersa en un recipiente conteniendo piridina pura (Merck, 99.9%) y el exceso de piridina fue evaporado bajo campana a temperatura ambiente hasta obtener un polvo seco. Luego se cargó la muestra en un microreactor de cuarzo soportada sobre lana de cuarzo. Se hizo pasar un flujo constante de nitrógeno ($40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) a través de la muestra durante todo el experimento. Una primera etapa de desorción de piridina débilmente adsorbida fue realizada por calentamiento a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Finalmente, la temperatura del horno se incrementó hasta $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La salida del reactor fue directamente conectada al detector de ionización de llama.

Las experiencias se realizaron en un equipo montado en el laboratorio cuyo esquema puede observarse en la Figura 3.

10.7. Microscopía Electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica es una técnica que nos permite obtener información “local” de la especie estudiada, a diferencia de otras técnicas que aportan una información media de toda la muestra utilizada. A pesar del carácter local de esta técnica la escala de resolución espacial cambia dependiendo del microscopio y la técnica utilizada.

Un microscopio electrónico de transmisión es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra. Por lo tanto, el equipo emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Para utilizar TEM la muestra debe ser muy fina, no mayor de un par de miles de ángstroms. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

La microfotografías electrónicas de transmisión (TEM) se obtuvieron usando un microscopio Jeol JEM 1200 EXII. Los catalizadores soportados fueron molidos en un mortero de Agatha y dispersados en etanol. Una gota diluida de cada dispersión fue ubicada en una grilla de cobre de 150 mesh cubierta de carbono.

10.8. Difracción de rayos X (DRX).

El fundamento del método de difracción de rayos X, radica en que un cristal es una distribución regular, repetitiva y ordenada en el espacio, de sus átomos, iones o moléculas constituyentes y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de rayos X, por lo que el cristal, de acuerdo a las leyes ópticas puede producir fenómenos de difracción de la radiación característica.

En la difracción los rayos dispersados que estén en fase darán lugar a la interferencia constructiva y los que no están en fase dan lugar a la interferencia destructiva. Para la interferencia constructiva se cumple la Ley de Bragg:

$$2d \sin\theta = n \lambda$$

d: distancia interplanar

λ : longitud de onda de la fuente de rayos X

n: nro entero que representa el orden de difracción

La medición de DRX se llevo a cabo en un difractometro Simadzu XD-1 con una radiación de Cu K α . El espectro se tomó en el rango de 2θ entre 20° y 70° con una velocidad de muestreo de $1,2^\circ \text{ min}^{-1}$.

10.9. Deshidrogenación de ciclohexano (DHC)

Esta reacción permite evaluar la fase metálica del catalizador, la actividad es función del número de átomos de metal expuesto y no del tamaño del cristal, esto quiere decir que es una reacción no sensible a la estructura del catalizador [51].

La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio. La masa de catalizador que se usó fue de 100 mg, la temperatura de reacción 300°C , presión 1 atm, caudal de hidrógeno $80 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$, caudal de ciclohexano $1,61 \text{ cm}^3.\text{h}^{-1}$ (Merck 99.9%). Previamente se redujo el catalizador a 500°C durante 1 h con hidrógeno. Las inyecciones se realizaron cada 5 minutos durante 1 hora de reacción. Los productos se analizaron en un cromatógrafo gaseoso conectado en línea equipado con una columna capilar de cobre de 100 m de longitud, 0.5 mm de diámetro con fase de adsorción de escualeno.

10.10. Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP)

Es una reacción sensible a la estructura, es decir necesita de un conjunto de átomos de metal con una dada configuración, con cristales muy dispersos se tiene poca actividad en hidrogenólisis, mientras que grandes cristales de metal son más activos [51].

La reacción fue llevada a cabo en un reactor de vidrio, el catalizador fue reducido in situ en corriente de H₂ 1 h a 500 °C, se utilizó una masa del catalizador de 150 mg. La reacción se llevó a cabo a 350 °C durante 2 h, caudal de H₂: 40 cm³.min⁻¹, caudal de ciclopentano: 0,483 cm³.h⁻¹ (Fluka 99.0%)

Para las reacciones deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano se aseguró que procedieran bajo control químico sin problemas en la transferencia de masa, según lo revelado por el cálculo del módulo de Weisz-Prater ($\Phi \ll 0.01$) y el número Damköhler ($Da \approx 0$). Los coeficientes de transporte másico se estimaron de correlaciones ya conocidas.

10.11. Hidrogenación de oleato de metilo y ácido oleico.

Las experiencias de hidrogenación se realizaron en un reactor tipo autoclave de acero inoxidable (240 cm³ de capacidad). Las condiciones de reacción se modificaron de acuerdo a la variable de reacción que se quería analizar manteniendo en todas las otras condiciones constantes. La masa de catalizador usado en todas las experiencias fue de 1 g. Los reactivos (oleato de metilo, ácido oléico y el solvente: n-dodecano) fueron provistos por Sigma Aldrich con un 99% de pureza.

Los productos de la reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa usando un equipo Varian 3400 CV con una columna capilar Chevron ZB-FFAP (longitud: 30 m, diámetro interno: 0.25 mm ID). Las condiciones de análisis fueron: temperatura del inyector: 220 °C, temperatura de la columna: 200 °C por 1 min, con rampa de 2 °C min⁻¹ hasta los 260 °C y luego isotérmico. Temperatura del detector (FID): 265 °C, gas carrier: N₂. La identificación de los productos de reacción fue hecha por GC/MS(EI)

usando un equipo Shimadzu QP-5000 GC/MS equipado con una fuente de impacto electrónico a 260 °C, operando con una corriente de emisión de 0.7 mA y una energía de 70 eV. La columna de GC fue idéntica a la usada previamente para los análisis cuantitativos. Los únicos productos significativos detectados fueron en el caso del oleato de metilo: alcohol oleico, estearato de metilo y alcohol estearílico, y en el caso del ácido oleico: alcohol oleico, ácido estearílico, y alcohol estearílico. En la figura 4 se presenta un esquema del equipo utilizado para la hidrogenación que permite extraer muestras durante la reacción.

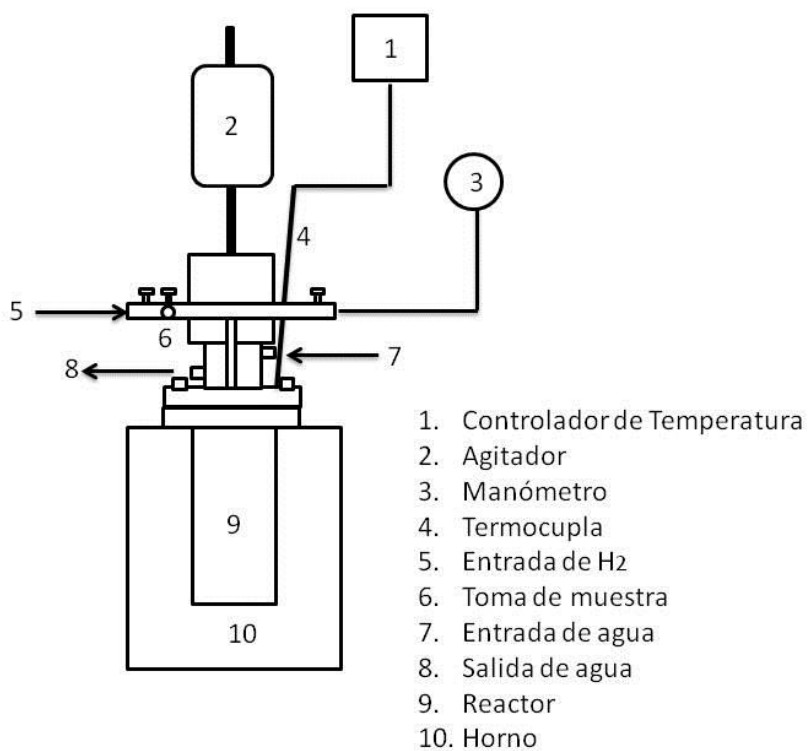


Figura 4. Diagrama de equipo reacción para la hidrogenación a alcohol oleico.

11. Bibliografía.

- [1]. G. Ertl, H. Knozinger, J. Witkamp, *Hand Heterog. Catal.* 1 (1997).
- [2]. D.C. Cocke, E.D. Jonson, and R.P. Merrill, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26 (1984) 163.
- [3]. A. Dassler, A. Feltz, J. Jung, W. Ludwig and E. Kaisersberger, *J. Thermal An.* 33 (1988) 803.
- [4]. L. M. Torres Martínez, M. A. Ruiz Gómez, *Ingenierías* 14 (2011), 53, 23.
- [5]. N. J. Blom, E. G. Derouane, *Nature* 349 (1991) 313.
- [6]. S.R. de Miguel, G.T. Baronetti, A.A. Castro, O.A. Scelza, *Appl. Catal.*, 45 (1988) 61.
- [7]. D. R. Ardiles, S.R. de Miguel, A. A. Castro, and O. A. Scelza, *Appl. Catal.* 24 (1986) 175.
- [8]. A.K. Smith, A. Theolier, J. M. Basset, R. Ugo, D. Commereuc, Y. Chauvin, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2590.
- [9]. D. F. Cox, G. B. Hoflund, and H. A. Laitien, *Langmuir* 1 (1985) 269.
- [10]. G. Baronetti, S. De Miguel, O. Scelza, A. Fritzler, and A. Castro, *Appl. Catal.* 19 (1985) 77.
- [11]. F.M. Dautzenbaerger, J.H. Helle, P. Biloen, and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 63 (1985) 119.
- [12]. M. Miechelot, *Thèse Poitiers* (1986).
- [13]. C. Montassier, J.C. Menezo, J. Moukolo, J. Naja, C.C. Hoang and J Barbier, *J. Molec. Catal.* 70 (1991) 65.
- [14]. J.C. Menezo, N. F. Denanot, S. Peyrovi and J.- Barbier, *Appl. Catal.* 15 (1985) 353.
- [15]. J.C. Ménézo, L.C. Hoang, C. Montassier, J. Babier, *React Kinet. Catal. Lett.* 461 (1992) 1.
- [16]. US Patent 4,456,775 (1984),
- [17]. Ch. Travers, J.P. Bournonville, G. Martino, *Eighth Int. Cong. Catal., Berlín*, 4 (1984), 891.
- [18]. J. Margitfalvi, M. Hegedüs, S. Göbölös, E. Kern-Tálas, P. Szedlacsek, S. Szabó, F. Nagy, *Eighth Int. Cong. Catal., Berlín*, 4 (1984), 903.
- [19]. US Patent 4,628,130 (1986).
- [20]. O.A. Ferretti, B. de Pauli, J.P. Candy, G. Mabilon, J.P. Bournonville, *Stud. Surf.*

- Sci. Catal. 31 (1987) 713.
- [21]. B. Didillon, J.P. Candy, F. Lepeltier, O.A. Ferretti, J.M. Basset, Stud. Surf. Sci. Catal. 78 (1993) 203.
- [22]. B. Didillon, C. Houtman, T. Shay, J.P. Candy, J.M. Basset, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 9380.
- [23]. J.P. Candy, B. Didillon, E.L. Smith, T.B. Shay, J.M. Basset, J. Mol. Catal. 86 (1994) 179.
- [24]. F. Lefebvre, J.P. Candy, C.C. Santini, J.M. Basset, Top. Catal. 4 (1997) 211.
- [25]. N. Nichio, M. Casella, G. Santori, E. Ponzi, O. Ferretti, Catal. Today 62 (2000) 231.
- [26]. J. Margitfalvi, A. Tompos, I. Kolosova, J. Valyon, J. Catal. 174 (1998) 246.
- [27]. G. Santori, M. Casella, G. Siri, H. Adúriz, O. Ferretti, Appl. Catal. A: Gen. 197 (2000) 141.
- [28]. L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, J.M. Grau, P. Reyes, J.M. Parera, Appl. Catal. A: Gen. 269 (2004) 91.
- [29]. L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, C.R. Vera, J.M. Parera, Appl. Catal. A: Gen. 269 (2004) 105.
- [30]. L.S. Carvalho, K.C.S. Conceição, V.A. Mazzieri, P. Reyes, C.L. Pieck, M.C. Rangel, Appl. Catal. A: Gen. 419 (2012) 156.
- [31]. A.K. Smith, A. Theolier, J. M. Basset, R. Ugo, D. Commereuc, and Y. Chauvin, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 2590.
- [32]. G. J. Antos, A. M. Altani and J.M. Parera, Catal. Naphtha Reforming Sci and Tech, Marcel Dekker, INC, New York (1995).
- [33]. S. Sivasanker, A.V. Ramaswamy, P. Ratanasamy, Stud. Surf. Sci. Catal., Preparation of Catal. 3 (1979) 185.
- [34]. S. Livingstone. The Chemistry of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platinum, Pergamon Press, 2da Edición, p. 1189.
- [35]. A. Bossi, F. Garbassi, A. Orlando, G. Petrini and L. Zanderighi. Stud in Surf. Sci. Catal. 3 (1979) 405
- [36]. M. Shoenmaker-Stolk, J. Verwijs, J. Scholten. Appl Catal. 30 (1987) 339.
- [37]. V.M. Deshpande, K. Ramnarayan, and C.S. Narasimhan, J. of Catal 121, (1990), 174.

- [38]. C.S. Narasimhan, V.M. Deshpande, K. Ramnarayan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1988) 99.
- [39]. C.S. Narasimhan, V.M. Deshpande, K. Ramnarayan, Indian Patent Application Nos. 570/Cal/87 y 571/Cal/87.
- [40]. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [41]. G. Attard, C. Barnes. *Surf.*. Nueva York: Oxford University Press Inc. (1998).
- [42]. C.D.Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis and J.F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (G.E. Muilenberg Ed.) Perkin Emer Corporation, Eden Prairie, Minnessota, USA, 1978.
- [43]. D. Briggs and M.P. Search, *Practical Surface Analysis* (J. Willey and Sons), 1, 2nd Ed, (1993).
- [44]. R. Borade, A. Sayari and S. Kaliaguine, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5989.
- [45]. J. M. Basset, Ph.D. thesis University of Lyon I, France (1969).
- [46]. B.C. Gates, J.R. Katzer and G.C.A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*. McGraw-Hill, New York (1979).
- [47]. A. Melchor, E. Garbowski, M. Mathieu, and M. Primert, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, 82 (1986) 1893.
- [48]. R. G. McClung, J.S. Sopko, R. Kramer, and D.G. Casey, NPRA Annual Meeting, San Antonio (1990).
- [49]. A. Goble and P. A. Lawrence, *Proc. 3rd Int. Congr. Catal.*, Ámsterdam (1964) 320
- [50]. J.A. Davis, R.O. James, and J.O. Leckie, *J. Colloid Inter. Sci.* 63 (1978) 480.
- [51]. M. Skotak, Z. Karpinski, *Polish J. Chem.*, 75, 1953-1959 (2004) Introduction of Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis, MIC Technical Publications, Junio 2003.

Capítulo 4

Catalizadores de Ru-Sn/Al₂O₃. Influencia del porcentaje de Sn

1. Objetivos

El objetivo de este capítulo es determinar la influencia del contenido de estaño sobre la actividad y selectividad de los catalizadores de Ru-Sn/Al₂O₃ en la reacción de hidrogenación de oleato de metilo a alcohol oleico.

2. Preparación y evaluación de los catalizadores.

Los catalizadores de Ru-Sn/Al₂O₃ fueron preparados siguiendo el método descrito en el Capítulo 3 por el método de coimpregnación por exceso de solución con una solución de RuCl₃ y SnCl₂ de concentración adecuada de manera de tener la composición del catalizador deseada. Se prepararon catalizadores monometálicos y bimetalicos. Dado que todos los catalizadores evaluados en este capítulo fueron soportados en alúmina son los denominados por su carga metálica.

2.1. Catalizadores monometálicos

- Ru (1 %)
- Sn (2 %)

2.2. Catalizadores bimetalicos

- Ru (1 %)-Sn(0,1%)
- Ru (1%)-Sn(0,3%)
- Ru (1 %)-Sn(1%)

- Ru (1%)-Sn(2%)

El soporte usado fue la γ -Al₂O₃ (Cyanamid Ketjen CK-300, volumen de poro = 0.5 cm³ g⁻¹, Sg = 180 m² g⁻¹, 35-80 mesh) calcinada 4 h a 500 °C en aire (10 °C min⁻¹). Luego de la impregnación del Ru y el Sn, las muestras se calcinaron a 450 °C en aire durante 4 h y reducidos a 500 °C por 4 h.

3. Caracterización de los catalizadores

Para la caracterización de los catalizadores se utilizaron diferentes técnicas tales como:

- Medidas del contenido de Ru y Sn (ICP-OES: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy).
- Reducción a Temperatura Programada (TPR).
- Desorción a Temperatura Programada de piridina (TPD-piridina).
- Espectroscopía Infra-roja de transformada de Fourier (FTIR de CO).
- Espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Las reacciones Test utilizadas para caracterizar los catalizadores fueron descritas en el Capítulo 3 (Experimental) se mencionan a continuación:

- Deshidrogenación de ciclohexano (DHC).
- Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP).
- Hidrogenación de oleato de metilo

La hidrogenación de oleato de metilo se llevó a cabo en las siguientes condiciones de reacción: temperatura: 270 °C, presión: 50 atm, agitación: 850 rpm, volumen de oleato de metilo: 20 cm³ y volumen de diluyente (n-C₁₂): 80 cm³. La masa

de catalizador usada fue de 1 g. El oleato de metilo fue provisto por Indioquímica y luego por destilación en un equipo operado a alto vacío se obtuvo un producto que contiene 82 % de oleato de metilo y 18 % de estearato de metilo.

4. Resultados y discusión

4.1. Composición química de los catalizadores

Los valores de composición determinados por ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, Perkin Elmer, Optima 2100 DV) son presentados en la tabla 1. Se puede observar que los porcentajes de Ru y Sn encontrados están muy próximos a los teóricamente esperados.

Tabla 1. Contenido de Ru y Sn determinado por ICP

Catalizador	Ru	Sn
1%Ru	0.98	0
1%Ru 0,1%Sn	1.02	0.12
1%Ru 0,3%Sn	0.97	0.28
1%Ru 1%Sn	1.07	0.98
1%Ru 2%Sn	0.96	2.09
2%Sn	0	1.92

4.2. Caracterización de la fase metálica por TPR.

La Figura 1 presenta los perfiles TPR de los catalizadores bimetálicos de Ru y Sn, así como también de los catalizadores monometálicos Ru y Sn. Se puede observar que el catalizador monometálico de Ru presenta dos picos de reducción a 120 °C y 173 °C. De acuerdo a la bibliografía, el primer pico puede atribuirse a la reducción de especies cloradas de Ru [1, 2] debido a que su temperatura de reducción es similar para la reportada de RuCl₃ másico [3], mientras que el segundo pico de menor tamaño puede

asignarse a la reducción de óxido de rutenio [4, 5]. Koopman et al. [3] encontraron un segundo pico de reducción más pequeño que el primero se debe a la reducción de óxido de rutenio. Se ha reportado que el cloruro de rutenio puede ser oxidado superficialmente por contacto con el aire a temperatura ambiente. Además, Bossi et al. [6] observaron cambios de color de catalizadores impregnado con RuCl_3 después de su exposición al aire, indicando la transformación de cloruro a óxido.

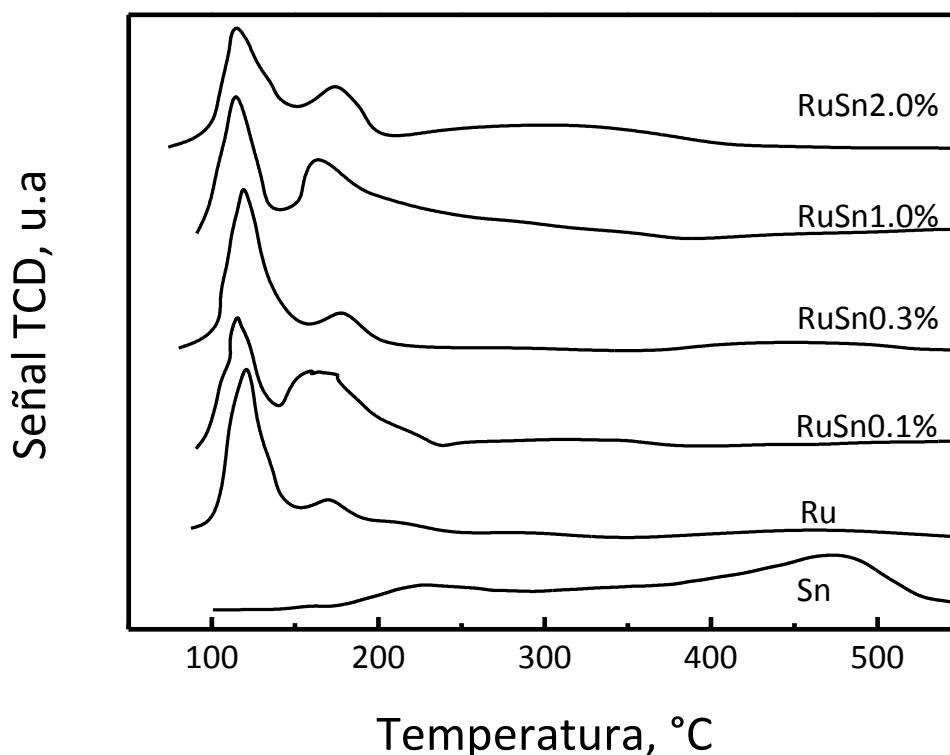


Figura 1. TPR de los catalizadores Ru-Sn/ Al_2O_3 .

La presencia de un pico de reducción alrededor de 120 °C en el catalizador monometálico de Ru se debería, por lo tanto, a RuCl_3 indicando que el Cl no fue removido completamente durante la etapa de calcinación a 450 °C. Maroto et al. [7] determinaron que el uso de RuCl_3 como precursor en catalizadores lleva a la presencia de especies cloradas residuales en la superficie que afecta la adsorción de H_2 y CO.

El catalizador monometálico de Sn presenta un pico ancho de reducción que comienza a los 150 °C y finaliza a 550 °C y tiene dos zonas de reducción en el rango de 200-300 y 380-520 °C. Esto es una indicación de una interacción heterogénea entre el óxido de Sn y la alúmina, interacción que es capaz de producir aluminatos de Sn. De acuerdo a la literatura [8, 9] el Sn^{4+} se reduce a Sn^{2+} ya que, debido a la fuerte interacción con el soporte, no se reduce a Sn^0 . En nuestro caso, de acuerdo al consumo de hidrógeno, aproximadamente 80% de Sn^{4+} se reduce a Sn^{2+} .

En los catalizadores bimetálicos se observa que el pico que puede asignarse a la reducción de especies cloradas de Ru (a 120 °C), se desplaza ligeramente a menores temperaturas, lo cual podría deberse a que el Sn modifica la acidez del soporte y por lo tanto disminuye la interacción Ru-soporte. También puede observarse que a medida que aumenta el tenor de Sn aumenta el tamaño del pico a 173 °C. Esto se debería a la correducción de los óxidos de Ru y Sn en forma similar a la que ocurre en los catalizadores de reformado de naftas como Pt-Sn, Pt-Ge y Pt-Re soportados en Al_2O_3 donde el Pt cataliza la reducción del segundo metal [10, 11]. También aumenta la zona de reducción centrada a 300 °C, la cual se debería a la reducción de Sn segregado de la fase de Ru. Es decir que parte del Sn se deposita en interacción con el Ru y parte segregado sobre la alúmina. El Sn que está en interacción con el Ru inhibe parcialmente la accesibilidad del H_2 al Ru.

4.3. Caracterización de la acidez por desorción a temperatura programada de piridina

Como se ha mencionado en el Capítulo 3, la piridina debido a su carácter básico se adsorbe sobre sitios ácidos. Su desorción a bajas temperaturas se relaciona a sitios ácidos débiles, mientras que la desorción a altas temperaturas corresponde a sitios ácidos fuertes. De este modo, mediante experiencias a temperatura programada se

obtiene una distribución de la fuerza ácida. Evaluando el área bajo los perfiles de TPD se puede tener una medida de la acidez total del catalizador.

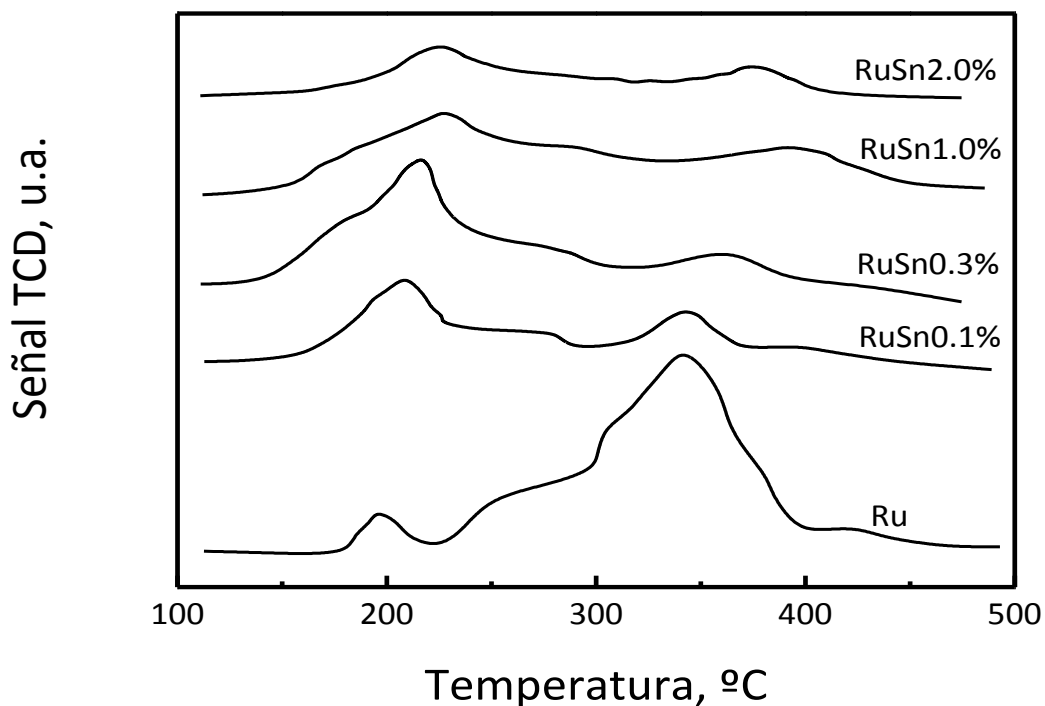


Figura 2: TPD de piridina de los catalizadores Ru-Sn/Al₂O₃.

A pesar de que las reacciones principales (es decir, la hidrogenación de oleato de metilo a alcoholes grasos) se produce en los sitios metálicos del catalizador, se considera también la posibilidad de que las reacciones catalizadas por ácido pueden producirse hasta cierto punto. Las reacciones catalizadas por ácidos, tales como la isomerización cis-trans, craqueo y reacciones de esterificación han sido previamente reportadas [12, 13]. Desde este punto de vista, la acidez de los catalizadores debe ser importante para la selectividad de alcohol y merece su estudio. Por lo tanto, se han realizado estudios de desorción de piridina para evaluar la acidez total y la distribución de fuerza ácida de los catalizadores preparados.

La Figura 2 muestra los perfiles de TPD de piridina de los catalizadores Ru-Sn y Ru. Se observa que el catalizador monometálico de Ru es el que posee la mayor acidez debido a que el área debajo de la curva es la mayor. Además, son sitios de fuerte acidez debido a que la temperatura de desorción de la piridina es relativamente alta. Esto se debe a que el agregado de Ru incorpora también cloro al catalizador que se deposita en el soporte. Ha sido reportado que el agregado de cloro a la alúmina produce un aumento de 2.9 veces su acidez [9]. Esto se debe a que el cloro por un efecto inductivo labiliza el hidrógeno de los grupos OH- [14]

Ha sido reportado por Pieck y col. [15] que la desorción de piridina en catalizadores monometálicos de Sn presenta picos de baja acidez alrededor de los 200-250 °C. En catalizadores bimetálicos el agregado de Sn produce una disminución de los sitios de acidez alta y la formación de sitios de menor fuerza ácida. Esto se debe a que los óxidos de Sn poseen carácter básico y neutralizan los sitios de fuerte acidez. La formación de centros de baja acidez puede estar relacionada a la incorporación de cloro al soporte durante la etapa de impregnación del Sn y a la formación de una "aleación" Ru-Sn. La formación de esta "aleación" podría conducir a la eliminación de especies cloradas de Ru que exhiben una acidez fuerte. Probablemente se produzca la formación de especies $\text{Sn-Cl}_x(\text{OH})_y$ que compitan con los iones cloruros para unirse a los átomos de aluminio, por lo tanto podemos decir que las especies de Sn realizan un efecto de neutralización de la superficie del catalizador [9]. Estos resultados están de acuerdo con los TPR que muestran una disminución del pico de reducción a 120 °C (atribuido a Cl_3Ru) a medida que aumenta el tenor de Sn.

4.4. Caracterización de la actividad de la fase metálica por medio de las reacciones test de deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano

La Figura 3 presenta los valores promedio de conversión obtenidos durante toda la experiencia (12 determinaciones) en la reacción de deshidrogenación de ciclohexano y el valor de conversión de ciclopentano obtenido a los 5 min de reacción de los catalizadores estudiados.

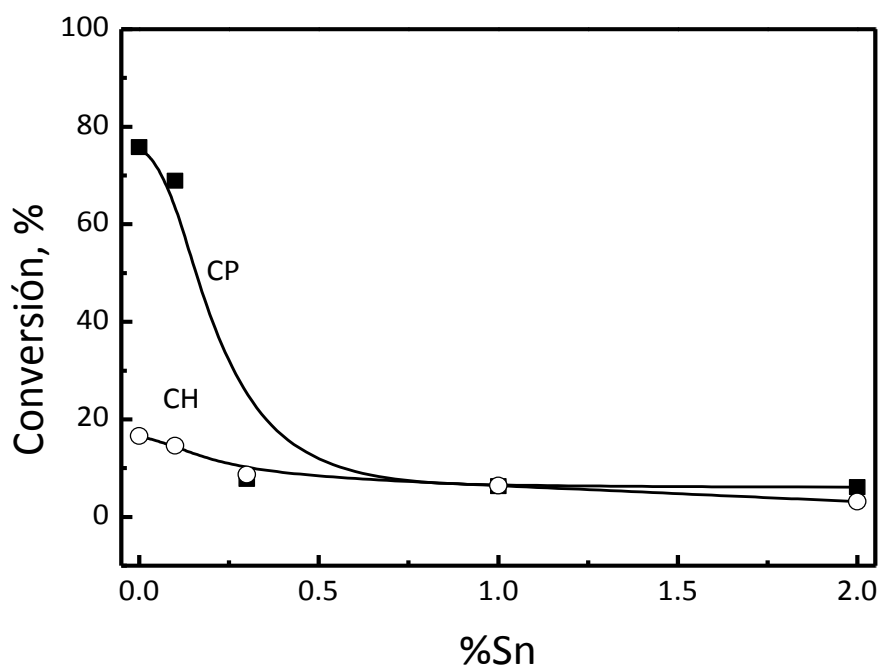


Figura 3. Conversión de ciclohexano y ciclopentano en función del porcentaje de Sn.

Es importante señalar que la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano se desactiva rápidamente por la deposición de coque mientras que la reacción de deshidrogenación de ciclohexano no sufre desactivación en las condiciones usadas. Se observa que al agregar Sn al catalizador de Ru se produce una disminución de la actividad de la función metálica tanto en la reacción de hidrogenólisis como en la deshidrogenación, siendo más afectada la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano. Considerando que la reacción de deshidrogenación de ciclohexano (CH) es considerada una reacción no demandante, es decir no necesita de un ensamble especial de átomos, mientras que la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano requiere de un

determinado ensambles de átomos para producirse, se puede explicar fácilmente la evolución de la actividad con el agregado de Sn. Es importante señalar que resultados de hidrogenólisis de ciclopentano y deshidrogenación de ciclohexano mostraron que el Ru es activo en ambas reacciones mientras que el Sn no posee actividad.

Las teorías actuales sobre la modificación de las propiedades catalíticas de los catalizadores de monometálicos (por ejemplo, Ru) mediante la adición de un segundo metal se basan en consideraciones electrónicas y/o geométricas. La modificación de las propiedades electrónicas de Ru conduce a cambios significativos en las energías de adsorción de hidrocarburos quimisorbidos que afectan la actividad y la selectividad del catalizador. La modificación electrónica se ha atribuido a una interacción entre el metal y las especies del promotor en estado oxidado [14] o a la formación de una aleación [16]. Por otro lado, las reacciones tienen una sensibilidad diferente a la estructura que depende de factores puramente geométricos. Es bien conocido que las reacciones de hidrogenación pueden proceder en sitios simples (monoatómico), pero la hidrogenólisis requieren sitios catalíticos de una morfología más compleja (clusters o ensambles) [17, 18].

La adición de un segundo metal inactivo (como el Sn) funciona como "espaciador" de los ensambles del Ru y reduce su tamaño efectivo, dificultando la hidrogenólisis mientras que la reacción de deshidrogenación es poco afectada. Boudart [19, 20] ha clasificado a las reacciones catalíticas en "exigentes" (sensible a la estructura morfológica) y "fáciles" (insensible a la estructura) de acuerdo a la exigencia o no de un conjunto o ensamble particular de átomos de metal.

El modelo geométrico se ha redefinido recientemente como "modelo ensamble" [21-23] en el cual se asume que la velocidad de reacción es proporcional a la probabilidad de encontrar grupos particulares de átomos vecinos (ensambles). Dos reacciones clásicas que se utilizan tienen un comportamiento completamente diferente de acuerdo a la teoría factor geométrico: la hidrogenólisis de ciclopentano

que es exigente [24] a la estructura y la deshidrogenación de ciclohexano que no es exigente en las condiciones experimentales utilizadas. Con la ayuda de estas dos reacciones el efecto de la adición de un segundo metal de Ru se puede evaluar, ya que ambas reacciones se ven afectadas de manera diferente.

La disminución de la actividad se puede deber a un efecto geométrico (bloqueo de los átomos activos por el Sn) o a un efecto electrónico (modificación de las propiedades electrónicas del Ru por el Sn). En trabajos previos se ha reportado que el efecto electrónico es más importante que el geométrico [9].

4.5. Determinación del estado de oxidación de la fase metálica por XPS

Se han determinado por XPS la cantidad superficial de Ru y Sn de la muestra Ru-Sn (2%) y del catalizador monometálico de Ru con fines comparativos. En la Tabla 2 se reportan los valores atómicos de Ru/Al y Sn/Al obtenidos por XPS así como también por ICP. Evidentemente, los primeros se refieren a la composición superficial y los últimos a la composición másica (bulk).

Se puede observar en la Tabla 2 que ocurre un enriquecimiento superficial de Ru tanto en el catalizador monometálico como en el bimetalico debido a que la relación Ru/Al obtenida por XPS es mayor que la másica. Esto indicaría que el Ru se deposita preferentemente en la periferia de las partículas de alúmina. Además, se observa que la relación Ru/Al obtenida por XPS (es decir, superficial) es menor en el catalizador bimetalico. Por otro lado, puede observarse que el catalizador monometálico (1%Ru) exhibió una mayor proporción de Ru reducido que el bimetalico. Esto podría deberse a que el Sn inhibe o dificulta la reducción del Ru como se ha reportado al analizar los resultados de reducción a temperatura programada (TPR). En el catalizador bimetalico el Sn presenta una distribución uniforme en la partícula, tanto en la superficie como en el bulk.

Tabla 2. XPS de especies Ru 3d_{5/2} y relaciones atómicas de Ru/Al y Sn/Al relaciones atómicas de diferentes catalizadores

Catalizador	Ru	Ru/Al		Sn/Al		Sn/Ru	Ru ⁰ /Ru ⁿ⁺
		XPS	Bulk	XPS	Bulk	XPS	XPS
Ru	279,6 280,9	0.056	0.00623	0	0	0	1.6
Ru-Sn (2%)	279,2 280,1	0.0136	0.00623	0.0076	0.0089	0.56	0.45

4.6. Análisis de la fase metálica por FTIR-CO

Los espectros de FTIR del catalizador monometálico de Ru y bimetálico Ru-Sn (2%) son presentados en la Figura 4. El catalizador monometálico de Sn no quimisorbe CO, por lo tanto no se muestra. En el caso del Ru, el CO puede ser adsorbido en forma lineal o puente, esto depende de la cantidad de CO presente, si hay mucho CO se logra solo adsorción lineal.

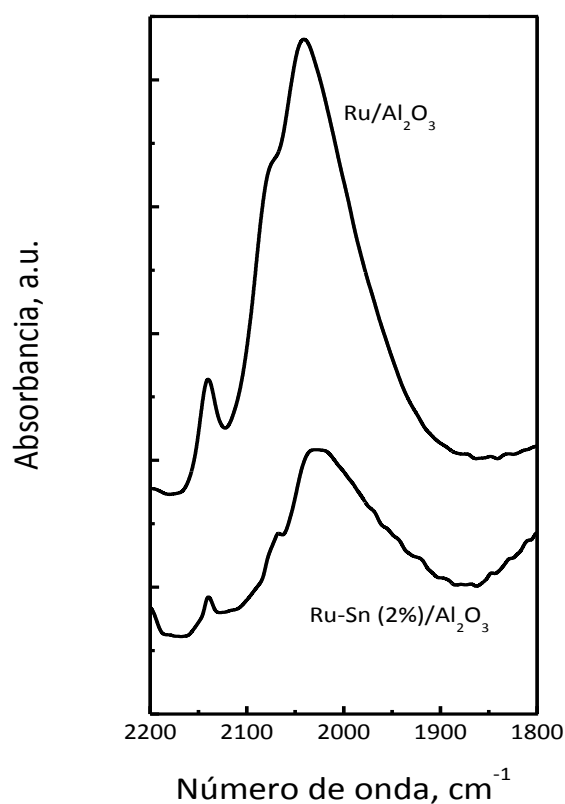


Figura 4. FTIR-CO de los catalizadores más representativos.

La Figura 4 solo presenta la región entre 1800-2200 cm^{-1} , que corresponde a la adsorción lineal del CO porque la banda atribuida a la adsorción puente del CO formando Ru_2CO es muy pequeña y generalmente no es estudiada en la literatura. La banda principal que aparece a 2038-2042 cm^{-1} en el espectro de los catalizadores analizados se atribuye a la adsorción lineal de CO en Ru° [25-27]; las bandas a mayor número de onda podrían deberse a la presencia de especies policarbonilos $\text{Ru}^{\delta+}(\text{CO})_x$. [28-30]

El catalizador monometálico de Ru presenta la banda característica de $\text{Ru}^\circ\text{-CO}$ a 2042 cm^{-1} acompañada por una banda a menor longitud de onda ubicada alrededor de 2133 cm^{-1} con un hombro a 2080 cm^{-1} . Estas bandas pueden deberse a la presencia de especies cloradas de $\text{Ru}^{\delta+}$ [31]. Ese tipo de bandas ha sido encontrada en haluros de carbonilo de Ru con varios estados de oxidación [32]. Ha sido reportado [33] que el $\text{Ru}_2(\text{CO})_6\text{Cl}$ posee dos bandas a 2143 cm^{-1} y 2083 cm^{-1} . Puede observarse que la intensidad de las bandas de adsorción en el catalizador monometálico de Ru son más intensas que la del catalizador bimetálico de Ru-Sn(2%). Eso se debería a que los sitios de Ru son modificados, por efecto electrónico, por átomos de Sn impidiendo la adsorción de CO.

5. Evaluación de la actividad y selectividad en hidrogenación selectiva de oleato de metilo

La Figura 5 muestra los valores de conversión de oleato de metilo en función del tiempo de reacción de todos los catalizadores estudiados. Se puede observar que la conversión aumenta con el tiempo de reacción y que disminuye al agregar Sn al catalizador de Ru. Evidentemente el bloqueo de los átomos del metal activo (Ru) por el Sn (inactivo) permite explicar fácilmente la disminución de la actividad hidrogenante de los catalizadores a medida que aumenta el tenor de Sn.

Es importante señalar que la reacción de deshidrogenación de ciclohexano (Figura 3) correlaciona muy bien con la hidrogenación de oleato de metilo, es decir ambas disminuyen con el tenor de Sn.

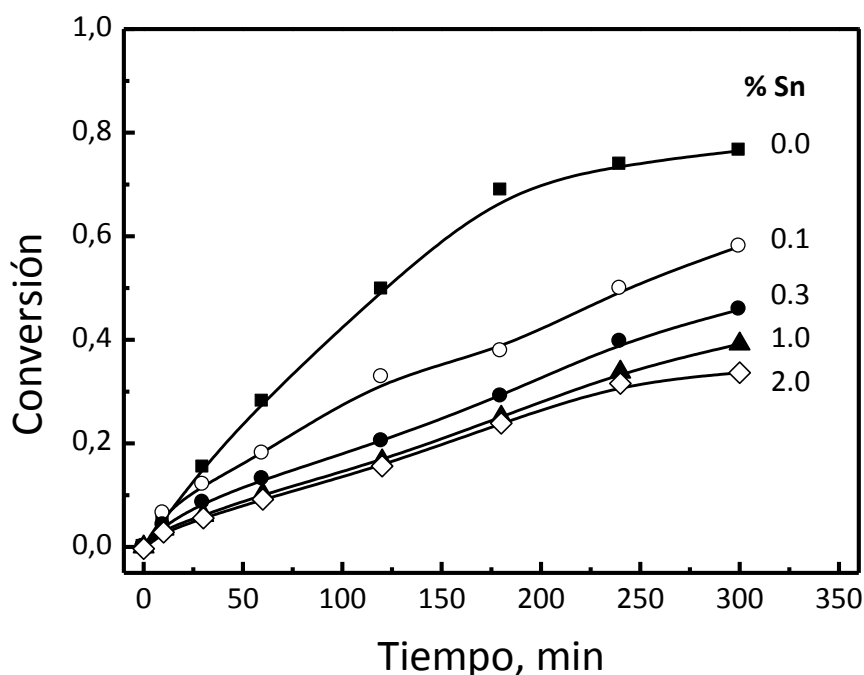


Figura 5. Conversión de oleato de metilo en función del tiempo de los catalizadores estudiados.

La selectividad de la reacción es 100 % a estearato de metilo en los catalizadores con $\leq 0,3$ % Sn, es decir solo se hidrogena el doble enlace C=C. En los catalizadores con

1 y 2 % de Sn se observa una pequeña formación de alcohol estearílico a partir de los 120 min de reacción.

Nuestros resultados están de acuerdo con los reportados por Narasimhan [34], es decir que el agregado de Sn conduce a una disminución de la actividad catalítica. Ferretti [35] ha propuesto que el Sn por un lado actúa como un veneno que disminuye la actividad del metal activo disminuyendo la hidrogenación e hidrogenólisis y que por otro lado, el Sn participa en la activación del grupo carbonilo (incrementando la actividad global). Además, para justificar el cambio en la polarización del enlace C=O ha sido sugerido cambios en las propiedades electrónicas de las partículas metálicas debido a la interacción metal-Sn [36, 37].

Tabla 3. Distribución de productos para la reacción de hidrogenación de oleato de metilo de los catalizadores estudiados

Catalizador	Selectividad %		
	Alcohol Oleico	Estearato de Metilo	Alcohol Estearílico
Ru (1%)	0	100	0
Ru (1%) Sn (0,1%)	0	100	0
Ru (1%) Sn (0,3%)	0	100	0
Ru (1%) Sn (1%)	0	91,6	8,4
Ru (1%) Sn (2%)	0	89,8	10,2

Por otro lado, Pouilloux et al. [38] reportan que el incremento de la cantidad de Sn no produce una disminución de la actividad del Ru pero si produce modificaciones

profundas en su selectividad. De acuerdo a sus resultados, Pouilluox et al. [38] concluyen que los centros catalíticamente activos son los constituidos por especies $\text{Ru}^\circ\text{-(SnOx)}_2$. Además, señalan:

- (1) Cuando el contenido de estaño es bajo, el rutenio y las especies de estaño están dispersas sin interacción. En este caso el estaño se encuentra con un alto estado de oxidación.
- (2) Cuando se incrementa el contenido de estaño, algunas especies de estaño están cerca de las partículas de rutenio formando especies mixtas (SnO-Ru) en la superficie de partículas de rutenio y de alúmina (tipo I) o por "decoración" de partículas de rutenio con óxidos de estaño (tipo II).
- (3) Al aumentar la cantidad relativa de estaño, habría cubrimiento completo de la alúmina y una "decoración" o una "encapsulación" de las partículas de rutenio por óxidos de estaño y una disminución de los sitios mixtos (activo para la formación de alcohol insaturado).

A continuación se reproduce el modelo esquemático propuesto por estos investigadores [38] :

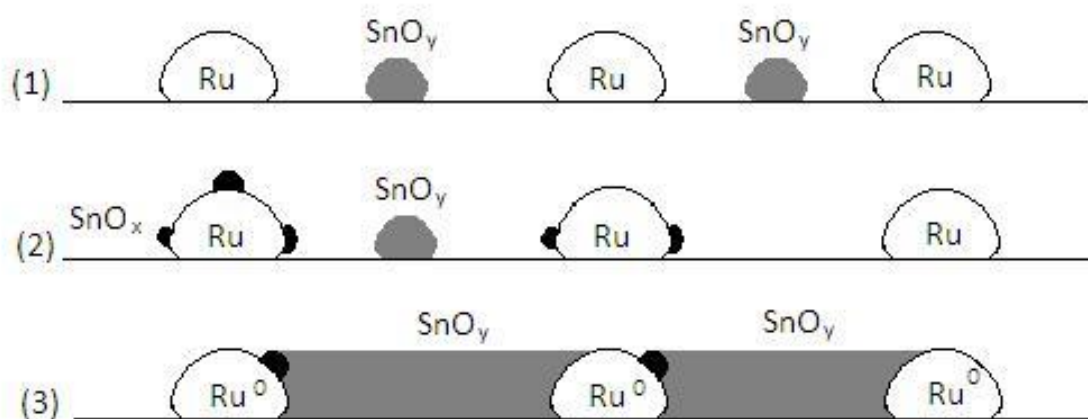


Figura 6. Esquema de los sitios activos

6. Conclusiones

Los resultados de caracterización por TPR muestran que el Sn se deposita tanto en fuerte interacción con el Ru como sobre el soporte. Esta deposición no selectiva del Sn produce modificaciones sobre la función ácida y metálica del catalizador. Modifica la acidez total y en la distribución de los sitios ácidos del soporte. El Sn disminuye la acidez total por eliminación de los sitios de acidez fuerte y crea sitios de menor fuerza ácida. También la actividad deshidrogenante e hidrogenolítica del Ru es fuertemente disminuida. La reacción de hidrogenación de oleato de metilo mostró que solo se hidrogena el doble enlace C=C mientras que el grupo carbonilo prácticamente no reacciona.

El método de preparación de catalizadores usado en este capítulo no fue adecuado para producir catalizadores selectivos al producto deseado dado que solo se obtuvieron trazas de alcohol oleico a pesar de las distintas relaciones Ru/Sn usadas.

7. Bibliografía

- [1]. M.J. Mendes, O.A.A. Santos, E. Jordão, A.M. Silva, *Appl. Catal. A* 217 (2001) 253.
- [2]. V. A. Mazzieri, J. M. Grau, J. C. Yori, C. R. Vera, C. L. Pieck, *Appl. Catal. A* 354 (2009) 168.
- [3]. P.G.J. Koopman, A.P.G. Kieboom, H. van Bekkum, *J. Catal.* 69 (1981) 172.
- [4]. K.-Y. Cheah, T.S. Tang, F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, Y.M. Choo, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69 (1992) 410.
- [5]. Y. Pouilloux, F. Autin, J. Barrault, *Cat. Today* 63 (2000) 87.
- [6]. Bossi, F. Garbassi, A. Orlandi, G. Petrini, L. Zanderighi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 3 (1979) 405.
- [7]. Maroto, M. Cerro, A. Guerrero, I. Rodriguez, *Appl. Cat. A: Gen* 283 (2005) 23.
- [8]. L. Sordelli, R. Psaro, G. Vlaic, A. Cepparo, S. Recchia, C. Dossi, A. Fusi, R. Zanoni, *J. Catal.* 182 (1999) 186.
- [9]. L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, C.R. Vera, J.M. Parera, *Appl. Catal.* 269 (2004) 116.

- [10]. B.H. Isaac, E.E.Petersen, *J. Catal.* 85 (1984) 8.
- [11]. L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, J. M. Grau, P. Reyes, J. M. Parera, *Appl. Catal. A* 269 (2004) 91
- [12]. A. Piccirilli; Y. Pouilloux; S. Pronier ; J. Barrault ; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 132 (1995) 1109.
- [13]. C.M.M. Costa; E. Jordão; M.J. Mendes; O.A.A. Santos; F. Bozon-Verduraz; *React. Kinet. Catal. Lett.* 66 (1999) 155.
- [14]. B.C. Gates; J.R. Katzer; A.G.C. Schuit, *Chem. Catal. Processes*; McGraw-Hill: New York, (1979).
- [15]. L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, C.R. Vera, J.M. Parera, *App. Catal. A* 269 (2004) 105.
- [16]. Betizeau, G. Lerercq, R. Maurel, C. Bolivar, H. Charcosset, L. Tournayan, *J. Catal.* 45 (1976) 179.
- [17]. F.H. Ribeiro, A.L. Bonivardi, C. Kim, G.A. Somorjai, *J. Catal.* 150 (1994) 186.
- [18]. P. Biloen, F.M. Duatzenberg, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 50 (1977) 77.
- [19]. M. Boudart, A. Aldag, J.E. Benson, V.A. Dougharty, C.G. Harkings, *J. Catal.* 6 (1966) 92.
- [20]. M. Boudart, in: *Proceedings of the 6th International Congress of Catalysis*, The Chemical Society, London, (1976), p. 1.
- [21]. W.M.H. Sachtler, R.A. van Santen, *Adv. Catal.* 26 (1977) 69.
- [22]. R. Coekelbergs, A. Frennet, G. Lienard, P. Resibois, *J. Phys. Chem.* 39 (1963) 604.
- [23]. J.A. Dalmon, G.A. Martin, *J. Catal.* 66 (1980) 214.
- [24]. F.G. Gault, *Adv. Catal.* 30 (1981) 1.
- [25]. K. Kostov, H Rauscher, D Menzel, *Surf Sci* 278 (1992) 62.
- [26]. F.M. Hoffmann , M.D. Weisel, *Surf Sci* 269-270 (1992) 495.
- [27]. W.K. Kuhn, J.W. He, D.W. Goodman, *J Vac Sci Technol A* 101(1992) 2477.
- [28]. K. Hadjiivanov, J.C. Lavalley, J. Lamotte, F. Maugé, J. Saint-Just, M. Chez, *J Catal* 176 (1998) 415.
- [29]. G.H. Yokomizo, C. Louis, A.T. Bell, *J Catal* 120 (1989) 1.
- [30]. Reyes JA, Vrinat M, Breyse M, Mauge F and Lavalley JC, *Catal Lett* 13:213-219 (1992).

- [31]. T. Narita, H. Miura, K. Sugiyama, T. Matsuda, R.D. Gonzalez, *J Catal* 103(1987) 492.
- [32]. J.L. Robbins, *J Catal* 115 (1989).120.
- [33]. E.A. Seddon, K.R. Seddon KR, *Topics in Inorganic and General Chemistry, Chemistry on Ruthenium*. Elsevier, Amsterdam/New York (1984). Chapter 3.
- [34]. V.M. Desphande, K. Ramnarayan, C.S. Narasimhan., *J. Catal.* 121 (1990) 174.
- [35]. O.A. Ferretti, tesis, Université Pierre et Marie Curie, (1986).
- [36]. S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, G. Capanneli, *J. Mol. Cat.* 78 (1993) 227.
- [37]. S. Galvagno, C. Milone, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, *Catal. Lett.* 17 (1993) 55.
- [38]. Y. Pouilloux, F. Autin, C. Guimon, J. Barrault, *J. Catal.* 176 (1998) 21.

Capítulo 5

Influencia del método de preparación de catalizadores Ru-Sn(2%)/Al₂O₃

1. Objetivos

En este capítulo se presentan los resultados de los estudios realizados sobre el estado de la fase metálica, actividad catalítica y selectividad de catalizadores de Ru-Sn soportados en Al₂O₃ preparados y activados mediante el uso de varias técnicas con el fin de determinar cuál es el efecto conjunto de estos factores y de mejorar la selectividad hacia alcoholes grasos insaturados.

2. Preparación de los catalizadores

Se prepararon catalizadores bimetálicos con 1 % de Ru y 2 % de Sn dado que se ha demostrado en el capítulo anterior que es la composición metálica que produce catalizadores más selectivos para obtener alcohol a partir de oleato de metilo. Los métodos de preparación usados son los descritos en el Capítulo 3 (Experimental). Los catalizadores preparados fueron los que se detallan a continuación.

2.1. Catalizadores monometálicos

- Ru(1%)_{Coimpregnación}: Activado por reducción a 300 °C
- Sn (0.3%)_{Coimpregnación}: Activado por reducción a 300 °C

2.2. Catalizadores bimetálicos

Los catalizadores se prepararon por el método clásico de coimpregnación en exceso de solución

- Ru (1 %)-Sn(2 %) _{calcinado}: activado por calcinación en flujo de aire (4 h, 450 °C) y luego reducido en flujo hidrógeno (4 h, 500 °C)
- Ru (1%)-Sn(2%) _{Reducido}: Activado por reducción en flujo de hidrógeno a 300 °C
- Ru(1 %)-Sn(2%)-B _{Coimpregnación}: Activado por reducción en flujo de hidrógeno a 300 °C

3. Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores se caracterizaron por las siguientes técnicas ya descritas en el Capítulo 3 (Experimental):

- Medidas del contenido de Ru, Sn y Cl (ICP-OES: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy).
- Reducción a Temperatura Programada (TPR).
- Desorción a Temperatura Programada de piridina (TPD-piridina).
- Espectroscopía Infra-roja de transformada de Fourier (FTIR de CO).
- Espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Las reacciones Test utilizadas para caracterizar los catalizadores ya descritas en el capítulo Experimental se mencionan a continuación:

- Deshidrogenación de ciclohexano (DHC).
- Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP).
- Hidrogenación de oleato de metilo

4. Resultados y discusión

4.1. Análisis del contenido metálico por ICP

Los análisis de ICP permitieron determinar que todos los catalizadores bimetalicos presentan una carga metálica muy próxima a las teóricas (1%Ru y 2% de Sn). En la Tabla 1 puede observarse que los métodos de preparación no influyen sobre el tenor final de Ru y de Sn.

Tabla 1: Contenido metálico de los catalizadores obtenidos por ICP.

Catalizador	Activación	Porcentaje de Ru	Porcentaje de Sn
Ru(1%)-B _{Coimpregnación}	Reducción - 300 °C	0.94	-
Sn (0.3%)-B _{Coimpregnación}	Reducción - 300 °C	-	0.31
Ru (1 %)-Sn(2 %)calcinado	Calcinación - 450 °C Reducción - 500 °C	0.96	2.09
Ru (1%)-Sn(2%) _{Reducido}	Reducción - 300 °C	0.95	1.96
Ru(1 %)-Sn(2%)- B _{Coimpregnación}	Reducción - 300 °C	1.01	1.94

4.2. Caracterización por TPR

La Figura 1 presenta los perfiles TPR de los catalizadores mono y bimetalicos. Los perfiles de reducción de los catalizadores monometálicos de Ru y Sn soportados en alúmina fueron discutidos en el capítulo anterior. Por lo tanto, aquí solo se comenta

los que se considera más destacable. El perfil de reducción del catalizador monometálico de Sn es muy ancho (150 °C a 550 °C). Observándose dos bandas de reducción (200-300 °C y 380-520 °C) que son debidas a la reducción del 80 % de los óxidos de Sn^{+4} a Sn^{+2} con diferente interacción con el soporte [1-3]. El catalizador monometálico de Ru muestra dos picos de reducción (120 °C y 173°C). El primer pico se asigna a la reducción de especies cloradas y el segundo a especies oxiclорadas de Ru [4]. Estos argumentos están basados en una eliminación incompleta de cloro durante la etapa de calcinación. De acuerdo a Maroto y col. [5] el uso de RuCl_3 como precursor origina la presencia de especies de cloro residuales sobre la superficie del catalizador, las que afectan la adsorción de H_2 y CO.

En el caso de los catalizadores bimetálicos, el pico atribuido a la reducción de especies de Ru cloradas se desplaza a valores de temperatura superiores y se observa una influencia muy fuerte del método de preparación o activación sobre los perfiles de reducción. Esto, claramente, indica diferente interacción entre los metales (Ru-Sn).

La presencia de Sn puede bloquear o dificultar el acceso de hidrógeno a los átomos de Ru. El catalizador bimetálico modificado por la adición de B tiene un único pico con un máximo a 150 °C y una larga cola que se extiende hasta 500 °C. La zona bien definida del pico puede atribuirse a la co-reducción simultánea de Ru y Sn [6] y una banda ancha entre 200 y 500 °C que se atribuye a especies de Sn segregadas del Ru. El comportamiento del sistema Ru-Sn es similar a lo encontrado en catalizadores Pt-Re soportado el cual se ha sido explicado como un efecto promocional por el Pt sobre el Re [7, 8]. En ausencia de B (catalizadores activados por reducción directa o por calcinación reducción) el pico correspondiente a la reducción de Ru es pequeño y la zona atribuida a la reducción de especies de Sn es más importante. Estos resultados podrían ser explicados por un bajo grado de interacción Ru-Sn en estos catalizadores.

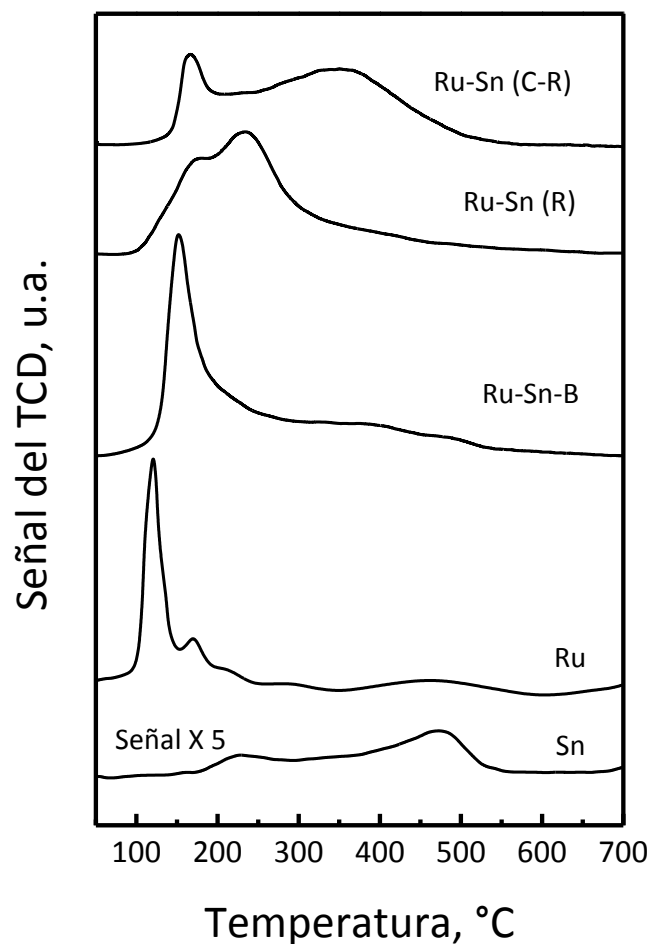


Figura 1: Perfiles de TPR de los catalizadores estudiados.

En conclusión, el catalizador Ru-Sn-B posee la mayor interacción entre el Ru y el Sn, mientras que el catalizador Ru-Sn (activado por calcinación-reducción) posee la menor interacción. Es por ello que en un caso se obtiene un solo pico de reducción y el otro los dos metales se reducen en forma separada. El catalizador Ru-Sn activado por reducción directa presenta un comportamiento intermedio.

4.3. Caracterización por FTIR-CO

La importancia de la interacción metálica fue adicionalmente estudiada usando la técnica de FTIR –adsorción de CO. El CO se adsorbe sobre sitios de Ru metálicos pero no sobre los sitios de Sn. Actualmente se acepta que las bandas que surgen de la

adsorción de CO sobre catalizadores de rutenio soportado pertenecen a uno de los tres grupos [9]: HF₁ (alta frecuencia 1) a 2156-2133 cm⁻¹, HF2 a 2100-2060 cm⁻¹ y LF (baja frecuencia) bandas a aproximadamente 2040 ± 40 cm⁻¹.

Los espectros de FTIR de CO quimisorbido se muestran en la Figura 2 para los catalizadores de Ru. Los espectros registrados se muestran solo en el rango de longitud de onda entre 1800 – 2200 cm⁻¹ que es la zona más relevante debido a que aparecen los picos principales de adsorción de Ru⁰-CO a 2038-2042 cm⁻¹. Estos picos se atribuyen a la adsorción lineal de CO sobre Ru⁰ [10-12], mientras que la banda a bajas longitud de onda pueden deberse a la presencia de especies policarbonílicas de Ruⁿ⁺ (CO)_x [9, 13, 14].

En los catalizadores monometálicos de Ru, la banda característica de Ru⁰-CO a 2040 cm⁻¹ está acompañada por bandas a mayores número de onda localizadas entre 2141 y 2076 cm⁻¹. Estas bandas pueden deberse a la presencia de Ruⁿ⁺ en especies cloradas [15]. Este tipo de bandas se encontraron en haluros carbonilos de Ru con diversos estados de oxidación [16]. Ha sido reportado [17] que el Ru₂(CO)₆Cl tiene dos bandas a 2143 cm⁻¹ y 2083 cm⁻¹.

Se puede observar que la adición de Sn disminuye considerablemente la cantidad de CO quimisorbido, posiblemente debido al efecto bloqueante del Sn sobre los sitios de Ru. Es importante observar que todos los catalizadores Ru-Sn sin B independientemente de las condiciones de activación tienen similares (pero menos intensas) bandas de absorción de IR. Puede observarse que los picos de absorción a 2140, 2076 y 2040 cm⁻¹ están presentes en todas las muestras. Por otro lado, el espectro obtenido para el catalizador Ru-Sn-B no solo se reduce en intensidad sino que además está muy modificado: la banda a 2143 cm⁻¹ desaparece completamente y la banda a 2076 cm⁻¹ se torna más importante. Estas modificaciones podrían reflejar una fuerte modificación en la estructura electrónica del Ru y la presencia de pequeñas cantidades de especies Ruⁿ⁺.

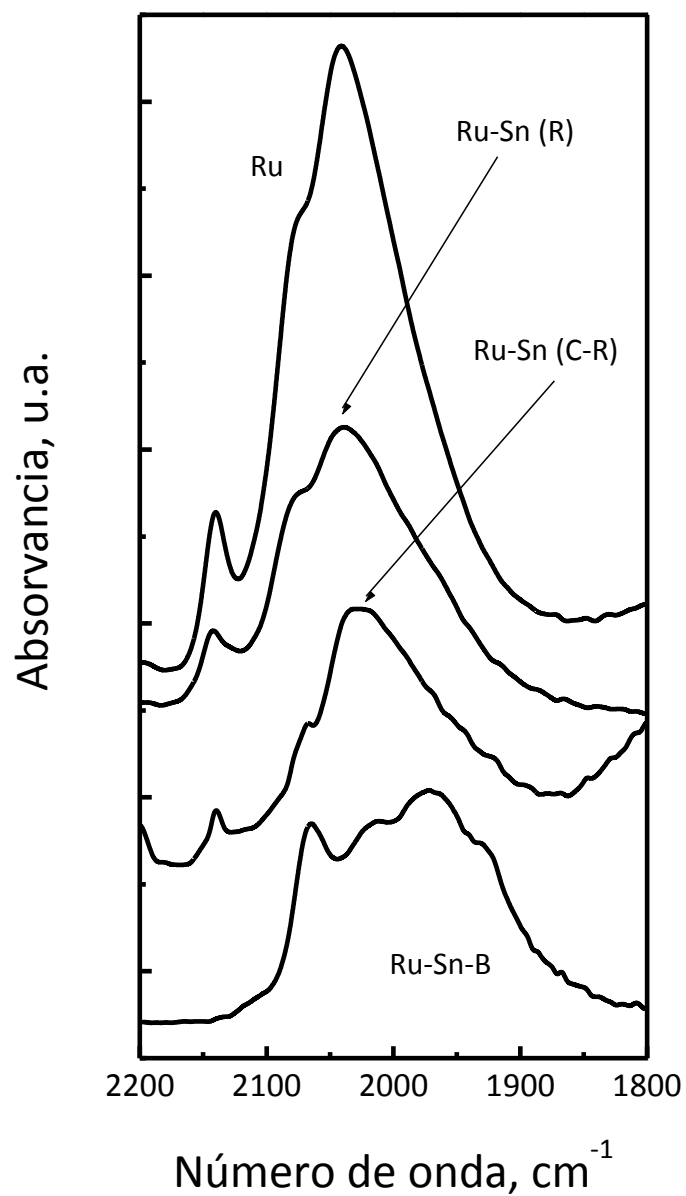


Figura 2: Espectros FTIR para catalizadores bimetálicos y catalizadores monometálicos de Ru

Los resultados de FTIR-CO y de reducción a temperatura programada muestran que los catalizadores preparados por coimpregnación con boro y activado por reducción directa poseen mayor interacción Ru-Sn. La cual modifica las propiedades del Ru.

4.4. Caracterización por XPS

Las experiencias de XPS otorgan información valiosa acerca del estado superficial de varias especies presentes en catalizadores Ru-Sn. El espectro de XPS para catalizadores bimetálicos se presenta en la Figura 3. Como el pico de Ru 3d_{3/2} se solapa con el de C 1s, se empleó el pico de Ru 3d_{5/2} en todos los catalizadores para determinar el estado químico del Ru. El XPS resultante muestra las especies metálicas de Ru⁰ están presentes en todos los catalizadores con valores de energía de enlace (BE) en el rango entre 279.2 y 280.8 eV que está de acuerdo con los valores del Ru metálico reportados en la literatura [18-20]. Además, se encontró un pico adicional de Ru 3d_{5/2} alrededor de los 284 eV que puede asignarse a la presencia de especies de Ru oxidado. Resultados similares fueron publicados por Elmasides y col [21] quienes reportaron que luego de una alta temperatura de reducción (550 °C), cerca del 20% del Ru se encontraba como estado Ru⁺² sobre Al₂O₃.

La incompleta reducción del Ru ha sido previamente publicada para catalizadores monometálicos Ru/Al₂O₃ [4]. Se debe señalar que el catalizador que contiene B exhibe una mayor proporción de Ru reducido y que el catalizador activado por calcinación/reducción tiene la menor cantidad de Ru metálico (ver Tabla 2).

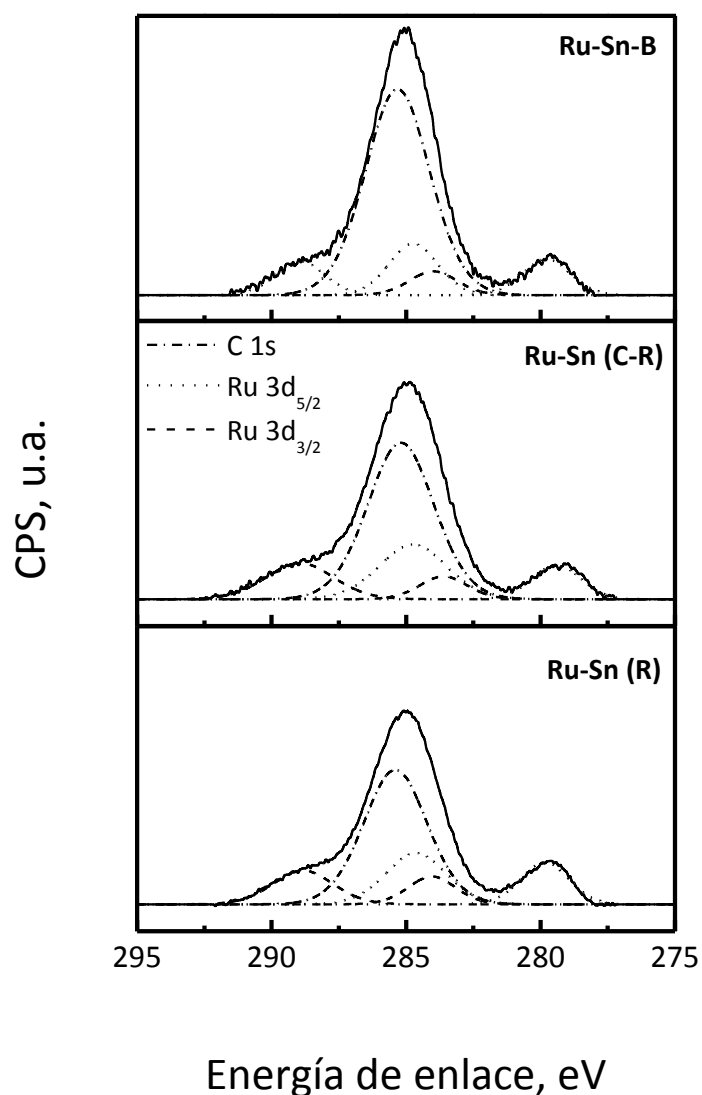


Figura 3: XPS de catalizadores bimetalicos

La técnica de XPS no distingue especies entre Sn^{+2} y Sn^{+4} debido que la diferencia de energía de enlace es excesivamente baja (menos de 0.5 eV.). No se han encontrados picos en el rango de 484-485 eV (Figura 4) sugiriendo que Sn metálico estuvo ausente en tres catalizadores o que había pequeñas cantidades (cerca del límite de detección de XPS). Estos resultados están de acuerdo con los publicados por otros autores que muestran que la reducción del estaño no llega hasta el estado metálico [3,

22]. La mayor parte del Sn^{+4} que es reducido a Sn^{+2} está fuertemente estabilizada por la interacción con el soporte alúmina.

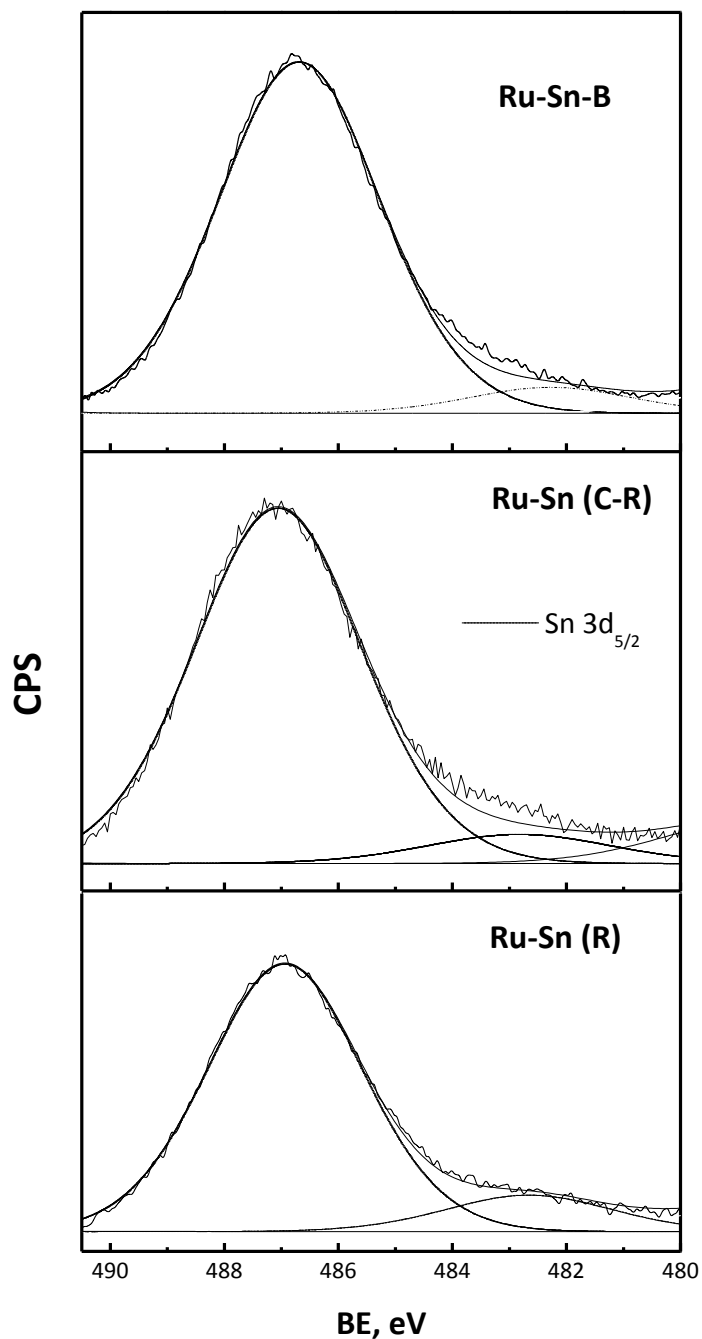


Figura 4. Espectro de XPS de Sn 3d para los catalizadores bimetálicos

En los catalizadores de Ru-Sn-B un solo de pico de B 1s (Figura 5) a 192.8 eV ha sido encontrado, el cuál puede atribuirse a B^{3+} posiblemente en la forma de borato

sódico adsorbido sobre el soporte alúmina cerca de los ensambles (clusters) de Ru. En el espectro de B 1s, no se observó un pico cercano a 187 eV, indicando la ausencia de boro metálico en el presente sistema catalítico [23]. El corrimiento de -0.5eV observado en la energía de enlace del B⁺³ implica un incremento en su densidad electrónica posiblemente debido a la transferencia de carga desde los átomos de Ru. Por esta razón, la energía de enlace del Ru es 280.8 eV para estos catalizadores, un valor mayor que los encontrados para catalizadores sin B (279.3 eV).

En la Figura 5 también se observa a 199 eV la presencia de especies cloradas que proviene de las sales precursoras. A pesar de los tratamientos del catalizador, el cloro no se elimina completamente [23].

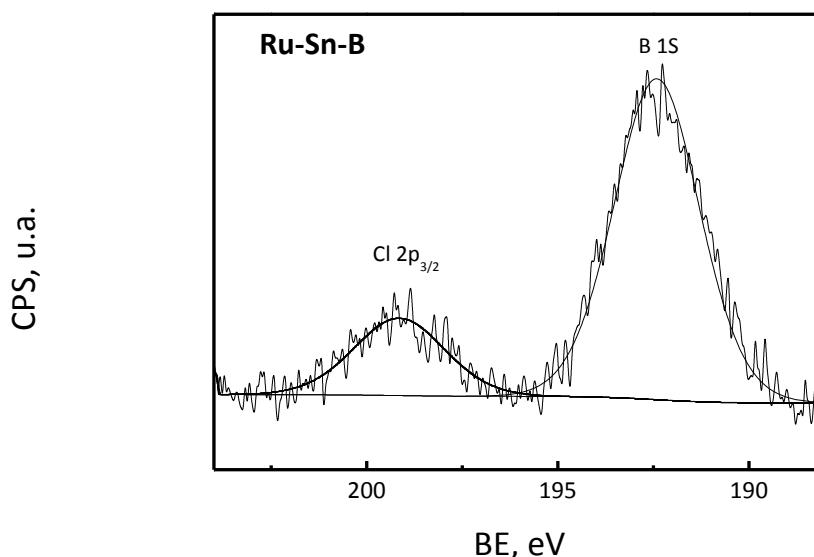


Figura 5. Espectro de XPS de Cl 2p/B 1s para el catalizador reducido con NaBH₄

La relación superficial atómica Ru/Al, Sn/Al, Sn/Ru y Ru⁰/Ruⁿ⁺ calculada a partir de los datos de XPS se presentan en la Tabla 2. De acuerdo a la composición química de los catalizadores las relaciones atómicas Ru/Al y Sn/Al fueron 0.0052 y 0.0089 por lo que la relación teórica másica Sn/Ru es de 1.71. Puede observarse de la Tabla 2 que todos los catalizadores poseen mayor relación Ru/Al obtenida por XPS que la másica, es decir hay un enriquecimiento superficial de Ru. En el caso del Sn, se puede observar

que el catalizador preparado con borohidruro posee una relación atómica Sn/Al obtenida por XPS mayor que la másica y que los catalizadores preparados sin B independiente del método de activación (reducción directa o calcinación–reducción) tienen similar relación Sn/Al obtenida por XPS que la másica.

Tabla 2. Relación atómica superficial (XPS) de especies metálicas y contenido de cloro por análisis químico de catalizadores bimetálicos.

Catal.	Ru/Al	Sn/Al	Sn/Ru	Ru ⁰ /Ru ^{nt}	Cl %w/w
Ru–Sn–B	0.0226	0.0147	0.65	0.69	0.42
Ru–Sn (R)	0.0130	0.0078	0.60	0.65	0.95
Ru–Sn (C-R)	0.0136	0.0076	0.56	0.45	0.88

Cabe señalar que el catalizador Ru-Sn-B tiene una mayor proporción de Ru y Sn sobre su superficie, virtualmente el doble que la encontrada por otros catalizadores sin B. Un enriquecimiento superficial de especies de Ru fue previamente encontrado por Pouilloux y col [6]. Resultados de la Tabla 2 muestran también que el tratamiento con NaBH₄ sirve para eliminar algo de cloro de estos catalizadores, que está de acuerdo con lo encontrado por Echeverri y col [4].

4.5. Caracterización por reacciones test de deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano

Los resultados de los test de actividad catalítica se presentan en la Tabla 3, los valores de conversión de ciclopentano son a los 5 min de comenzada la reacción mientras que los valores de conversión de ciclohexano son el promedio de doce análisis tomados cada 5 min. La actividad hidrogenolítica decae rápidamente debido a la formación y acumulación de coque. A la inversa, la deshidrogenación de ciclohexano no es afectada por la desactivación y es 100% selectiva a la formación de benceno. Puede observarse que los catalizadores monometálicos de Ru tienen una muy buena

actividad para ambas reacciones (deshidrogenación e hidrogenólisis). La adición de Sn, a su vez, disminuye drásticamente la actividad catalítica para ambas reacciones. La alta actividad para ambas reacciones del catalizador Ru-Sn (C-R) en comparación con los otros bimetálicos podría deberse al bajo grado de interacción entre el Ru y Sn. A medida que la interacción Ru-Sn aumenta (catalizador Ru-Sn (R)), la actividad de la función metálica disminuye conduciendo a una disminución de la actividad catalítica para ambas reacciones (comparada con el catalizador Ru-Sn (C-R)). Un mayor incremento en la interacción Sn-Ru (catalizador Ru-Sn-B) produce una disminución adicional en la actividad deshidrogenante como era esperable. No obstante, en este caso la actividad hidrogenolítica no disminuye significativamente. Lo cual es sorprendente, dado que al ser la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano una reacción demandante (según la clasificación de Boudart) es esperable que el catalizador Ru-Sn-B activado por reducción directa posea la menor actividad hidrogenolítica dado que los átomos de Sn destruirían los ensamblajes de Ru necesarios para la reacción.

Tabla 3. Actividad catalítica en deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano.

Catalizador	Conversión (%)	
	Ciclohexano	Ciclopentano
Ru	16.5	75.7
Ru-Sn-B	0.8	4.2
Ru-Sn (R)	2.5	1.9
Ru-Sn (C-R)	2.9	5.9

Los resultados de actividad hidrogenolítica y de deshidrogenación están de acuerdo con los resultados de TPR, FTIR-CO y XPS, donde se encontró que la interacción metálica entre el Ru y Sn crece según el siguiente orden: Ru-Sn (C-R)<Ru-Sn(R)<Ru-Sn-B. Evidentemente, el Sn disminuye la actividad del Ru que es el componente activo para ambas reacciones. Si el Sn (que no presenta actividad en

ambas reacciones) se encuentra en fuerte interacción con el Ru (como es el caso del catalizador Ru-Sn-B) produce una fuerte disminución de la actividad deshidrogenante por un efecto geométrico (boqueo de los átomos activos de Ru) o por un efecto electrónico (modificación de la estructura electrónica del Ru). Si la interacción es débil (como es en los catalizadores Ru-Sn activados por calcinación reducción) la influencia negativa sobre la actividad del Sn es menor debido a que parte del mismo se encuentra depositado en el soporte sin interacción (por lo tanto, sin influir) sobre el Ru.

4.6. Hidrogenación de oleato de metilo

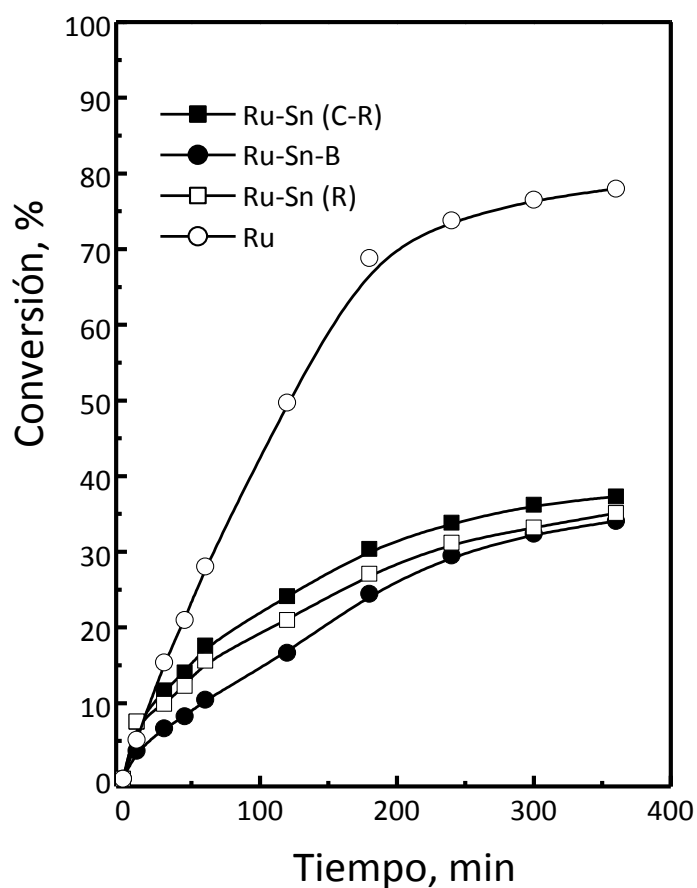


Figura 7. Conversión del oleato de metilo en función del tiempo de reacción

Los resultados de los experimentos de actividad catalítica para la hidrogenación de oleato de metilo se presentan en la Figura 7 donde se encuentran los valores de conversión en función del tiempo. El catalizador monometálico de Ru presenta una alta actividad. En el caso de los catalizadores bimetálicos, el activado por calcinación tiene la mayor actividad, y el catalizador Ru-Sn-B tiene la menor. El orden en la actividad de los catalizadores es la misma que la encontrada para la deshidrogenación de ciclohexano (Tabla 3).

En la Tabla 4 se muestran los valores de selectividad a alcohol oleico, estearato de metilo y alcohol estearílico a los 360 min de reacción y la evolución de productos para los catalizadores Ru-Sn-B se muestran en la Figura 8. Puede observarse en la Tabla 4 que solamente el catalizador con B exhibe una selectividad significativa hacia el producto deseado. Cabe señalar aquí que el catalizador activado por reducción directa tiene inicialmente una selectividad moderada hacia el alcohol oleico, que disminuye con el tiempo de reacción para producir el alcohol estearílico (resultados no mostrados). El estearato de metilo se forma en todos los catalizadores debido a que se produce por la hidrogenación simple del enlace C=C. La mayor cantidad de estearato de metilo se obtiene con el catalizador Ru-Sn (C-R).

Tabla 4: Selectividad a alcohol oleico, estearato de metilo y alcohol estearílico obtenidos a los 360 min de reacción.

Catalizador	Alcohol oleico	Estearato de metilo	Alcohol estearílico
Ru	-	100.0	-
Ru-Sn-B	37.0	53.0	10.0
Ru-Sn (R)	-	76.8	23.2
Ru-Sn (C-R)	-	89.8	10.2

Los productos no identificados (<5%) no fueron incluidos en los cálculos de la selectividad.

Un incremento monótonico para todos los productos se encontró (Figura 8) para el catalizador dopado con B. A partir de oleato de metilo el producto final de las reacciones de hidrogenación del doble enlace C=C y del grupo C=O es el alcohol estearílico. Por lo tanto, se espera que la formación o producción de alcohol estearílico siempre aumente con el tiempo de reacción mientras que la formación de alcohol oleico y de estearato de metilo pase por un máximo debido a que son productos intermedios de la reacción. Es decir, solo se hidrogena el doble enlace C=C o el grupo C=O.

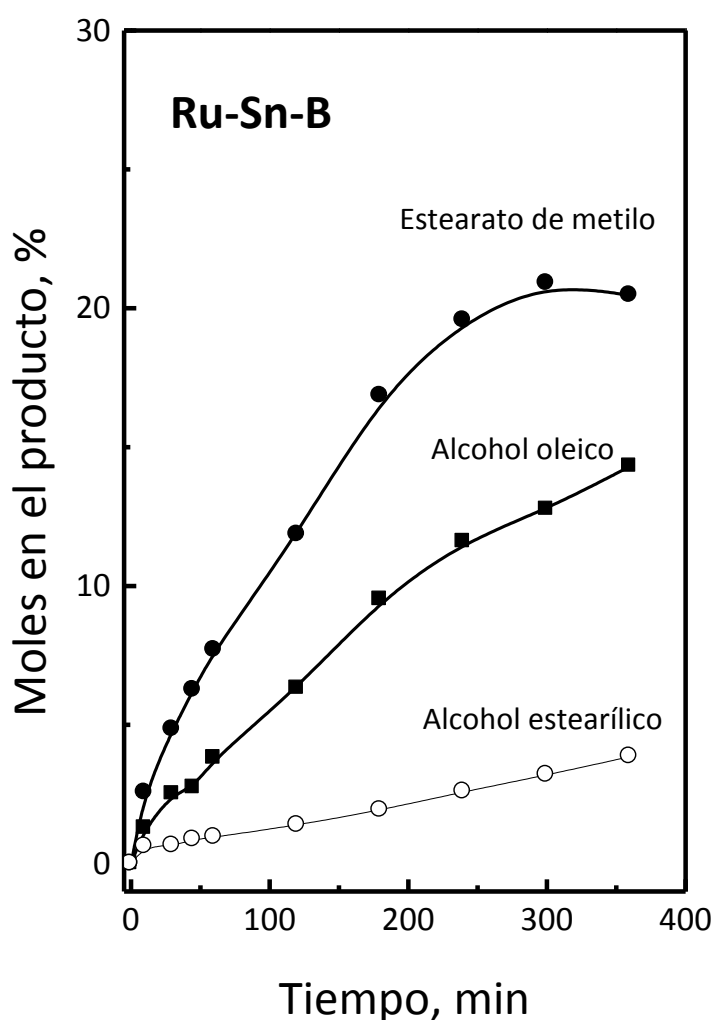


Figura 8: Porcentaje Molar de productos como una función del tiempo para catalizadores Ru-Sn-B/ Al_2O_3 .

Se observa solo un pequeño máximo en la formación de estearato de metilo dado que disminuye ligeramente al final de la reacción. En el caso del alcohol oleico no se observa el máximo. Esto posiblemente sea debido a la lenta formación de alcohol estearílico a partir de este estearato de metilo y del alcohol oleico.

La alta selectividad del Ru-Sn-B a alcohol oleico es posiblemente debida a la combinación de una baja actividad hidrogenante y su alta actividad hidrogenolítica. De acuerdo a estos resultados y considerando que las especies Sn oxigenadas (SnO_x) interaccionan con Ru mejorando la adsorción del oxígeno terminal del grupo C=O en el ester, se puede postular que:

- Las especies de Ru y Sn en los catalizadores Ru-Sn (C-R) están bien dispersas, con un bajo grado de interacción. El estado de oxidación del Sn podría ser mayor (Sn^{4+}).
- Alguna interacción entre Sn y Ru existe en el catalizador Ru-Sn (R). Pueden formarse especies (SnO-Ru) sobre la superficie de Ru o sobre el soporte alúmina. Estos sitios catalíticamente activados para la formación de alcohol insaturado podrían asociarse con la presencia de tales especies ternarias, por su parte especies de Ru segregadas serían los centros activos para la hidrogenación del doble enlace C=C disminuyendo la selectividad a alcohol oleico.
- El catalizador Ru-Sn-B tiene un alto grado de interacción entre Ru y Sn, por lo tanto, los átomos de Ru podrían estar virtualmente cubiertos por las especies Ru-SnO_x y consecuentemente la selectividad a alcohol oleico podría incrementarse por la presencia del Boro.

5. Conclusiones

Los métodos de preparación tienen una marcada influencia sobre el estado electrónico de Ru y su interacción con el Sn, por lo tanto, su actividad metálica es fuertemente modificada. Los resultados de TPR, FTIR-CO y XPS muestran claramente que la incorporación de borohidruro de sodio en la preparación conduce a una alta

interacción Ru-Sn comparada con catalizadores preparados por coimpregnación sin B. La activación de catalizadores Ru-Sn sin B (sea por reducción directa o calcinación-reducción) no produce una fuerte interacción entre estos dos componentes. El grado de interacción entre Ru y Sn afecta fuertemente la selectividad para la hidrogenación de oleato de metilo. Con una fuerte interacción el catalizador es selectivo para la formación de alcohol oleico. Por otro lado, para catalizadores con una débil interacción Ru-Sn, el alcohol insaturado no se produce en una cantidad significativa.

6. Bibliografía

- [1]. R. Burch, *J. Catal.* 71 (1981) 348.
- [2]. V.A Mazzieri, J.M. Grau, J.C. Yori, C.R. Vera, C.L. Pieck, *Appl Catal A* 354 (2009) 161.
- [3]. B.A. Sexton, A.E. Hughes, K. Foger, *J Catal* 88 (1984) 466.
- [4]. V.A. Mazzieri, F. Coloma-Pascual, A. Arcoya, P.C. L'Argentièrre, N.S. Fígoli, *Appl Surf Sci* 210 (2003) 222.
- [5]. A. Maroto, M. Cerro, A. Guerrero, I. Rodríguez I, *Appl Catal A* 283 (2005).
- [6]. Y. Pouilloux, F. Autin, C. Guimon, J. Barrault, *J Catal* 176 (1998) 215.
- [7]. B.H. Isaac, E.E. Petersen, *J Catal* 85 (1984) 8.
- [8]. L. Chen, Y. Li, J. Zang, H. Luo, S. Cheng, *J Catal* 145 (1994) 132.
- [9]. K. Hadjiivanov, J.C. Lavalley, J. Lamotte, F. Mauge, J. Saint-Just, M. Chez, *J Catal* 176 (1998) 415.
- [10]. K. Kostov, H. Rauscher, D. Menzel, *Surf Sci* 278 (1992) 62.
- [11]. F.M. Hoffmann, M.D. Weisel, *Surf Sci* 269-270 (1992) 495.
- [12]. W.K. Kuhn, J.W. He, D.W. Goodman, *J Vac Sci Technol A* 101 (1992) 2477.
- [13]. G.H. Yokomizo, C. Louis, A.T. Bell, *J Catal* 120 (1989) 1.
- [14]. J.A. Reyes, M. Vrinat, M. Breyse, F. Mauge, J.C. Lavalley, *Catal Lett* 13 (1992) 213.

- [15]. T. Narita , H. Miura, K. Sugiyama, T. Matsuda, R.D. Gonzalez, *J Catal* 103 (1987) 492.
- [16]. J.L. Robbins, *J Catal* 115 (1989) 120.
- [17]. E.A. Seddon, K.R. Seddon, *Topics in Inorganic and General Chemistry, Chemistry on Ruthenium*. Elsevier, Amsterdam/New York, Capítulo 3 (1984)..
- [18]. S.H. Xie, M.H. Qiao, H.X. Li, W.J. Wang, J.F. Deng, *Appl Catal A* 176 (1999) 129.
- [19]. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation (1992).
- [20]. Y. Pouilloux, F. Autin, C. Guimon, J. Barrault, *J Catal* 176 (1998) 215.
- [21]. C. Elmasides, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, , *J Phys Chem B* 103 (1999) 5227.
- [22]. S.R. Adkins, B.H. Davis , *J Catal* 89 (1984) 371.
- [23]. Y. Okamoto, Y. Nitta, T. Imanaka, S. Teranishi,. *J Chem Soc Faraday Trans* 75 (1979) 2017.

Capítulo 6

Influencia de las condiciones de reacción y análisis cinético de la hidrogenación selectiva de Oleato de Metilo y Ácido Oleico en catalizadores de Ru-Sn-B/Al₂O₃

1. Objetivos

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de la influencia de las variables de operación (temperatura, presión, relación reactivo/solvente) sobre la actividad y selectividad en la reacción de hidrogenación de oleato de metilo y ácido oleico a alcohol oleico. Además, se pretende determinar las condiciones óptimas de reacción para ambos reactivos.

2. Preparación de los catalizadores

Se usó como soporte γ -Al₂O₃ (Cyanamid Ketjen CK-300, volumen de poro = 0.5 cm³ g⁻¹, Sg (BET) = 180 m² g⁻¹, 35-80 mesh). El soporte fue previamente calcinado a 4 h a 500 °C en aire (10 °C min⁻¹) a fin de eliminar cualquier contaminación de compuestos orgánicos.

Los catalizadores se prepararon por el método de co-impregnación por humedad incipiente utilizando borohidruro de sodio para reducir la fase metálica siguiendo el protocolo descrito en el Capítulo 3 (Experimental). Se ha seleccionado dicho método de preparación porque los resultados presentados previamente muestran que es el método que produce los catalizadores más activos y selectivos para la producción de alcohol oleico. El catalizador estudiado fue el de Ru(1%)-Sn(2%)-B/Al₂O₃ por las mismas razones.

3. Estudio de la influencia de las variables de operación

La influencia de las variables de operación fue estudiada para la hidrogenación selectiva de oleato de metilo y del ácido oleico. Para realizar estas experiencias se utilizaron los reactivos con un grado de pureza del 99% en el caso de oleato de metilo y del 90% en el caso del ácido oleico.

3.1. Reacción de hidrogenación selectiva de Oleato de Metilo

Se estudió la influencia de las siguientes condiciones de operación: agitación, temperatura de reacción, presión de hidrógeno, relación de oleato de metilo/solvente. Finalmente se propuso un modelo cinético simplificado.

3.1.1. Variación de la velocidad de agitación

Primeramente se realizó una serie de experiencias a fines de determinar si el sistema opera en condiciones de control químico o si existen limitaciones difusionales externas y/o internas. Las experiencias se realizaron a 290 °C, 50 atm, cargándose el reactor con 1 g de catalizador, 4 ml de oleato de metilo y 60 ml de solvente (n-dodecano). La agitación se modificó cambiando la velocidad de rotación del agitador, usándose 546, 800 y 1096 rpm.

Los resultados de experiencias realizadas a distintos niveles de agitación se presentan en la Figura 1. Puede verse que en el rango de trabajo estudiado la velocidad de agitación no influye significativamente en la conversión obtenida. Además, la distribución de productos no fue modificada sensiblemente por dichos cambios (resultados no mostrados). Por lo tanto, se consideró que no existen problemas de transferencia de masa externa. Se adopta para todas las experiencias que el agitador gire a 800 rpm.

Los problemas o la existencia de efectos de difusión internos se pueden evaluar utilizando el criterio clásico de Weisz-Prater [1]:

$$\phi = \frac{r_{obs} \cdot \rho_p \cdot d_p^2}{36 \cdot C_s \cdot D_{eff}} \leq 0.3$$

Donde:

r_{obs} = Velocidad de reacción observada

ρ_p = Densidad de las partículas

d_p = diámetro promedio de las partículas de catalizador

C_s = Concentración de oleato de metilo en la superficie externa del catalizador

D_{eff} = Difusividad efectiva del oleato de metilo en el interior de las partículas de catalizador

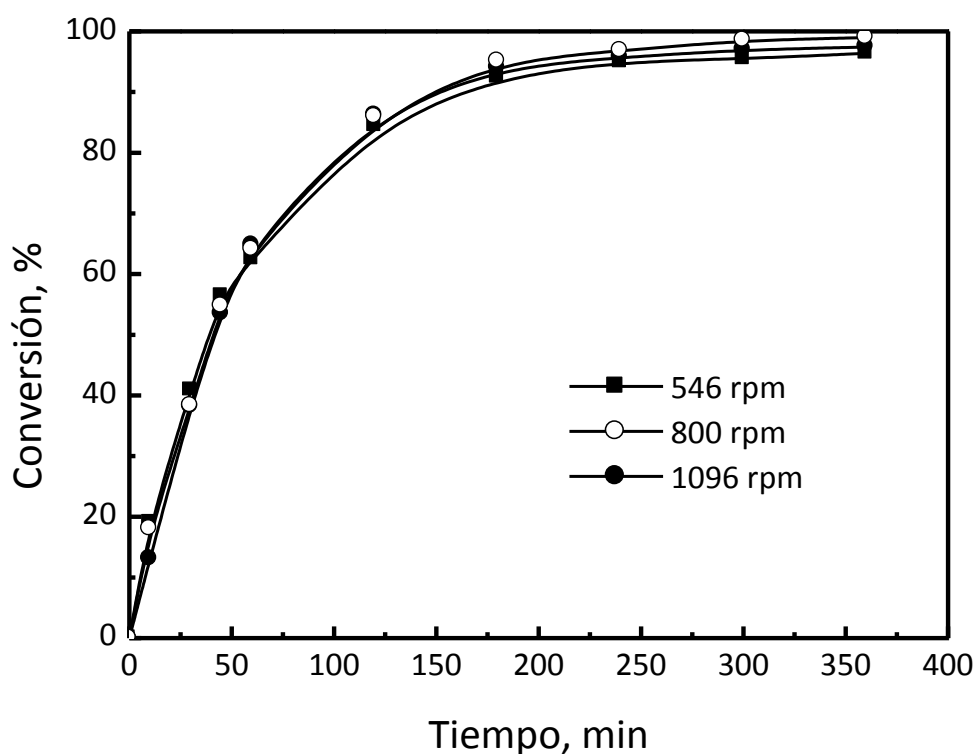


Figura 1: Influencia de la agitación (rpm) sobre la actividad de los catalizadores, $T = 290^\circ\text{C}$, $P = 50 \text{ atm}$, $R_{vo}/S_{te} = 4/60$, $W_{cat} = 1 \text{ gr}$

Si el parámetro ϕ es menor que 0.3 implica que no hay problemas difusivos internos, para asegurarse que eso ocurre en todos los casos estudiados debería usarse la máxima velocidad de reacción observada que ocurre a 310°C .

La determinación de la velocidad de reacción observada se realizó graficando los valores de conversión/tiempo de reacción en función del tiempo, la extrapolación a tiempo de reacción cero permite el cálculo de la máxima velocidad de reacción observada. La Figura 2 muestra los datos de conversión/tiempo de reacción en función del tiempo para todas las temperaturas estudiadas.

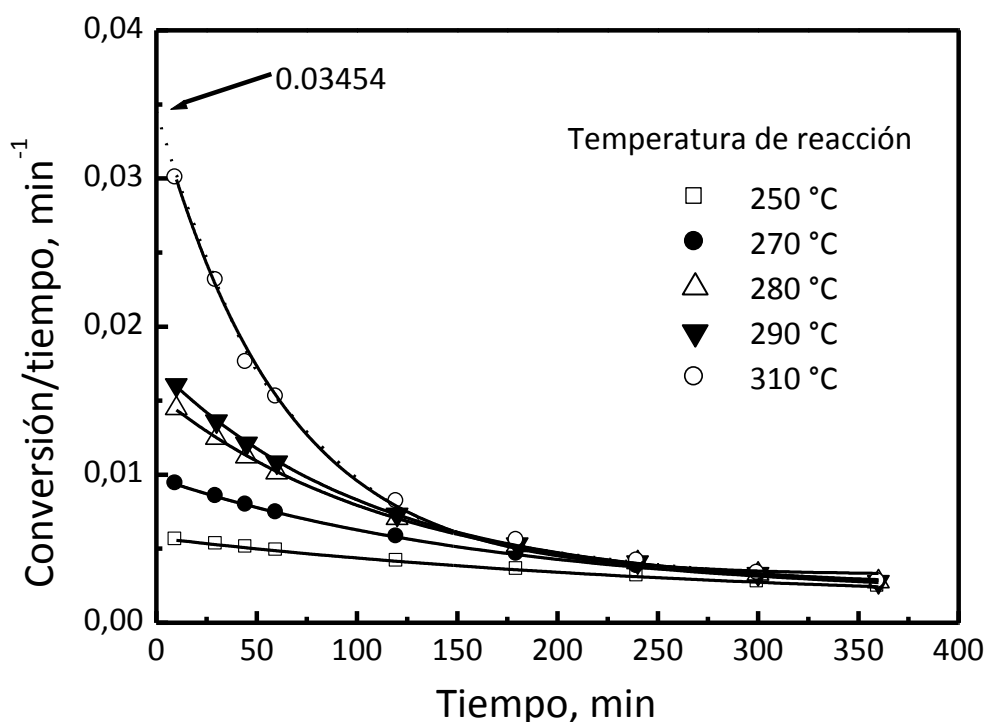


Figura 2: Determinación de la velocidad de reacción observada inicial a diferentes temperaturas de reacción. $P = 50 \text{ atm}$, $\text{rpm} = 800$, $R_{\text{vo}}/\text{Ste} = 4/60$, $W_{\text{cat}} = 1 \text{ gr}$

La Tabla 1 presenta los valores de velocidad inicial observada (máxima) obtenida usando el procedimiento descrito a las temperaturas de operación usadas. Los valores reportados tienen en cuenta la concentración de oleato de metilo usada y la masa de catalizador.

Como era esperable, la máxima velocidad de reacción observada corresponde a la máxima temperatura de reacción usada. La mayor velocidad de reacción observada de consumo de oleato de metilo (r_{obs}) estimada a partir de la Figura 2 fue de

$6.89 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$. A partir del valor de la porosidad del soporte y conociendo que la densidad del sólido del soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) es 3.65 g cm^{-3} se puede fácilmente determinar el valor de la densidad de partícula ($\rho_p = 1.29 \text{ g cm}^{-3}$). El tamaño medio de las partículas (d_p) correspondientes al rango de tamiz usado es 0.034 cm . La mayor velocidad de reacción observada fue la inicial (es decir, a tiempo de reacción cero), por lo tanto la concentración de oleato de metilo en la superficie externas de las partículas de catalizador (C_s), calculadas a partir de la relación oleato de metilo/solvente en la mezcla de reacción fue de $1.84 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$. El valor de difusividad molecular del oleato de metilo usado es $1.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [2]. Considerando los valores de porosidad y densidad de la partícula la difusividad efectiva es de $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Finalmente el valor de $\Phi = 0.12$ fue obtenido, por lo tanto puede asegurarse la ausencia de efectos difusivos internos sobre la velocidad de reacción.

Tabla 1: Velocidad inicial de reacción máxima observada a distintas temperaturas de reacción. $P = 50 \text{ atm}$, $\text{rpm} = 800$, $\text{Rvo/Ste} = 4/60$, $\text{Wcat} = 1 \text{ gr}$

Temperatura de reacción, °C	Velocidad inicial de reacción observada, gmol/g.s
250	$1.13 \cdot 10^{-06}$
270	$1.92 \cdot 10^{-06}$
280	$3.03 \cdot 10^{-06}$
290	$3.39 \cdot 10^{-06}$
310	$6.89 \cdot 10^{-06}$

3.1.2. Variación de la temperatura de reacción

Se evaluó la actividad catalítica a 250 °C , 270 °C , 290 °C y 310 °C , manteniéndose la presión de operación (50 atm), velocidad de agitación (800 rpm), masa de catalizador (1 g), volumen de oleato de metilo (4 ml) y volumen de solvente (60 ml , n -dodecano) constantes para todas las experiencias. Como era esperable, se observa en la Figura 3 que el aumento de la temperatura de reacción produce un aumento de la

conversión. Al final de la reacción (6 h), esta se incrementa desde un 80 % hasta el 100 % cuando la temperatura de reacción se aumenta de 250 °C a 310 °C.

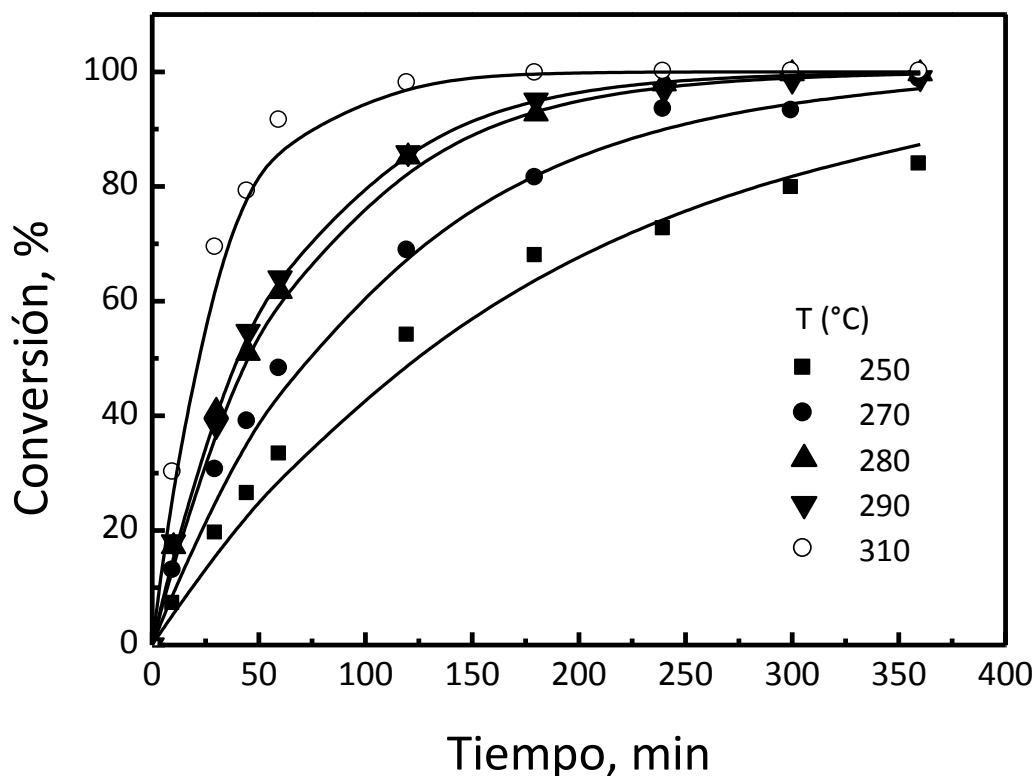


Figura 3: Conversión en función del tiempo para diferentes temperaturas de reacción. P= 50 atm, rpm = 800, Rvo/Ste = 4/60, Wcat = 1gr

Es interesante comparar el rendimiento a los distintos productos de la reacción (alcohol oleico, estearato de metilo y alcohol estearílico) en función del tiempo a diversas temperaturas de reacción. La Figura 4 presenta los valores de rendimiento a alcohol oleico en función del tiempo de reacción.

Puede observarse que en todos los casos se produce un máximo de rendimiento al producto deseado en función del tiempo de reacción. Como se ha comentado previamente, esto se debe a que el alcohol oleico es un producto intermedio de reacción y que una vez producido en las condiciones de reacción puede hidrogenarse a alcohol estearílico que es el producto final. Se puede observar que a

250 °C el máximo rendimiento se obtiene a altos tiempos de reacción (aproximadamente a 150 min).

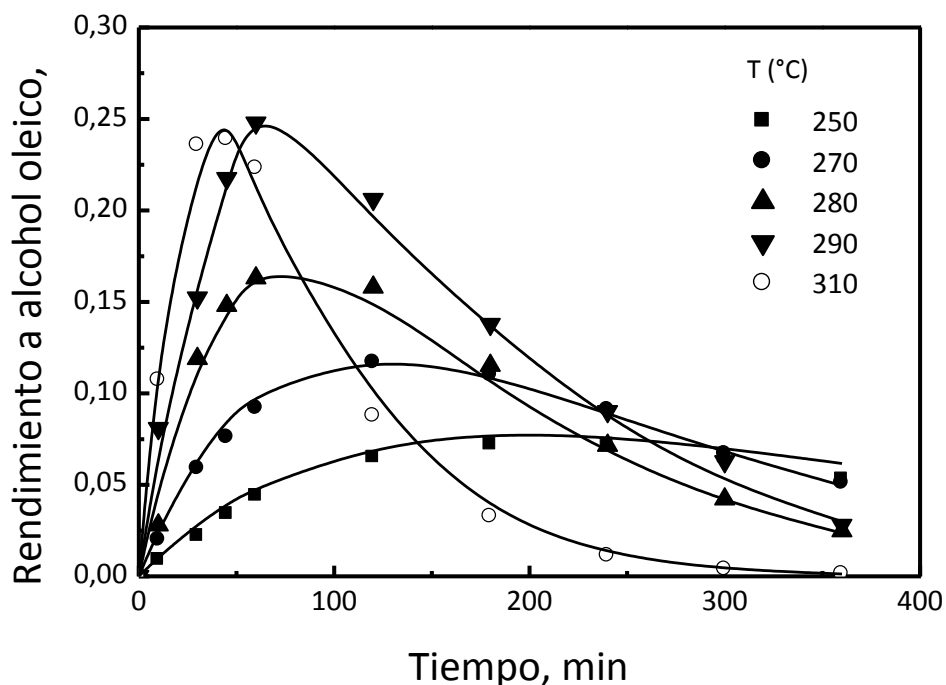


Figura 4. Rendimiento a alcohol oleico a diferente temperatura de reacción.
 $P = 50 \text{ atm}$, $\text{rpm} = 800$, $R_{\text{vo}}/S_{\text{te}} = 4/60$, $W_{\text{cat}} = 1 \text{ gr}$

Además, se observa que el máximo rendimiento a alcohol oleico se desplaza a menores tiempos de reacción a medida que aumenta la temperatura de reacción. Esto se debe a que a mayores temperaturas de reacción tanto la hidrogenación del doble enlace -C=C- como la del grupo carbonilo -C=O aumentan produciéndose la transformación de alcohol oleico a estearílico a menores tiempos de reacción.

La Figura 5 presenta el rendimiento de alcohol estearílico en función del tiempo a las diversas temperaturas de reacción estudiadas.

Se observa que el rendimiento a alcohol estearílico aumenta continuamente con el tiempo de reacción debido a que se trata de un producto final de reacción. A mayores temperaturas de reacción su producción se incrementa.

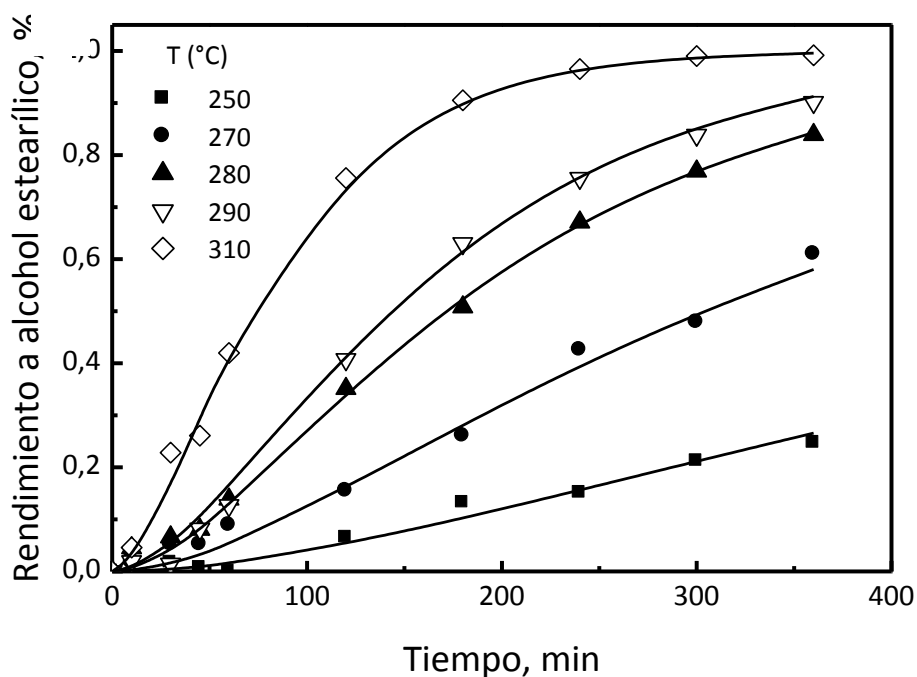


Figura 5. Rendimiento a alcohol estearílico a diversas temperaturas de reacción.
 $P = 50 \text{ atm}$, $\text{rpm} = 800$, $\text{Rvo/Ste} = 4/60$, $\text{Wcat} = 1 \text{ gr}$

La Figura 6 muestra el rendimiento a estearato de metilo en función del tiempo a diversas temperaturas de reacción. La formación de estearato de metilo a partir de oleato de metilo solo involucra la hidrogenación del doble enlace -C=C- . Dado que es un producto intermedio de reacción ya que puede posteriormente transformarse en alcohol estearílico presenta un máximo con el tiempo de reacción. Nuevamente, a mayores temperaturas de reacción el máximo se produce a menor temperatura. En el caso de la experiencia realizada a 250 °C no alcanza a observarse el máximo en el tiempo de reacción usado.

La selectividad a alcohol oleico fue definida como el porcentaje molar dentro de los productos de la reacción (alcohol oleico, estearato de metilo y alcohol estearílico). Esta variable pasa por un valor máximo en función del tiempo de reacción como puede verse en la Figura 7.

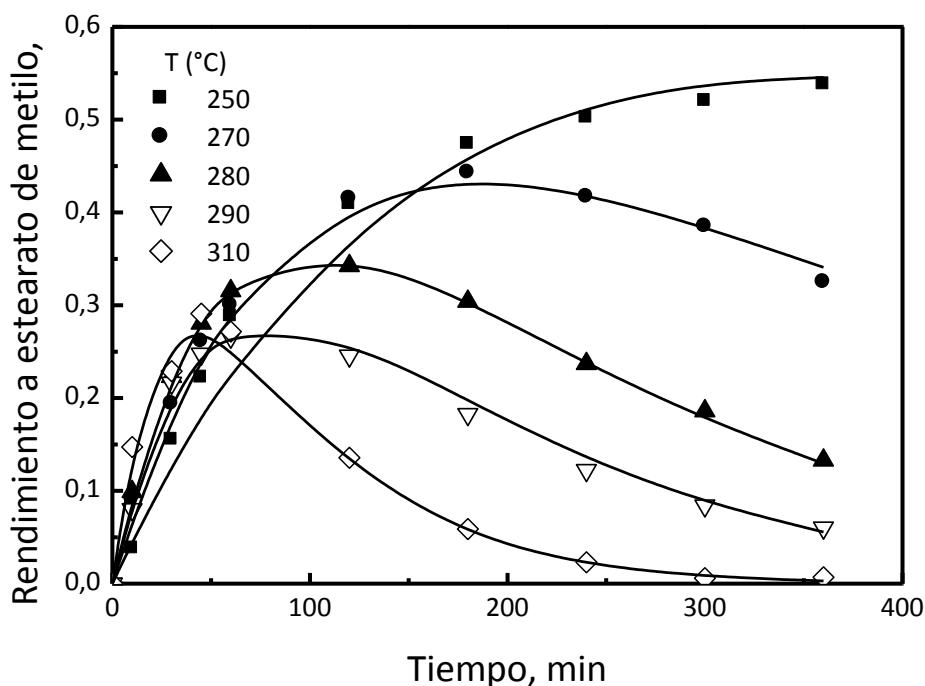


Figura 6. Rendimiento a estearato de metilo. $P = 50 \text{ atm}$, $\text{rpm} = 800$, $R_{\text{vo}}/\text{Ste} = 4/60$, $W_{\text{cat}} = 1 \text{ gr}$

A altos tiempos de reacción, el alcohol oleico formado por la hidrogenación selectiva del oleato de metilo es totalmente hidrogenado al correspondiente alcohol graso saturado (alcohol estearílico) como puede observarse en la Figura 5. Mayores selectividades son alcanzadas a 290 °C. A altas temperaturas (310 °C) la velocidad de hidrogenación se incrementa notablemente de modo que el intermediario alcohol oleico es rápidamente transformado a alcohol estearílico, que es el producto final de la reacción de hidrogenación. Como es esperado, el máximo de selectividad se desplaza a mayores tiempos de reacción a medida que disminuye la temperatura de reacción.

La máxima selectividad a alcohol oleico para cada temperatura de reacción es presentada en la Tabla 2. Estos resultados pueden explicarse considerando que las energías de activación de las reacciones hidrogenolíticas son normalmente mayores que las correspondientes a las reacciones de hidrogenación del doble enlace $-C=C-$. En este caso, al aumentar la temperatura, las velocidades de transformación de los

ésteres metílicos presentes en los respectivos alcoholes se favorecen frente a la hidrogenación simple de los dobles enlaces.

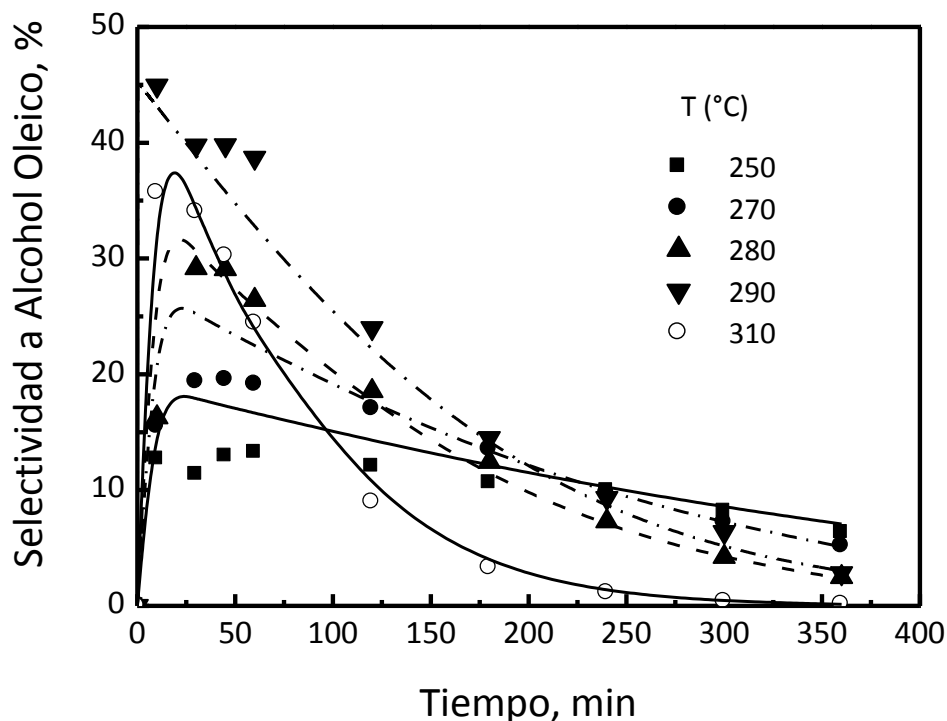


Figura 7: Selectividad a alcohol oleico en función del tiempo a diferentes temperaturas de reacción. P = 50atm, rpm=800, Rvo/Ste = 4/60, Wcat = 1gr

Tabla 2: Selectividad a los diferentes productos de la reacción a diferentes temperaturas y tiempos de reacción donde la selectividad a alcohol oleico es máxima.

Temperatura de reacción, °C	Tiempo de reacción, min	Selectividad		
		Alcohol oleico	Estearato de metilo	Alcohol estearílico
250	60	0.13	0.87	0.00
270	30	0.19	0.64	0.17
280	30	0.29	0.55	0.16
290	10	0.45	0.44	0.11
310	10	0.36	0.49	0.15

3.1.3. Influencia de la presión de Hidrógeno.

Una vez determinada la temperatura óptima que favorece la producción de alcohol oleico, se estudió el efecto de la presión de trabajo, realizándose experiencias a distintos niveles de la misma (20.5, 50 y 61.5 atm) manteniéndose la temperatura operación (290 °C), masa de catalizador (1 g), volumen de oleato de metilo (4 ml), volumen de solvente (60 ml, n-dodecano) y la velocidad de agitación (800 rpm) constantes para todas las experiencias. La Figura 8 presenta la Conversión en función del tiempo a diferentes presiones de operación. Se puede observar que al aumentar la presión de 20.5 a 50 atm se produce un aumento de la conversión significativo. No obstante, un mayor incremento de la presión hasta 61.5 atm no tiene efectos apreciables sobre la misma.

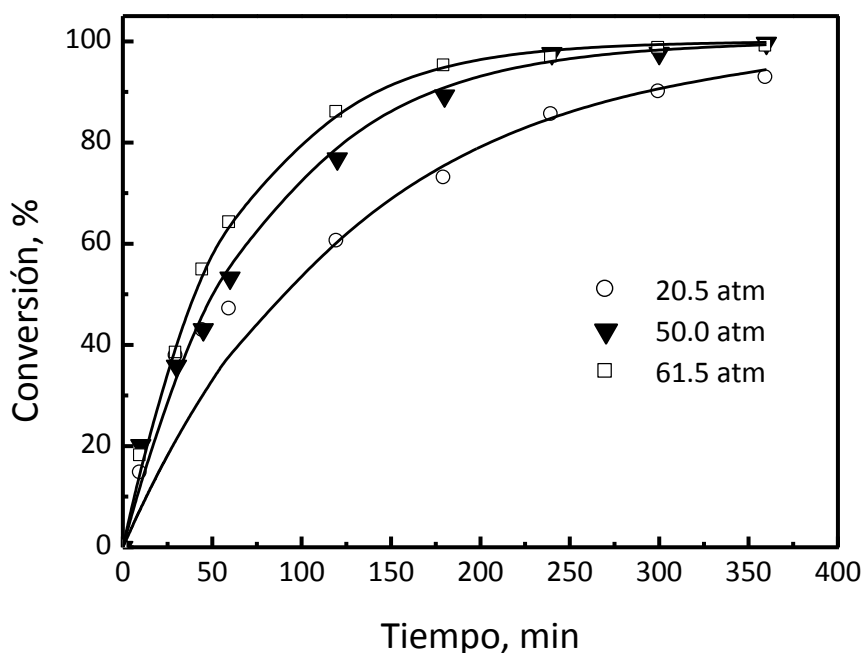


Figura 8: Conversión en función del tiempo a diferentes presiones de operación.
 $T = 290^{\circ}\text{C}$, rpm=800, Rvo/Ste = 4/60, Wcat = 1gr

Si bien un incremento de la presión produce un aumento de la conversión global, el efecto de la misma es más importante sobre la distribución de productos. La Figura 9 muestra el rendimiento a alcohol oleico en función del tiempo de reacción. Se puede observar que a 20.5 atm hay un crecimiento monoatómico del rendimiento a alcohol

oleico con el tiempo de reacción. Además, que en las experiencias a 50.0 y 61.5 atm existe un máximo. Sin embargo, al igual que la temperatura de reacción, a mayor presión de trabajo menor es el tiempo al cual aparece el máximo rendimiento a alcohol oleico. A alta presión (61.5 atm) se obtiene el menor rendimiento a alcohol oleico debido a que a mayor presión se favorece la formación de estearílico como puede observarse en la Figura 10.

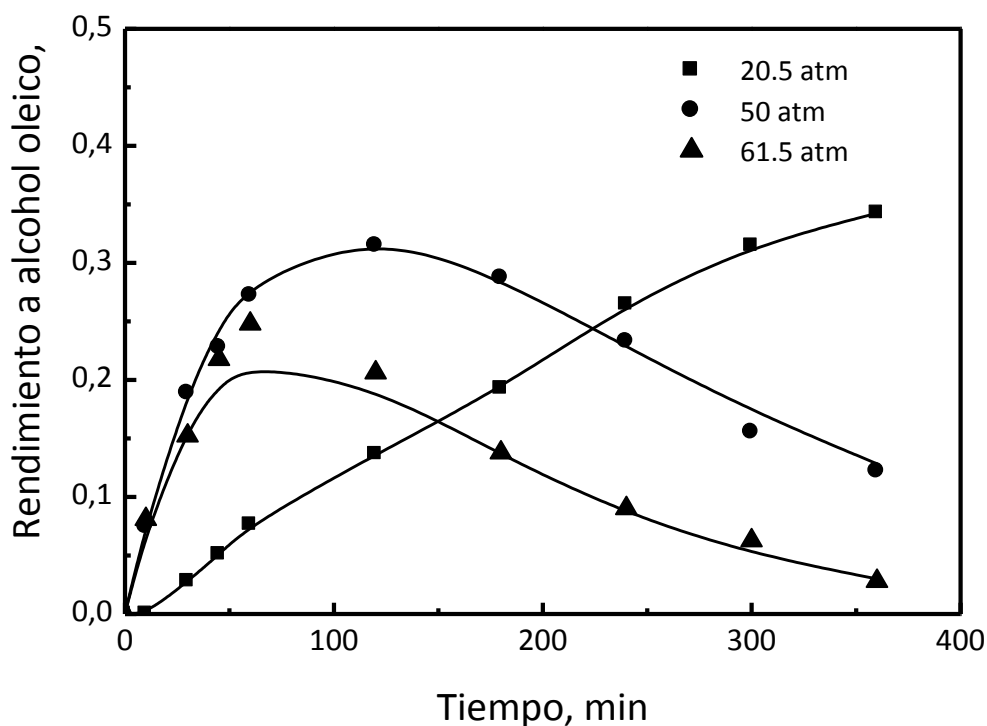


Figura 9. Rendimiento a alcohol oleico en función del tiempo a diferentes presiones de reacción. $T = 290^{\circ}\text{C}$, $\text{rpm}=800$, $\text{Rvo/Ste} = 4/60$, $\text{Wcat} = 1\text{gr}$

La variación del rendimiento a estearato de metilo en función del tiempo de reacción a los tres valores de presión estudiados puede observarse en la Figura 11. Aquí nuevamente se observa que el rendimiento a dicho producto pasa por un máximo que es fácilmente explicado teniendo en cuenta que es un producto intermedio de la reacción. Es llamativo que el rendimiento máximo se obtenga a la menor y a la mayor presión de trabajo. Esto podría deberse a que a bajas presiones

ocurre fácilmente la reacción de hidrogenación del doble enlace $-C=C-$ que produce una gran cantidad de estearato de metilo.

A altas presiones de reacción, si bien aumenta la velocidad de hidrogenación del doble enlace $-C=C-$, también lo hace la hidrogenación/hidrogenólisis del grupo $-C=O$. A presiones de trabajo medias (50 atm) el equilibrio entre formación y desaparición de estearato de metilo se produce a un menor nivel de rendimiento.

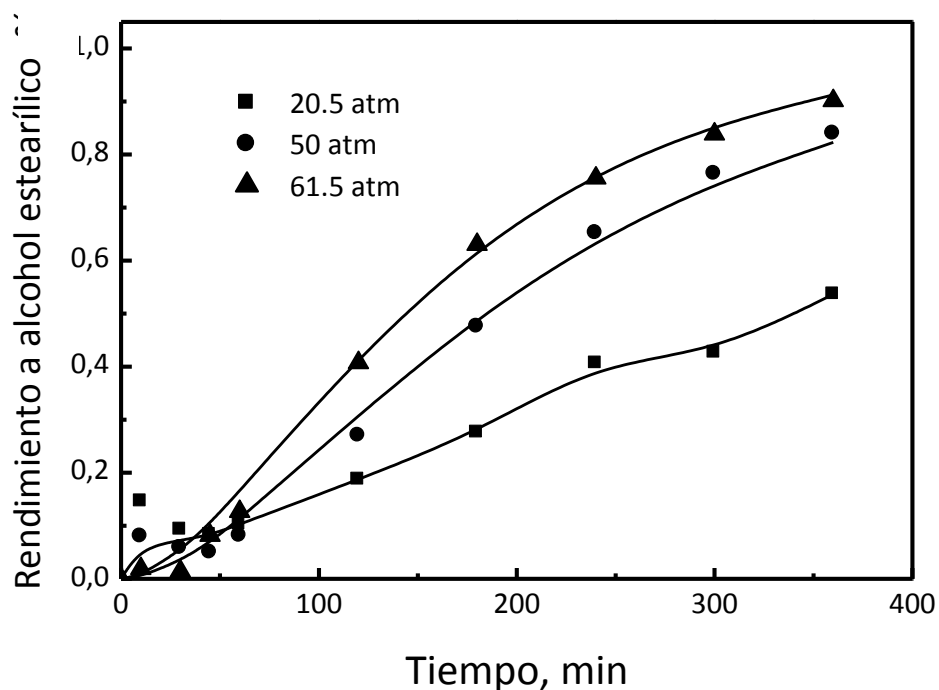


Figura 10. Rendimiento a alcohol estearílico en función del tiempo a diferentes presiones de reacción. $T = 290^{\circ}\text{C}$, $\text{rpm}=800$, $\text{Rvo/Ste} = 4/60$, $\text{Wcat} = 1\text{gr}$

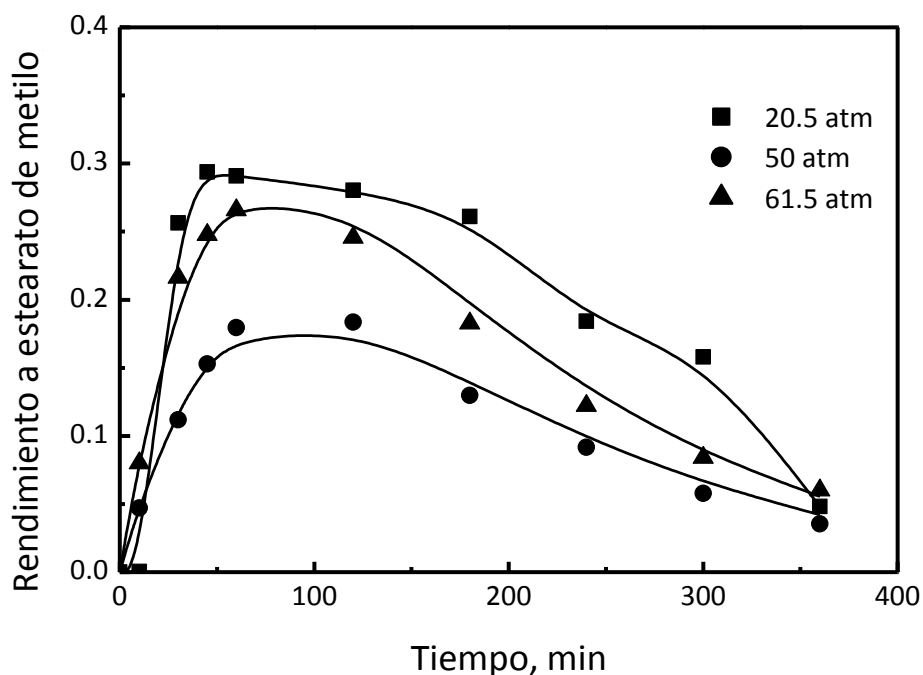


Figura 11. Rendimiento a estearato de metilo en función del tiempo a diferentes presiones de reacción. $T = 290^{\circ}\text{C}$, $\text{rpm}=800$, $\text{Rvo/Ste} = 4/60$, $\text{Wcat} = 1\text{gr}$

La presión de hidrógeno tiene un marcado efecto en los valores de selectividad a alcohol oleico como puede observarse en la Figura 12. A bajas presiones (20.5 atm), la selectividad a alcohol oleico crece monótonicamente durante toda la reacción. A mayores presiones (50 y 61.5 atm) se alcanza un máximo en la selectividad al comienzo de la reacción. La selectividad al producto deseado es mayor a valores de presión intermedios ya que refleja el compromiso entre la formación de alcoholes insaturados y la hidrogenación del doble enlace -C=C- a altas presiones.

El efecto de la presión es similar al de la temperatura: al aumentar la presión aumenta la proporción de alcohol estearílico y aumenta la selectividad de alcohol oleico. Esto se debe posiblemente a un mayor efecto de la presión de hidrógeno en la velocidad reacciones de transformación de los ésteres metílicos en los correspondientes alcoholes respecto de la hidrogenación simple de los dobles enlaces C=C .

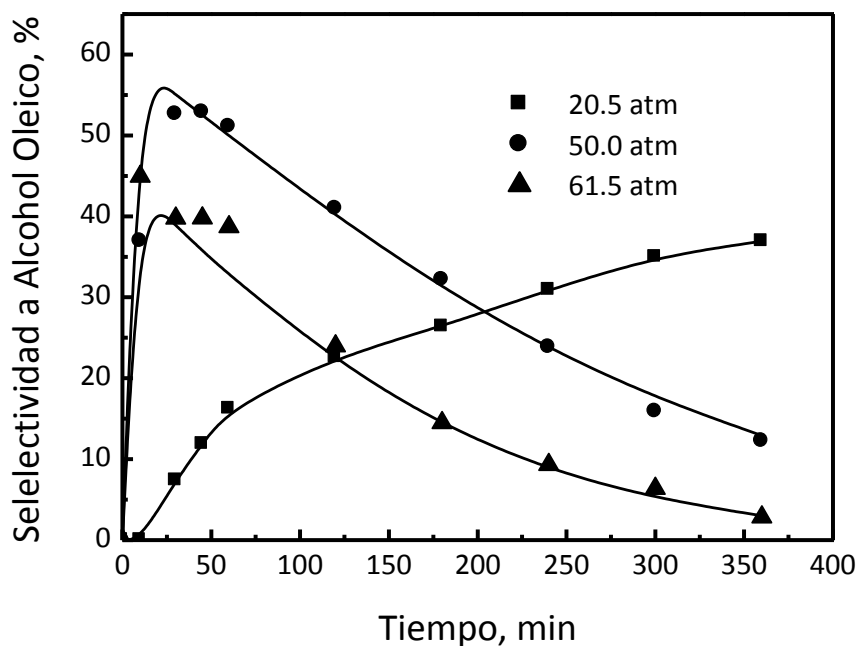


Figura 12: Selectividad a alcohol oleico en función del tiempo a diferentes presiones de operación. $T = 290^{\circ}\text{C}$, $\text{rpm}=800$, $\text{Rvo/Ste} = 4/60$, $\text{Wcat} = 1\text{gr}$

A fines de completar el análisis del efecto de las distintas variables operativas, se realizaron experiencias destinadas a estudiar la influencia de la concentración del reactivo en la actividad y selectividad a alcohol oleico. En las condiciones óptimas de presión (50 atm) y temperatura (290°C) trabajando con una carga de 1 g de catalizador y velocidad de agitación (800 rpm) constantes para todas las experiencias, se varió la proporción volumen de reactivo (oleato de metilo)/volumen de solvente, dodecano). Se realizaron tres experiencias utilizando 2 mL, 4 mL y 8 mL de oleato de metilo para un volumen fijo de dodecano (60 mL).

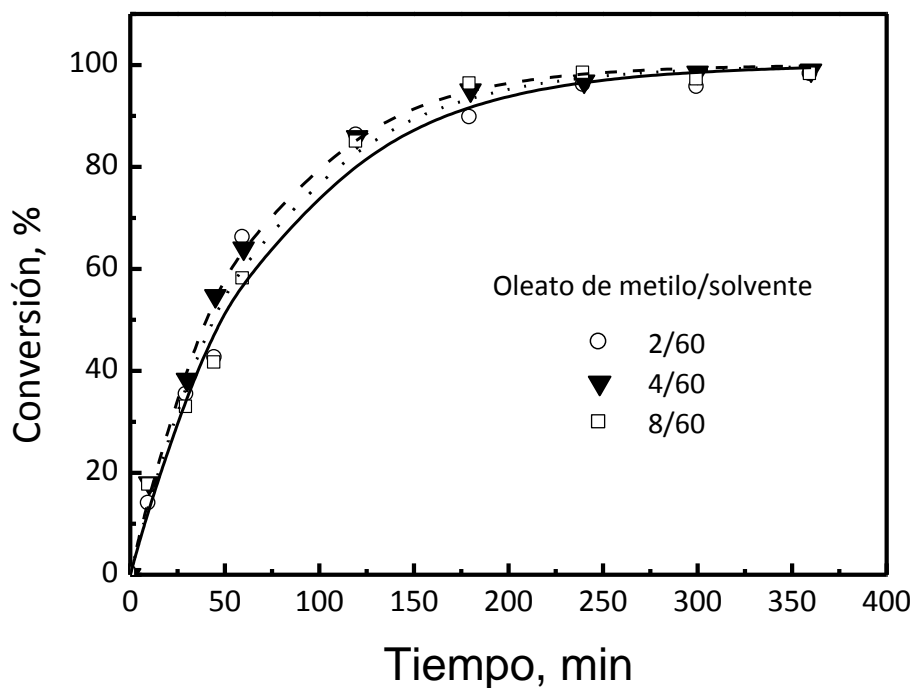


Figura 13. Conversión en función del tiempo a diferentes relaciones oleato de metilo/solvente. T = 290°C, rpm=800, P = 50 atm, Wcat = 1gr

La Figura 13 muestra la conversión en función del tiempo a diferentes relaciones oleato de metilo/solvente, se observa que la conversión obtenida no depende de la concentración del reactivo. El rendimiento a alcohol oleico se muestra en la Figura 14. Se puede observar que en los tres niveles de relación oleato de metilo/solvente ($n\text{-C}_{12}$) el rendimiento a alcohol oleico sigue la misma evolución con el tiempo. Sin embargo, la relación oleato de metilo/solvente ($n\text{-C}_{12}$)= 4 presenta una selectividad un poco mayor que las otras relaciones usadas.

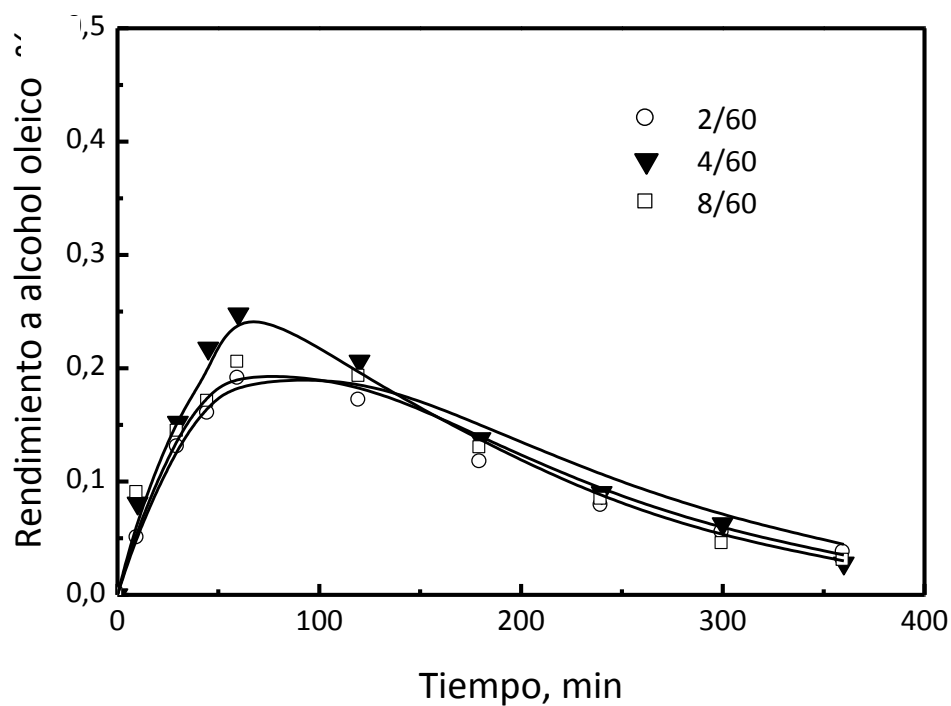


Figura 14. Rendimiento a alcohol oleico en función del tiempo a diferentes relaciones oleato de metilo/solvente. $T = 290^{\circ}\text{C}$, $\text{rpm}=800$, $P = 50 \text{ atm}$, $W_{\text{cat}} = 1\text{gr}$

La selectividad a alcohol oleico se presenta en la Figura 15 para tres niveles de la relación oleato de metilo/solvente ($n\text{-C}_{12}$). Se puede observar que la selectividad a alcohol oleico posee la misma tendencia para los tres niveles de oleato de metilo/solvente usado. No obstante, altas relaciones de reactivo favorece la selectividad a alcohol oleico al comienzo de la reacción, pero a altos tiempos de reacción, tales diferencias casi desaparecen.

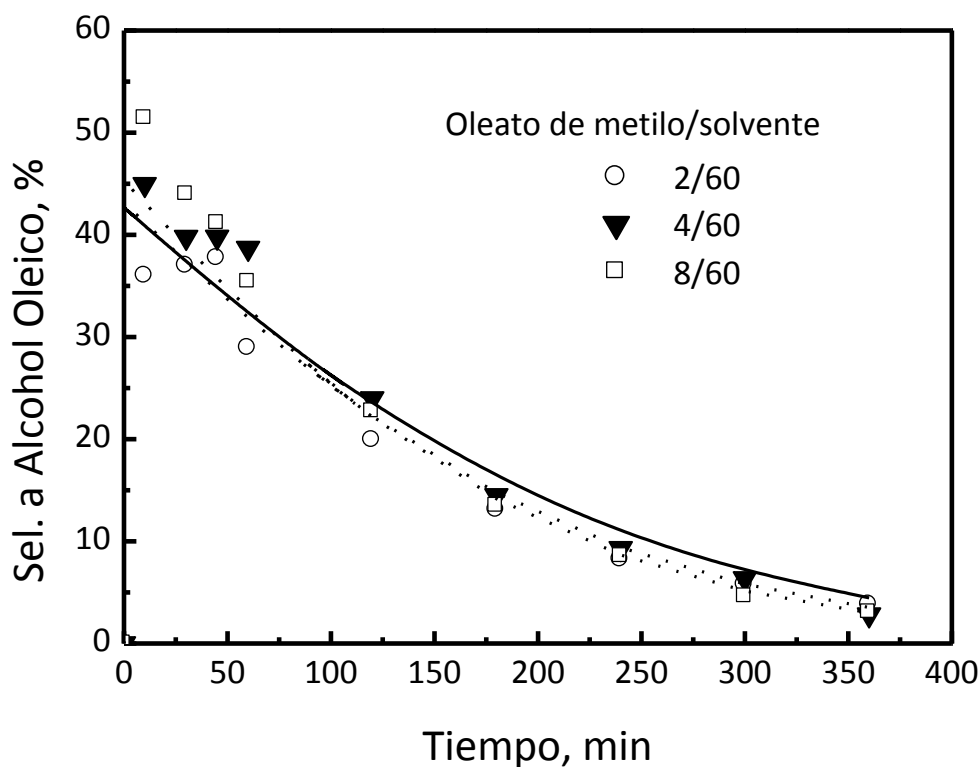
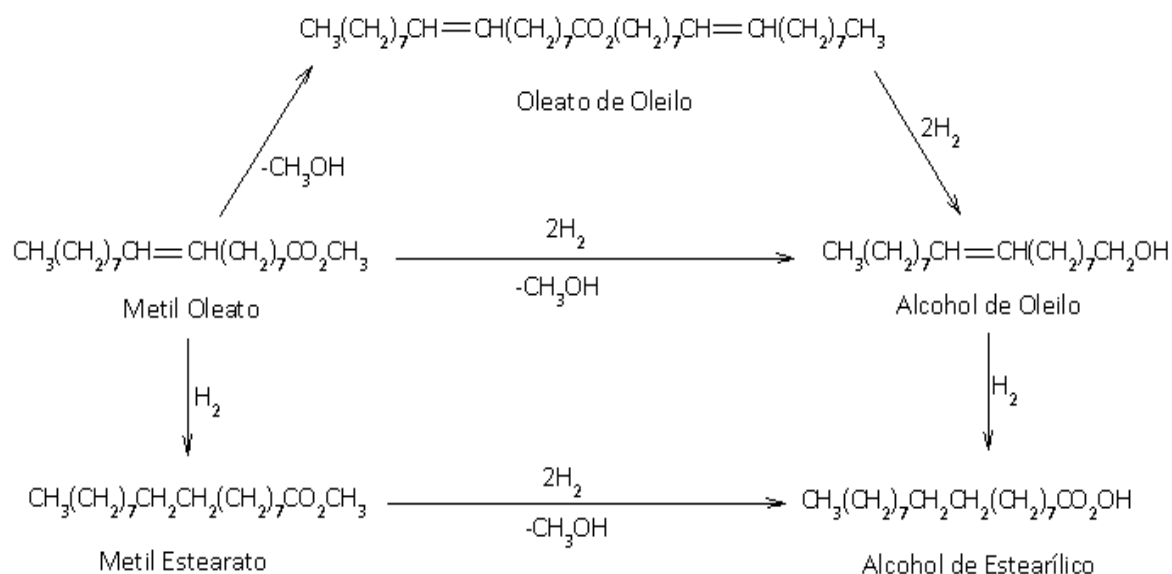


Figura 15. Selectividad a alcohol oleico en función del tiempo a diferentes relaciones oleato de metilo/solvente. T = 290°C, rpm=800, P = 50 atm, Wcat = 1gr

3.1.5. Modelo cinético

Con el fin de dar una base más racional para el análisis de los datos cinéticos obtenidos, un modelo simple de reacción fue formulado basado en el esquema de reacción propuesto por Pouilloux et al. [3], que se reproduce en el Esquema 1. Por otro lado, a pesar de los numerosos modelos cinéticos desarrollados para la hidrogenación de dobles enlaces de grasas y aceites y la existencia de propuestas razonables de mecanismos de reacción para la hidrogenación selectiva de grupos carbonilos, no se encuentran en la literatura abiertos reportes sobre los parámetros cinéticos de dichos sistemas.



Esquema 1. Esquema de reacción propuesto para la hidrogenación selectiva de oleato de metilo [1].

Para obtener un modelo cinético útil, debe garantizarse la ausencia de limitaciones de transferencia de masa importantes. La virtual independencia de los resultados de conversión y selectividad con la velocidad de agitación (ver 3.1.1) indica que los efectos externos de transferencia de masa son insignificantes y no afectan la velocidad de reacción. La no existencia de gradientes internos de concentración que puedan enmascarar los parámetros cinéticos a obtener ha sido demostrada en el punto 3.1.1.

En nuestros estudios no se han determinado la presencia de esteres pesados en los productos de reacción, por lo tanto, el modelo cinético propuesto es muy simple. Solo incluye a cuatro componentes: oleato de metilo, alcohol oleico, estearato de metilo y alcohol estearílico. Se considera que la cinética de la reacción es de primer orden e irreversible para cada etapa del modelo. Además, el efecto del hidrógeno no es tomado en cuenta y se asume incluido en las constantes cinéticas. Otra simplificación razonable, proviene de la similitud química de las moléculas de oleato de metilo/estearato de metilo y alcohol oleico/alcohol estearílico. En cuanto a la

hidrogenación selectiva de ésteres metílicos a sus correspondientes alcoholes, la presencia o no de un doble enlace C=C solitario lejos del grupo terminal carbonilo a ser hidrogenado no debería influir significativamente en este tipo de reacción. Del mismo modo, las constantes cinéticas para la hidrogenación del doble enlace $-C=C-$ no dependerían mucho de la presencia lejana de un grupo carbonilo o hidroxilo. El modelo propuesto tiene, por lo tanto, solo dos constantes cinéticas: una para la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo ($k_{C=O}$) y la otra para la hidrogenación del doble enlace $-C=C-$ ($k_{C=C}$).

Las reacciones que pueden plantearse para nuestro sistema reaccionante son las siguientes:

$$\frac{dn_A}{dt} = -(k_{C=O} + k_{C=C}) n_A$$

$$\frac{dn_B}{dt} = -k_{C=O} n_B + k_{C=C} n_A$$

$$\frac{dn_C}{dt} = -k_{C=C} n_C + k_{C=O} n_A$$

Donde:

$k_{C=O}$ = Constante cinética para la hidrogenación del grupo $-COOMe$

$k_{C=C}$ = Constante cinética para la hidrogenación del grupo $-C=C-$

n_A , n_B y n_C son en número de moles de oleato de metilo, alcohol oleico y estearato de metilo, respectivamente.

Las ecuaciones diferenciales son fácilmente resueltas dando:

$$\ln(Y_C + Y_A) = -k_{C=C} t$$

$$\ln(Y_A) = -(k_{C=O} + k_{C=C}) t$$

Donde:

Y_A = Fracción molar de oleato de metilo en los productos de reacción

Y_B = Fracción molar de alcohol oleico en los productos de reacción

t = tiempo de reacción (s)

Los valores de las constantes cinética obtenidos a partir del análisis de regresión de los datos experimentales son presentados en la Figura 16 y las correspondientes energías de activación para ambos tipos de reacción puede ser también determinado siendo sus valores $E_{C=O} = 116 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $E_{C=C} = 56 \text{ kJ mol}^{-1}$. Estos valores son cercanos a 103 kJ mol^{-1} publicado por Coenen y col.[4] para la formación de alcoholes grasos insaturados.

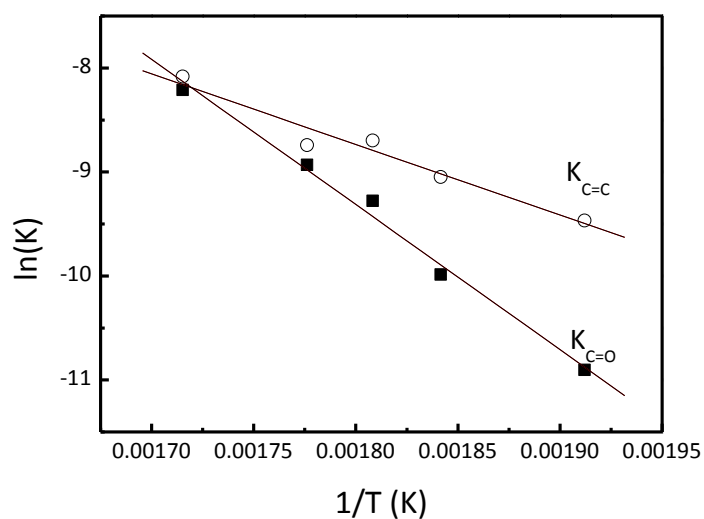


Figura 16. Gráfico de Arrhenius de las constantes de velocidad estimadas.
 $P = 50 \text{ atm}$, $\text{rpm}=800$, $R_{vo}/\text{Ste} = 4/60$, $W_{\text{cat}} = 1 \text{ gr}$

La Tabla 3 muestra los valores de las constantes cinéticas de la reacción para los tres valores de presión estudiados.

Tabla 3. Valores de las constantes cinéticas a distintas presiones de operación.

Presión (atm)	$K_{C=C}$ (s^{-1})	$K_{C=O}$ (S^{-1})
20.5	$7.10 \cdot 10^{-5}$	$6.28 \cdot 10^{-5}$
50.0	$1.40 \cdot 10^{-4}$	$9.27 \cdot 10^{-5}$
61.5	$1.47 \cdot 10^{-4}$	$9.84 \cdot 10^{-5}$

Puede observarse que las constantes cinéticas aumentan con el incremento de la presión de hidrógeno indicando que la reacción depende de la cantidad de hidrógeno disuelto en el medio reaccionante. Estas "Constantes" cinéticas deben incluir un término de la presión de hidrógeno debido a la ausencia de la concentración de hidrógeno en la expresión cinética utilizada en el modelo simple. Por lo tanto, se espera en este sentido un efecto positivo de la presión sobre los valores constantes.

3.2.Reacción de hidrogenación selectiva de Ácido Oleico

Como ha sido reportado en el capítulo 6 de esta tesis, el catalizador de Ru-B/ Al_2O_3 posee una gran capacidad hidrogenante del ácido oleico pero lamentablemente una muy baja selectividad al producto deseado (alcohol oleico) aún a bajos tiempos de reacción. Por otro lado, los catalizadores Ru-Sn-B/ Al_2O_3 poseen mayor selectividad pero una menor actividad. La mayor selectividad a alcohol oleico de los catalizadores Ru-Sn-B/ Al_2O_3 comparada con los catalizadores Ru/ Al_2O_3 y Ru-B/ Al_2O_3 fue atribuida a una fuerte interacción entre las especies de Ru y de Sn dado que afecta las propiedades electrónicas del Ru. Klusoň y Červený [5] propusieron que la mayor actividad y selectividad es debida a los sitios Ru^0 en interacción con sitios ácidos de Lewis de Sn^{2+} o Sn^{4+} . Los sitios ácidos de Lewis preferencialmente activarían los grupos $-C=O$ facilitando la transferencia de hidrógeno desde los sitios Ru-H adyacentes.

A fin de estudiar la influencia de las condiciones de reacción se utilizó el catalizador Ru(1%)-Sn(2%)-B/ Al_2O_3 debido a que mostró la mayor selectividad a alcohol oleico.

Se realizaron previamente algunas experiencias a fin de eliminar la posibilidad de que existan problemas difusivos internos y/o externos. Si bien en el punto 3.1.1 se encontró que la reacción no tiene problemas difusivos (ni externo ni interno) debe asegurarse que tampoco los haya en la reacción de ácido oleico que de acuerdo a datos previos es más rápida que la hidrogenación selectiva de oleato de metilo.

Se realizaron experiencias a 270 °C y 50 atm, el reactor fue inicialmente cargado con 1 g de catalizador, 4 mL de ácido oleico y 60 mL de dodecano (solvente). Se usaron tres niveles de agitación: 546, 800 y 1.096 rpm. Se encontró que en el rango de agitación usado no hubo variación significativa en los valores de conversión (resultados no mostrados). La distribución de productos tampoco mostró variaciones significativas con el valor de agitación (resultados no mostrados). La independencia de los resultados de conversión y distribución de productos con la velocidad de agitación indican muy bajo efecto de la transferencia de masa externa sobre la velocidad de reacción. Se seleccionó una velocidad de agitación de 800 rpm como valor estándar para todas las experiencias de análisis cinético de la reacción.

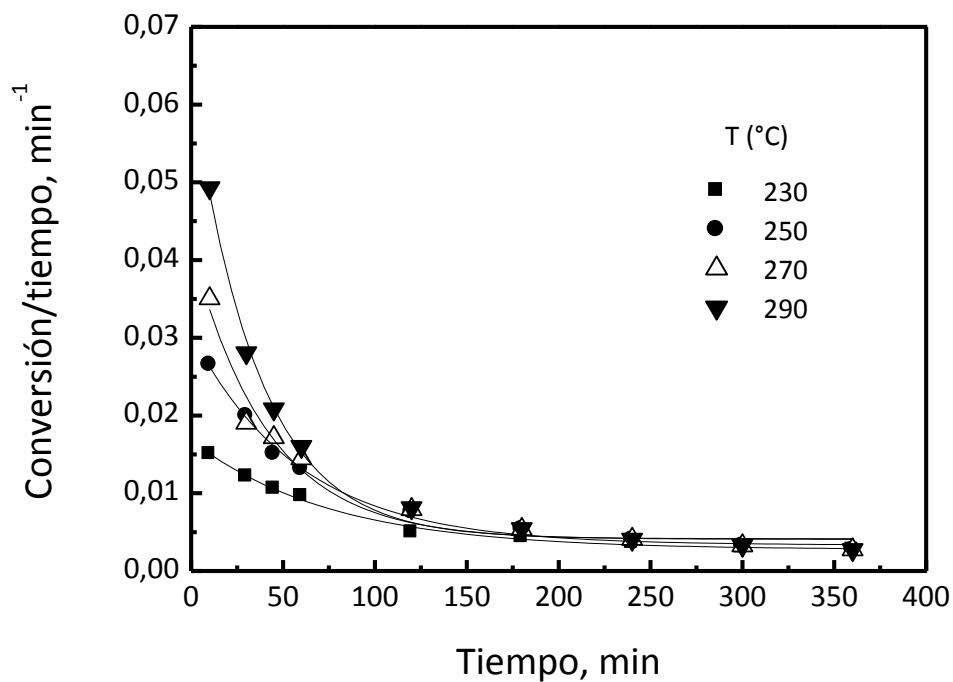


Figura 17. Velocidades de reacción de ácido oleico vs tiempo.

Para el análisis de los problemas difusivos internos se usó nuevamente el clásico criterio de Weisz-Prater [1]:

$$\phi = \frac{r_{obs} \cdot \rho_p \cdot d_p^2}{36 \cdot C_s \cdot D_{eff}} \leq 0.3$$

Las velocidades de reacción máximas de ácido oleico se calcularon de la pendiente de conversión en función del tiempo de la Figura 16 y se han graficados en la Figura 17.

La Tabla 3 presenta los valores de velocidad inicial de reacción máxima para las distintas temperaturas de reacción del ácido oleico.

Tabla 3. Velocidad inicial de reacción máxima observada a distintas temperaturas de reacción del ácido oleico.

Temperatura de reacción, °C	Velocidad inicial de reacción observada, gmol/g.s
230	$2.68 \cdot 10^{-06}$
250	$4.85 \cdot 10^{-06}$
270	$3.03 \cdot 10^{-06}$
290	$1.53 \cdot 10^{-05}$

Nótese que los valores de velocidad inicial para la reacción de hidrogenación de ácido oleico son mayores a los reportados en la Tabla 1 que corresponden a la hidrogenación de oleato de metilo a pesar que está última reacción se realizó a mayor presión de hidrógeno lo cual favorece la reacción.

El mayor valor de velocidad inicial de reacción se encontró a la mayor temperatura de reacción estudiada que extrapolada a tiempo de reacción cero fue de $1.53 \cdot 10^{-5} \text{ gmol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$. A partir de los datos de porosidad de soporte y considerando que la densidad del sólido es de 3.65 g cm^{-3} se calculó que la densidad de partícula (ρ_p) es de 1.29 g cm^{-3} . El tamaño medio de partícula (d_p) que corresponde al rango medio del mesh usado es 0.034 cm. La concentración de ácido oleico en la superficie del catalizador (C_s), calculada a partir de la relación ácido oleico/solvente en la mezcla cargada al reactor fue de $1.969 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$. La difusividad molecular del ácido oleico se consideró igual a la del oleato de metilo debido a que poseen similares tamaño de moléculas y morfología. Considerando la difusividad molecular del oleato de metilo es de $1.89 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [6] y los valores de densidad de particular y la porosidad, se calcula el valor de la difusividad efectiva $D_{\text{eff}} = 1.29 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Finalmente se calcula que el valor de ϕ es 0.24, por lo tanto, se puede asegurar que no existen problemas difusivos internos [1].

3.2.1. Variación de la temperatura de reacción

Varias experiencias en el rango de 230-290 °C se realizaron a fin de estudiar el efecto de la temperatura sobre la conversión y distribución de productos. La Figura 18 muestra la variación de la conversión en función del tiempo a varias temperaturas de reacción. Como era esperable, los valores de conversión aumentan con el aumento de la temperatura de reacción. Se puede observar que en la experiencia realizada a 290 °C la conversión aumenta tan rápidamente que a los 60 min de reacción ya se ha alcanzado el 100 % de conversión. En las experiencias realizadas a 250 y 270 °C también se logra alcanzar el 100 % conversión antes de las 6 horas de reacción. Solo en la experiencia realizada a 230 °C se logra el 100 % de conversión al final de la experiencia.

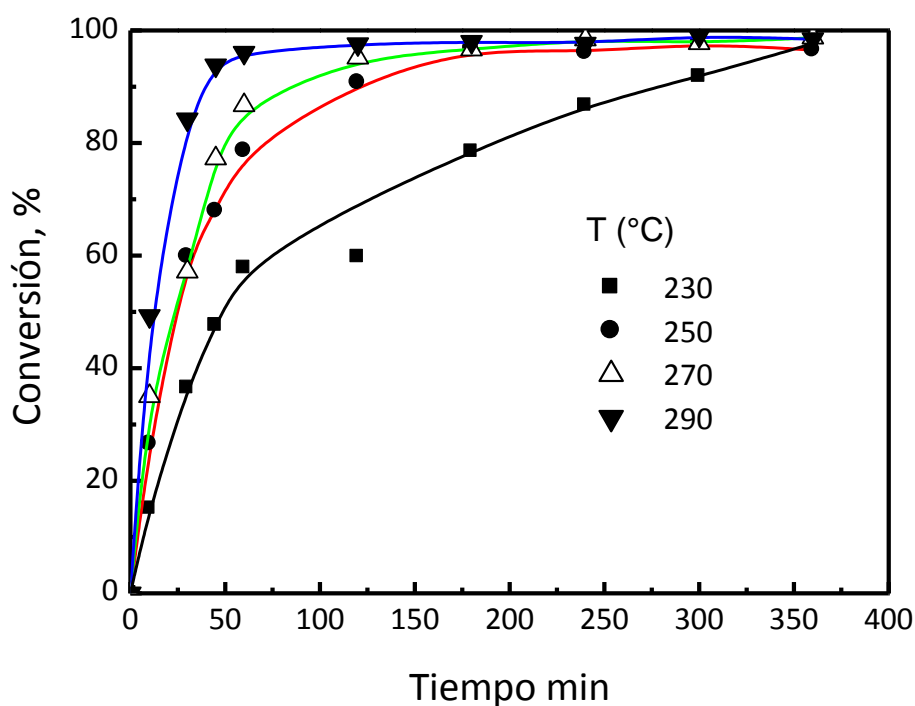


Figura 18. Conversión en función del tiempo, a distintas temperaturas de reacción. P = 50 atm, rpm=800, Rvo/Ste = 4/60, Wcat = 1gr

La Figura 19 muestra el rendimiento a alcohol oleico en función del tiempo de las experiencias realizadas a distintas temperaturas.

Se puede observar que la formación de alcohol oleico pasa por un máximo a un determinado tiempo de reacción. El máximo se desplaza a menores tiempos de reacción a medida que se incrementa la temperatura.

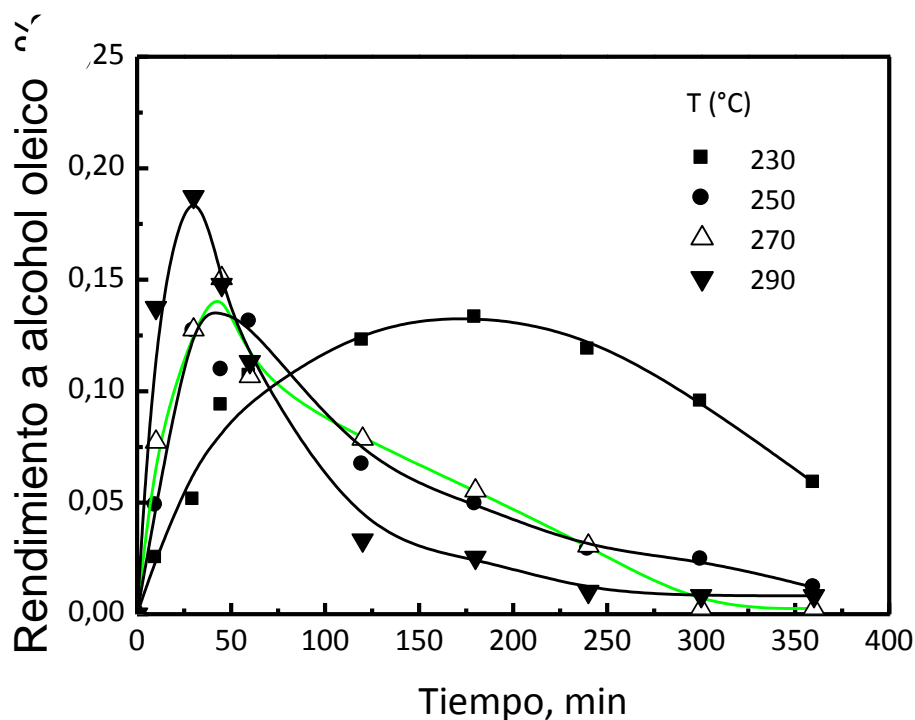


Figura 19. Rendimiento a alcohol oleico en función del tiempo, a distintas temperaturas de reacción. P = 50 atm, rpm=800, Rvo/Ste = 4/60, Wcat = 1gr

A altos tiempos de reacción el alcohol oleico formado es totalmente hidrogenado al correspondiente alcohol graso saturado (alcohol estearílico). Altas selectividades se obtienen a 290 °C. Sin embargo, a altas temperaturas (290 °C) la velocidad de hidrogenación es apreciablemente incrementada y el alcohol intermediario es rápidamente transformado en alcohol estearílico, que es el producto final.

La Figura 20 presenta los valores de rendimiento a alcohol estearílico en función del tiempo a diversas temperaturas de reacción. Se observa que en todos los casos se produce un aumento de la formación de alcohol estearílico con el transcurso

de la reacción. Esto se puede explicar fácilmente considerando que el alcohol estearílico es un producto final de la reacción. Además, como la velocidad de hidrogenación del doble enlace $-C=C-$ y la del grupo $-C=O$ aumentan con la temperatura de reacción, un aumento de la misma produce un incremento en la formación de este producto final.

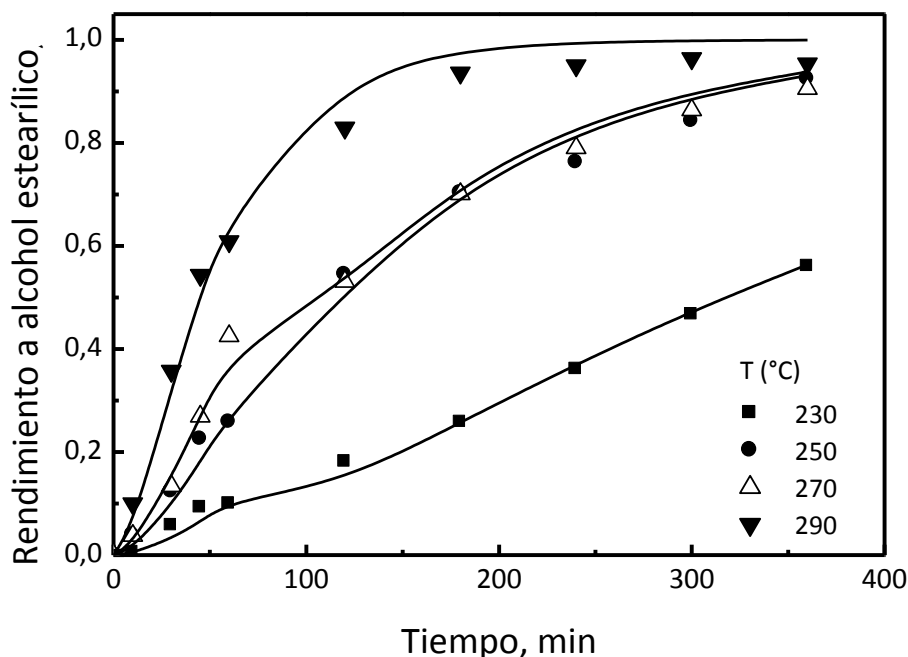


Figura 20. Rendimiento a alcohol estearílico en función del tiempo, a distintas temperaturas de reacción. $P = 50 \text{ atm}$, $\text{rpm} = 800$, $R_{\text{vo}}/\text{Ste} = 4/60$, $W_{\text{cat}} = 1 \text{ gr}$

La Figura 21 muestra los valores de rendimiento a ácido estearílico en función del tiempo a diversas temperaturas de reacción. Se puede observar que la evolución del ácido estearílico es similar a la del alcohol oleico (es decir, pasa por un máximo en función del tiempo de reacción). Esto se debe a que igual que el alcohol oleico es un producto intermedio de la reacción y luego de producido puede transformarse en alcohol estearílico. Es importante remarcar la evolución del rendimiento a ácido estearílico de la experiencia realizada a 230 °C donde se observa que a partir de los 60 min de reacción se produce una leve disminución de la cantidad de este producto intermedio de reacción. Esto nos indica que la hidrogenación del grupo $-C=O$ a 230 °C es muy lenta.

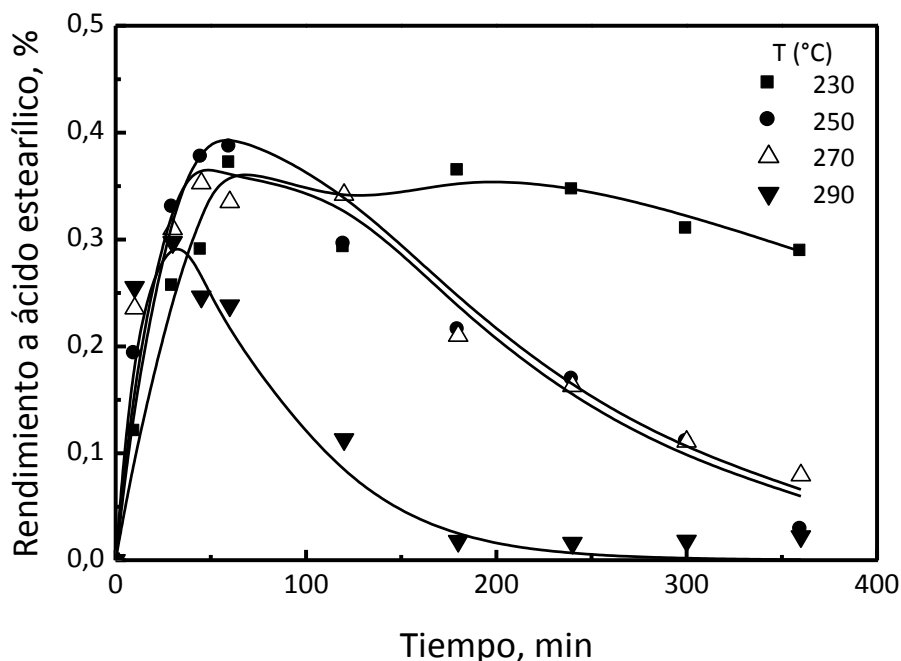


Figura 21. Rendimiento a ácido estearílico en función del tiempo, a distintas temperaturas de reacción. $P = 50 \text{ atm}$, $\text{rpm} = 800$, $\text{Rvo/Ste} = 4/60$, $\text{Wcat} = 1 \text{ gr}$

Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que las energías de activación asociadas a las reacciones tipo hidrogenolíticas son usualmente mayores que las reacciones de hidrogenación del doble enlace -C=C- . Cuando la temperatura de reacción se incrementa, la velocidad de transformación del ácido oleico a alcoholes grasos es más favorecida que la hidrogenación del doble enlace -C=C- . No obstante, a mayores temperaturas, el doble enlace -C=C- también es hidrogenado produciendo ácido estearílico. Por otro lado, como el ácido estearílico es un producto intermedio de la reacción nunca alcanza valores muy grandes porque se transforma en alcohol estearílico.

3.2.2. Influencia de la presión de Hidrógeno

El efecto de la presión de hidrógeno fue explorado a 20,5, 35 y 50 atm. La temperatura fue mantenida constante a 250 °C y la carga de catalizador, relación

reactivo/solvente y agitación fueron mantenidos en los mismos valores que en el párrafo precedente.

La Figura 21 muestra los valores de conversión de ácido oleico en función del tiempo para los tres niveles de presión estudiados. Puede observarse que hay un importante incremento de la conversión con el aumento de la presión de reacción. Esto se debe a que al aumentar la presión de hidrógeno aumenta la cantidad del mismo disuelta en el medio reaccionante favoreciendo el aumento de la velocidad de reacción. Es decir, la reacción no es de orden cero respecto al hidrógeno.

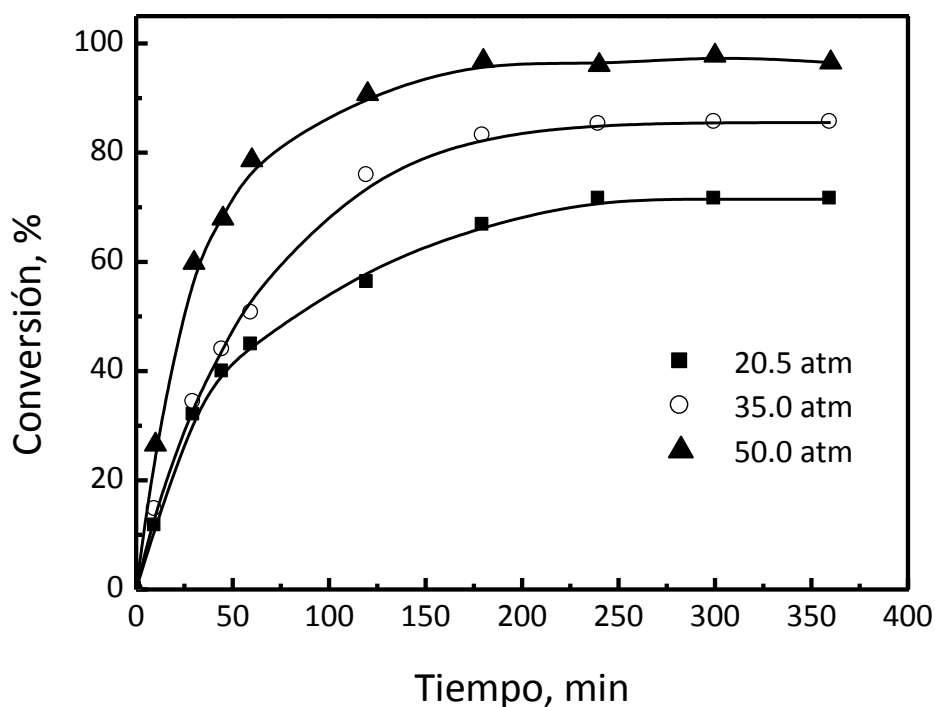


Figura 22. Conversión en función del tiempo, a distintas presiones de trabajo. $T = 270^{\circ}\text{C}$, rpm=800, Rvo/Ste = 4/60, Wcat = 1gr

La Figura 22 muestra que la presión tiene un marcado efecto sobre el rendimiento a alcohol oleico. El rendimiento a alcohol oleico continuamente se incrementa en función del tiempo para bajas presiones de operación (20.5 y 35 atm) pero a alta presión (50 atm) presenta un valor máximo en función del tiempo de reacción. Estos resultados reflejan el compromiso entre la formación de alcoholes

insaturados y la hidrogenación del doble enlace $-C=C-$ a altas presiones de operación. Es importante observar el comportamiento del rendimiento a ácido estearílico que al igual que el alcohol oleico es un producto intermedio de la reacción. Esto claramente puede verse en la Figura 23 que muestra un máximo del rendimiento a este intermediario de la reacción. A alta presión de hidrógeno (50.0 atm), el rendimiento aumenta durante la primera hora de reacción y luego comienza a disminuir, el mismo fenómeno se produce en las experiencias realizadas a mayor temperatura pero a menor tiempo de reacción.

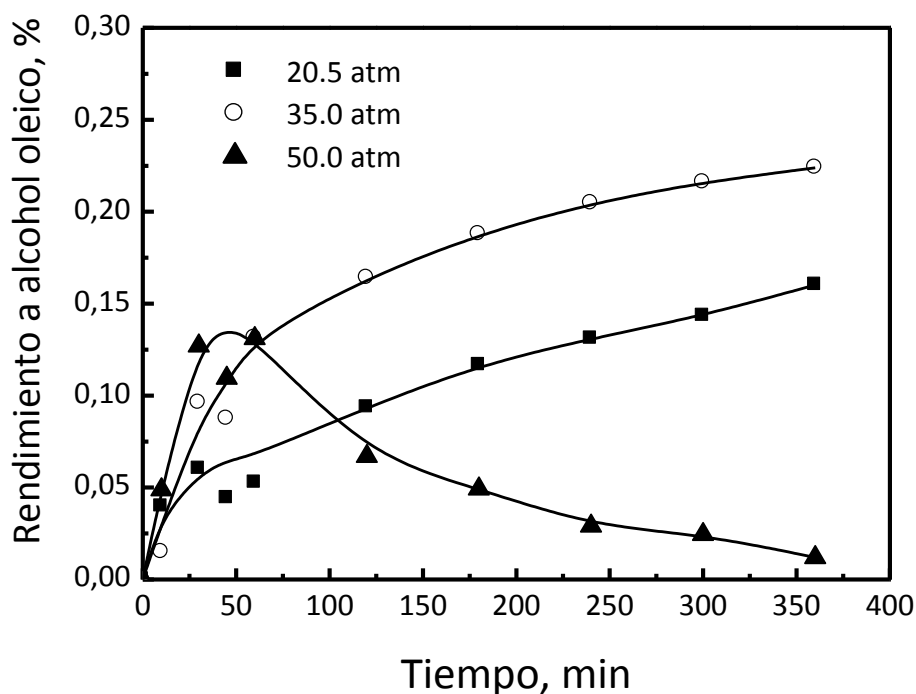


Figura 23. Rendimiento a alcohol oleico en función tiempo, a distintas presiones de trabajo.
 $T = 270^{\circ}\text{C}$, rpm=800, Rvo/Ste = 4/60, Wcat = 1gr

La Figura 24 presenta el rendimiento a alcohol estearílico en función del tiempo de reacción. El rendimiento a alcohol estearílico aumenta constantemente en función del tiempo de reacción como era esperable para un producto final de reacción. A mayor presión de operación, mayor es la formación de alcohol estearílico.

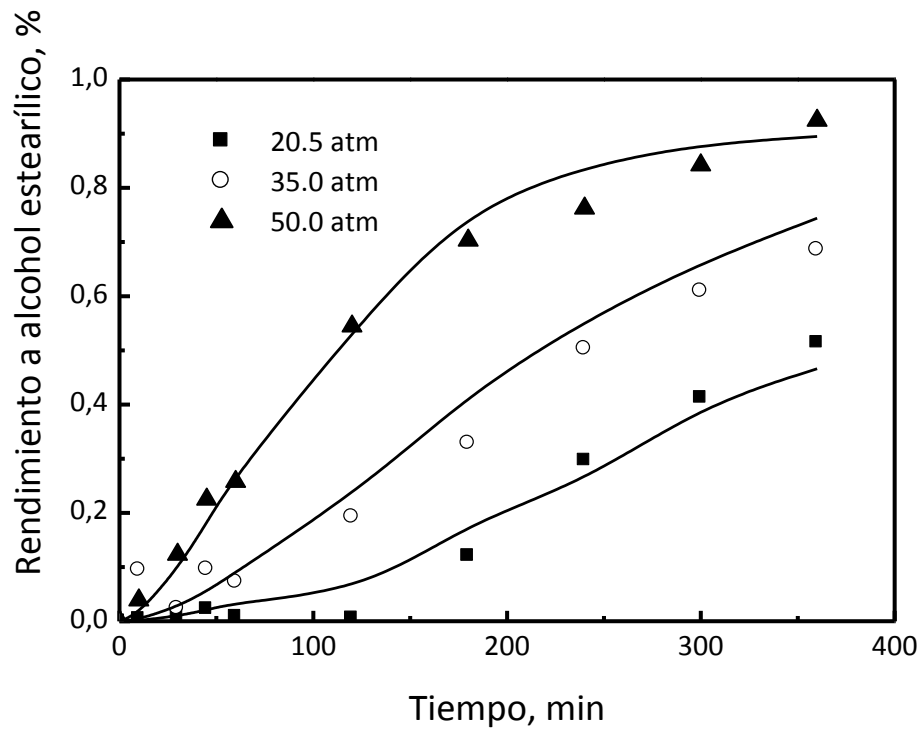


Figura 24. Rendimiento a alcohol estearílico en función del tiempo de reacción a distintas presiones de trabajo. $T = 270^{\circ}\text{C}$, rpm=800, Rvo/Ste = 4/60, Wcat = 1gr

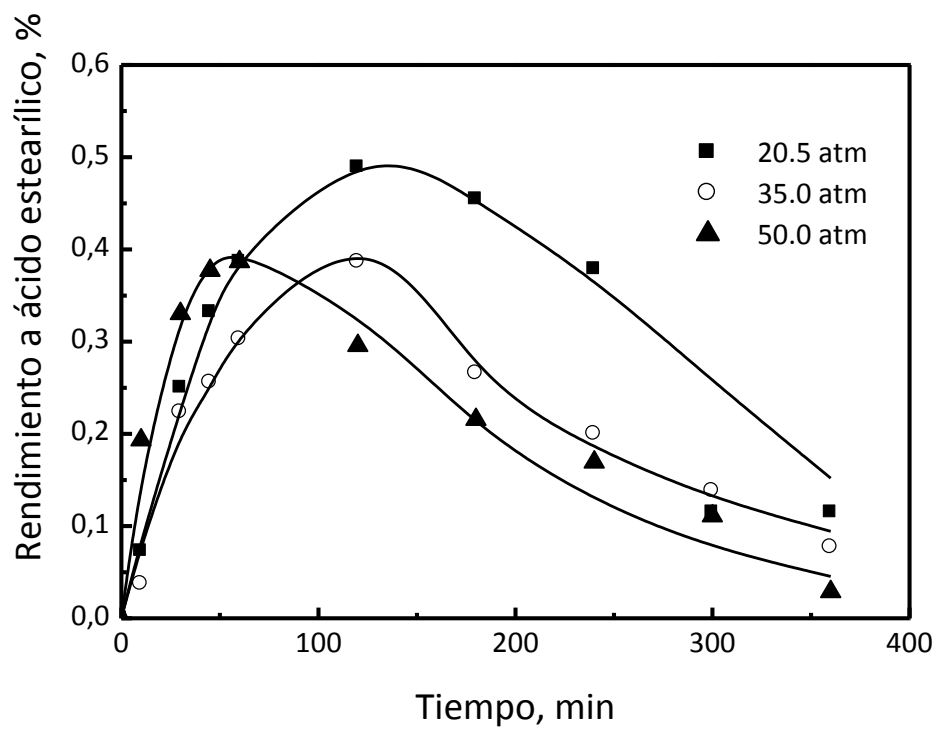


Figura 25. Rendimiento a ácido estearílico en función del tiempo de reacción a distintas presiones de trabajo. $T = 270^{\circ}\text{C}$, rpm=800, Rvo/Ste = 4/60, Wcat = 1gr

La Figura 25 muestra el rendimiento a ácido estearílico en función del tiempo para las distintas presiones de operación, puede observarse que presenta un valor máximo para las tres presiones de operación y luego disminuye, como dijimos anteriormente esto se debe a que igual que el alcohol oleico, es un producto intermedio de la reacción y luego de producido puede transformarse en alcohol estearílico.

3.2.3. Modelo cinético simplificado

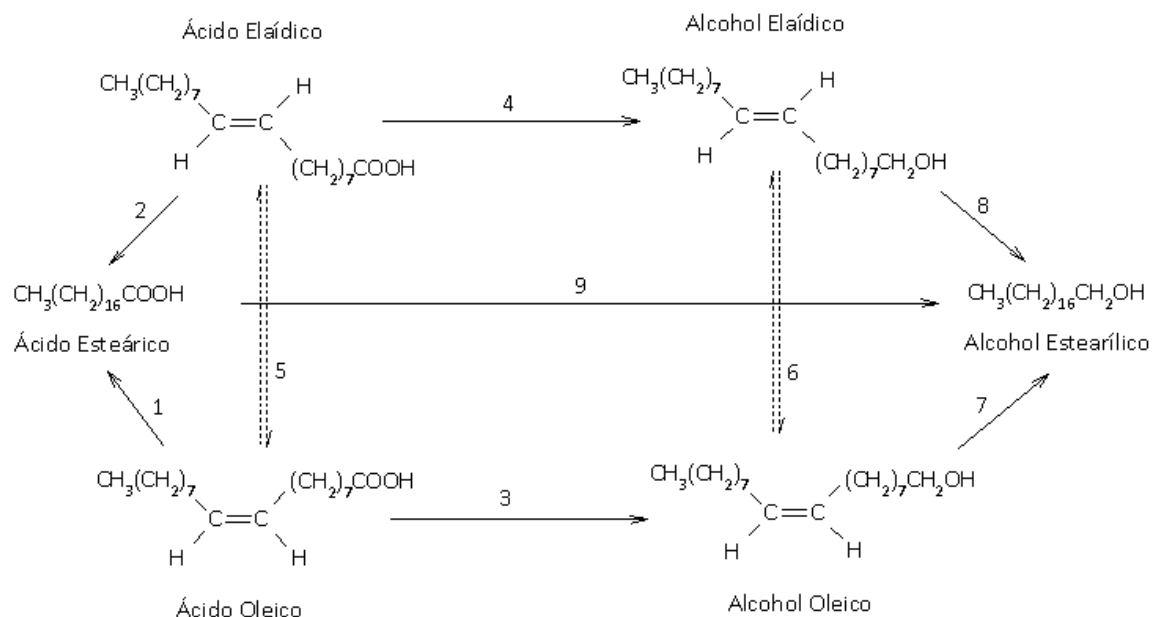
Al igual que lo realizado para la hidrogenación selectiva de oleato de metilo se formula un modelo simple de reacción para determinar los parámetros cinéticos del sistema reaccionante. El esquema de reacción ha sido propuesto por Mendes y col. [7] para la hidrogenación selectiva del ácido oleico y se reproduce en el esquema 2.

Como puede observarse, las reacciones primarias son:

- (a) Hidrogenación del doble enlace $-C=C-$ para producir el ácido saturado (ácido estearílico)
- (b) Isomerización del doble enlace $-C=C-$ para producir el ácido insaturado (ácido ealídico)
- (c) Hidrogenación del grupo carboxílico para producir el alcohol insaturado (alcohol oleico)

A pesar de los numerosos modelos cinéticos desarrollados para la hidrogenación selectiva del grupo carboxílico de grasas y aceites en la literatura abierta no han sido reportados resultados de las constantes cinéticas.

En nuestras experiencias no hemos encontrados esteres pesados, por lo tanto el modelo cinético es muy simple con solo cuatro componentes (ácido oleico, alcohol oleico, ácido esteárico y alcohol estearílico). Las isomerizaciones cis-trans no son consideradas, el ácido ealídico y el ácido oleico son considerados como ácido oleico y el alcohol ealídico y el alcohol estearílico son tomados como alcohol estearílico.



Esquema 2. Mecanismo de reacción para la hidrogenación del ácido oleico

La cinética para cada etapa del modelo se supone que es de primer orden e irreversible. Además, el efecto de la presión de hidrógeno no es considerada explícitamente y se asume que está incluida en las constantes cinéticas.

Otra razonable simplificación se debe a la similitud química entre las moléculas de ácido oleico/ácido estearílico y alcohol oleico/alcohol estearílico. Respecto a la hidrogenación selectiva del ácido oleico al correspondiente alcohol, la presencia o ausencia de un doble enlace lejos del grupo carboxílico terminal no debería influir significativamente en la velocidad de reacción del grupo a ser hidrogenado. Las constantes cinéticas de hidrogenación del doble enlace $-\text{C}=\text{C}-$ no debería depender mucho de la presencia o ausencia remota de un grupo carbonilo o hidroxilo. Por lo tanto, el modelo tiene dos constantes: una para la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo ($k_{\text{C}=\text{O}}$) y otra para la hidrogenación del doble enlace $-\text{C}=\text{C}-$ ($k_{\text{C}=\text{C}}$).

$$\frac{dn_A}{dt} = -(k_{C=O} + k_{C=C}) n_A$$

$$\frac{dn_B}{dt} = -k_{C=O} n_B + k_{C=C} n_A$$

$$\frac{dn_C}{dt} = -k_{C=C} n_C + k_{C=O} n_A$$

Donde:

$k_{C=O}$ = constante cinética de hidrogenación del grupo -COOH

$k_{C=C}$ = constante cinética de hidrogenación del grupo -C=C-

n_A , n_B y n_C son el número de moles del ácido oleico, alcohol oleico y alcohol estearílico, respectivamente.

Resolviendo las ecuaciones diferenciales se obtiene:

$$\ln(Y_C + Y_A) = -k_{C=C} t$$

$$\ln(Y_A) = -(k_{C=O} + k_{C=C}) t$$

Donde:

Y_A = Fracción molar fracción del ácido oleico en los productos de reacción.

Y_B = Fracción molar fracción del alcohol oleico en los productos de reacción.

t = tiempo de reacción (s)

Los datos experimentales para correlacionar el modelo cinético fueron tomados a tiempo de reacciones menores de 180 min a fin de eliminar cualquier posible influencia de la desactivación del catalizador. Además, como se ha mostrado en la Figura 18, la conversión de las reacciones realizadas a alta temperatura (> 250 °C) se llega conversiones cercanas al 100 % a bajos tiempos de reacción. Luego el sistema reaccionante solo continúa aumentando la formación del producto final de la reacción (alcohol estearílico).

Los valores de las constantes cinética obtenidas por regresión de los resultados experimentales se presentan en la Figura 26.

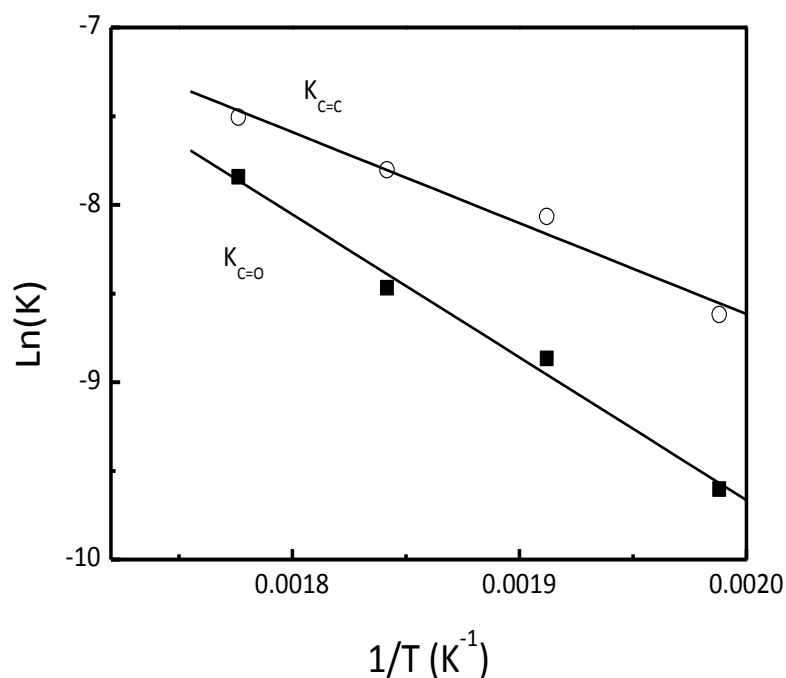


Figura 26. Gráfico de Arrhenius de las constantes de velocidad estimadas.

Las correspondientes energías de activación para ambas reacciones se determinaron en $E_{C=O} = 67 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $E_{C=C} = 43 \text{ kJ mol}^{-1}$. En trabajos previos hemos reportado 116 y 56 kJ mol^{-1} para la hidrogenación de oleato de metilo [8]. Además, valores de 103 kJ mol^{-1} han sido reportados por Coenen y col. [4] en la formación de alcoholes grasos insaturados.

La Tabla 4 presenta los valores de las constantes cinéticas de reacción a los tres valores de presión estudiados. Puede verse que las constantes cinéticas aumentan con la presión de hidrógeno indicando que la reacción depende de la cantidad de hidrógeno disuelto en el medio reaccionante. Estas “constantes” cinéticas incluyen de alguna manera la presión de hidrógeno que no es tenido en cuenta en las expresiones

cinéticas usadas en el modelo simple propuesto. Se espera un efecto positivo de la presión en las constantes cinéticas.

Tabla 4: Valores de las constantes cinéticas en función de la presión de operación.

Presión (atm)	$K_{C=C}$ (s^{-1})	$K_{C=O}$ (s^{-1})
20.5	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$
35.0	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$7.0 \cdot 10^{-5}$
50.0	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$

4. Comparación de hidrogenación selectiva de oleato de metilo y ácido oleico

Tabla 5: Datos comparativos de la reacción de hidrogenación de oleato de metilo y de ácido oleico.

	Oleato de metilo	Ácido oleico
Temperatura óptima de reacción	290 °C	270 °C
Presión óptima de reacción	50 atm	35 atm
Energía de activación	$E_{C=C}=56$ KJ/mol	$E_{C=C}=43$ KJ/mol
	$E_{C=O}=116$ KJ/mol	$E_{C=O}=67$ KJ/mol
Selectividad máxima	45	39

La Tabla 5 presenta los principales resultados encontrados en la hidrogenación de oleato de metilo y ácido oleico. La elección de las condiciones óptimas de reacción es la que permite la mayor selectividad a alcohol oleico independientemente del tiempo.

Se puede observar que trabajando con ácido oleico las condiciones de operación son menos severas. Es remarcable la menor energía de activación de la hidrogenación del grupo C=C del ácido oleico con la del oleato de metilo.

5. Conclusiones

Es conveniente separar las conclusiones en dos partes, las referidas a la reacción del oleato de metilo y las referidas al ácido oleico:

- a) Oleato de metilo: Las experiencias de hidrogenación de oleato de metilo mostraron que un aumento de la temperatura de reacción conduce a una mayor actividad y selectividad. Esto podría deberse a que las reacciones de hidrogenación del doble enlace C=C poseen menor energía de activación que las reacciones hidrogenolíticas.

El aumento de la presión de operación favorece las reacciones de hidrogenación aunque una vez superado cierto umbral su influencia es casi nula.

Las experiencias realizadas variando la relación oleato de metilo/n-dodecano muestran que la selectividad y conversión varían muy poco con este parámetro.

- b) Ácido oleico: Los experimentos de hidrogenación de ácido oleico mostraron que un aumento de la temperatura de reacción conduce a un aumento en la actividad mientras que el rendimiento de alcohol oleico pasa por un máximo. Esto se debe a las reacciones de hidrogenación del doble enlace -C=C- tienen menores energías de activación que las reacciones hidrogenolíticas. El aumento en la presión de operación tiene un efecto positivo sobre la conversión pero es más importante que los cambios producidos en la selectividad. Un modelo de cinética de primer orden muy simple puede ser útil para comparar el rendimiento del catalizador más racionalmente.

Un modelo cinético muy simple de primer orden puede ser muy útil para evaluar más racionalmente el comportamiento de un catalizador y para analizar los resultados de conversión y selectividad tanto en la hidrogenación de oleato de metilo como en la hidrogenación de ácido oleico.

6. Bibliografía

- [1]. Vannice MA (2005) Kinetic of catalytic reactions. Springer, New York, 38.
- [2]. I.V. Deliy, I.L. Simakova, N. Ravasio, R. Psaro R, Appl Catal A 357 (2009) 170.
- [3]. Y. Pouilloux, F. Autin, J. Barrault, Catal Today 63 (2000) 87.
- [4]. J.W.E. Coenen, Seifen-Oele-Fette-Wachse , 14 (1975) 341.
- [5]. P. Klusoň, L. Červený, Chem. Listy 91 (1997) 100.
- [6]. M. Shoenmaker-Stolk, J. Verwijs, J. Scholten, Appl Catal 30 (1987) 339.
- [7]. M.J. Mendes, O.A.A. Santos, E. Jordão, A.M. Silva, Appl. Catal. A, 217 (2001) 253.
- [8]. M.A. Sánchez, V.A. Mazzieri, M.R. Sad, C.L. Pieck, *Reac. Kin. Mech and Catal.* 107 (2012) 127.

Capítulo 7

Efecto del soporte y de la relación Ru/Sn, Ru/Ge sobre la actividad y selectividad de catalizadores de Ru-X-B en la hidrogenación de oleato de metilo.

1. Objetivos

En capítulos previos se reportó que el método de preparación que conduce a catalizadores más selectivos para la producción de alcohol oleico es el de humedad incipiente usando borohidruro de sodio para reducir la fase metálica. Por lo tanto, en este capítulo se estudia la influencia del soporte (alúmina, titania y sílice) y de la composición de la fase metálica (Ru-Sn y Ru-Ge) de catalizadores preparados por dicho método en la reacción de hidrogenación selectiva de oleato de metilo. En todos los casos se mantiene la composición de Ru constante en 1% y se varía la cantidad de Ge y Sn entre 0 y 4 %.

2. Preparación de los catalizadores

2.1. Influencia del contenido de Sn

Como se ha señalado, los catalizadores se prepararon por el método de coimpregnación por humedad incipiente usando borohidruro de sodio según el procedimiento descrito en el Capítulo Experimental.

Para analizar la influencia del estaño se prepararon los siguientes catalizadores soportados en Al_2O_3 :

- Ru(1 %)-B
- Sn(2 %)-B

- Ru (1 %)-Sn(0.5 %)-B
- Ru(1 %)-Sn(1 %)-B
- Ru(1 %)-Sn(2 %)-B
- Ru(1 %)-Sn(4 %)-B

2.2. Efecto del soporte

Para analizar la influencia del soporte se prepararon los siguientes catalizadores por el método de coimpregnación por humedad incipiente.

- Ru(1%)-B/Al₂O₃
- Sn(2%)-B/Al₂O₃
- Ru(1%)-B/TiO₂
- Sn(2%)-B/TiO₂
- Ru(1%)-B/SiO₂
- Sn(2%)-B/SiO₂
- Ru(1%)-Sn(2%)-B/Al₂O₃
- Ru(1%)-Sn(2%)-B/TiO₂
- Ru(1%)-Sn(2%)-B/SiO₂

2.3. Variación del contenido de Ge

Los catalizadores se prepararon por el método de coimpregnación por humedad incipiente y usando borohidruro de sodio según el procedimiento descrito en el Capítulo 3 (Experimental).

Para analizar la influencia del germanio se prepararon los siguientes catalizadores:

- Ru(1 %)-B/Al₂O₃
- Ge(2 %)-B/Al₂O₃
- Ru (1 %)-Ge(0.5 %)-B/Al₂O₃
- Ru(1 %)-Ge(1 %)-B/Al₂O₃
- Ru(1 %)-Ge(2 %)-B/Al₂O₃

- Ru(1 %)-Ge(4 %)-B/Al₂O₃

3. Caracterización

Los catalizadores se caracterizaron y evaluaron usando las siguientes técnicas ya descritas en el capítulo experimental:

- ICP
- Reducción a Temperatura Programada (TPR).
- Quimisorción de CO
- FTIR de CO.
- XPS
- TEM
- Deshidrogenación de ciclohexano (DHC).
- Hidrogenación de oleato de metilo

4. Resultados y discusión

4.1. Influencia del soporte

En la Figura 1 se presentan los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores monometálicos de Ru-B soportados en TiO₂, Al₂O₃ y SiO₂. Las experiencias se realizaron con un equipo provisto de un detector de conductividad térmica usando una mezcla reductora de 1.0 % de H₂ en Ar. El procedimiento (tratamientos previos y rampas de calentamientos fueron los mismos a los usados anteriormente).

Se puede observar que el catalizador monometálico soportado en alúmina presenta un solo pico de reducción a 160 °C. En el Capítulo 5 se presentó el TPR de un catalizador Ru/Al₂O₃ observándose dos picos de reducción a 120 °C y 173 °C. Se había señalado que el primer pico puede ser atribuido a la reducción de especies cloradas de Ru [1] debido a que su temperatura de reducción es similar para la reportada de RuCl₃ másico [2], mientras que el segundo pico de menor tamaño puede asignarse a la

reducción de óxido de rutenio [3, 4] En el caso del catalizador Ru-B/ Al_2O_3 se observa un único pico de reducción que por su temperatura puede atribuirse a la reducción del óxido de Ru. El pico debido a la reducción de especies cloradas de rutenio no es observado posiblemente debido a que durante la reducción con borohidruro de sodio se produce una eliminación parcial del cloro (ver capítulo 8). Además, el B en interacción con el Ru podría provocar un retardamiento de su reducción. El catalizador Ru-B/ SiO_2 presenta un único pico de reducción a 176 °C mientras que el catalizador preparado sin B exhibe el pico de reducción a 194 °C (resultado no mostrado). En el caso del catalizador Ru-B/ TiO_2 se observa un gran pico de reducción a 112 °C y un pico mucho más pequeño alrededor de 240 °C. El catalizador Ru/ TiO_2 presenta un único pico de reducción a 128 °C. En los tres casos estudiados (Ru soportado en Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2) se produce un corrimiento de la temperatura del pico de reducción del Ru por el agregado de B. Esto podría explicarse considerando que el agregado de B durante la etapa de preparación hace que se modifique cantidad de especies de Ru cloradas y oxidadas y además la interacción Ru-B modifique la dificultad o facilidad de reducción del Ru.

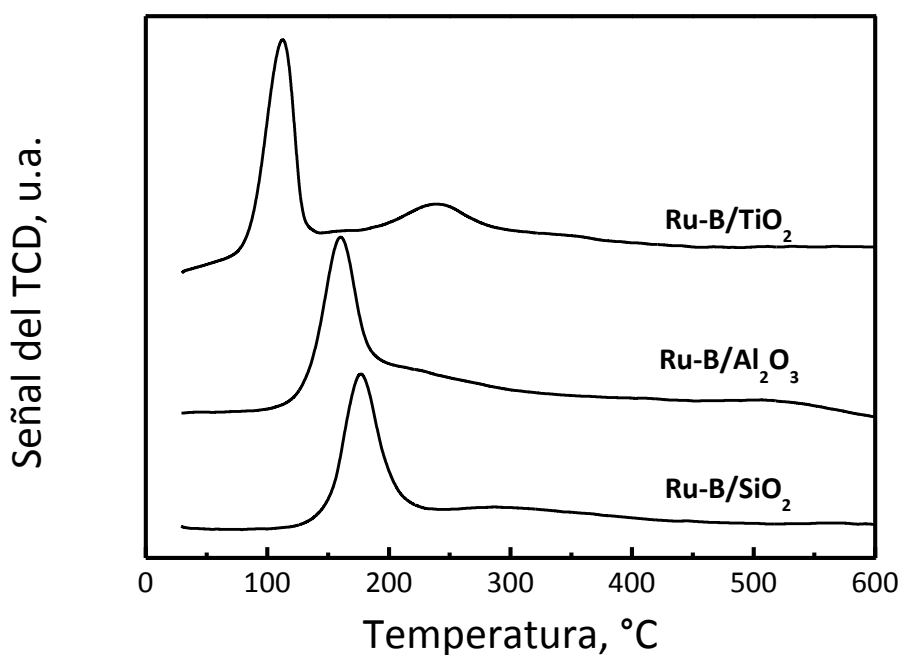


Figura 1: TPR de los catalizadores monometálicos de Ru.

Los perfiles de la reducción de los catalizadores monometálicos de Sn se presentan en la Figura 2. El catalizador Sn/Al₂O₃ ha sido previamente reportado [5]. El Sn posee un pico de reducción que se extiende desde los 150 °C hasta 550 °C, con un pico de reducción bien definido entre 200 a 300 °C y una ancha banda posterior entre 380 y 520 °C. Su perfil de reducción sugiere que existe interacción entre los óxidos de Sn y el soporte de alúmina. Además, el Sn solo se reduce hasta Sn²⁺ debido a su fuerte interacción con el soporte que impide su reducción a Sn⁰ [6]. Se puede observar en la Figura 2 que el catalizador Sn-B/Al₂O₃ presenta un pico ancho de reducción entre 500 y 700 °C indicando claramente un retardamiento de la reducción del Sn. El catalizador Sn-B/TiO₂ presenta una banda ancha de reducción entre los 400 °C y 700 °C, que al igual que en el caso del catalizador soportado sobre Al₂O₃, esta banda podría atribuirse a una fuerte interacción del Sn con el soporte que le impediría reducirse a Sn⁰.

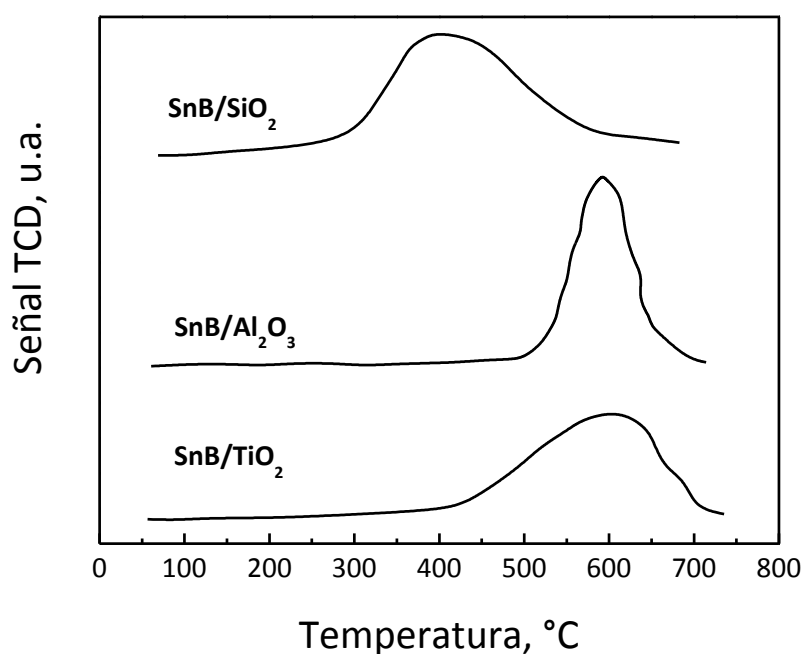


Figura 2: TPR de los catalizadores monometálicos de Sn.

El consumo de hidrógeno calculado a partir de las áreas de los TPR muestra que el 80 % de Sn se reduce de Sn⁴⁺ a Sn²⁺. En el caso del catalizador soportado sobre SiO₂ se observa un pico ancho de reducción entre 280 °C y 590 °C. El consumo de hidrógeno indica que correspondería a la reducción completa del Sn a Sn⁰. Los perfiles de reducción del Sn soportado en TiO₂ y en Al₂O₃ son similares. No obstante, se puede decir que la interacción del Sn con el soporte de TiO₂ es más débil que la interacción Sn

con la alúmina debido a que el pico de reducción en el catalizador soportado sobre TiO_2 comienza a menor temperatura. Conforme a estos resultados, se puede afirmar que la reducibilidad de óxidos de estaño soportados es influenciada por la naturaleza del soporte. De acuerdo a lo analizado la escala de reducibilidad de Sn^{+4} a Sn^{+2} es $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$ y para el Sn^{+4} a Sn^0 es la inversa, $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$ [7].

En la Figura 3 se presentan los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores Ru(1%)-Sn(2%)-B soportados en TiO_2 , Al_2O_3 y SiO_2 .

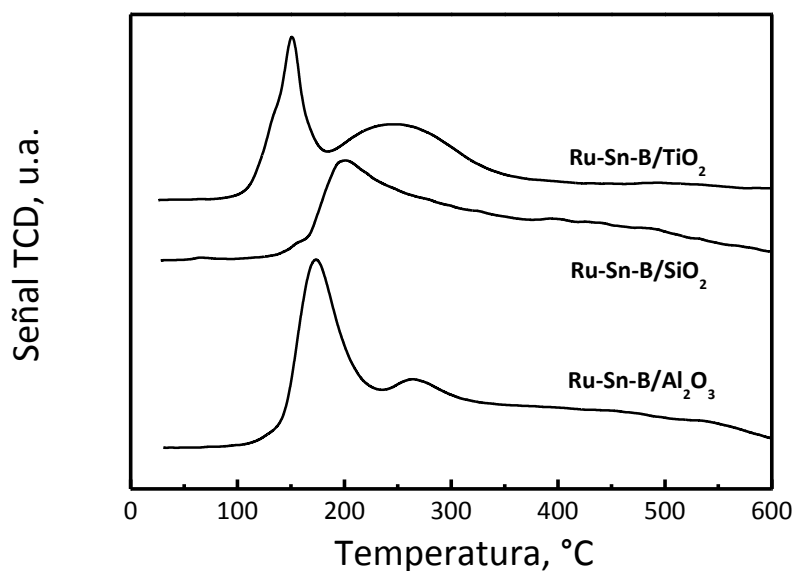


Figura 3. TPR de los catalizadores Ru(1%)-Sn(2%)-B en diferentes soportes.

Se puede observar que el catalizador Ru-Sn-B soportado en alúmina presenta dos picos de reducción, el primero a 172 °C y el segundo mucho más pequeño centrado alrededor de 263 °C. Esto indica que la reducción de las especies de Ru (que aparecía a 160 °C en el catalizador monometálico) se desplazó a mayor temperatura de reducción debido a que el Sn retarda su reducción porque el Sn puede bloquear o dificultar el acceso de los átomos de hidrógeno. El pico de reducción a mayor temperatura (centrado a 263 °C) se asigna a la reducción de especies oxidadas de Sn segregadas del Ru. En el caso del catalizador soportado en TiO_2 se observa un fenómeno similar, es

decir dos picos de reducción, uno a 150 °C y el otro a 245 °C que se atribuyen a la reducción del Ru [8] y del Sn. Aquí se observa nuevamente que el Sn retarda la reducción del Ru. La menor temperatura de reducción de los óxidos de Sn podrían deberse a un efecto catalítico del Ru. Nuevamente, se observa que el catalizador soportado en SiO₂ exhibe el mismo comportamiento, es decir un retardamiento de la temperatura de reducción del Ru por efecto del Sn. Sin embargo, en este caso es notable que el Sn se reduzca en forma conjunta con el Ru alargando su zona de reducción.

La mayor temperatura de reducción de las especies de Ru observada en los catalizadores bimetálicos comparadas con los monometálicos podría deberse a una mayor interacción Ru con el Sn. Además, en los catalizadores soportados en Al₂O₃ y TiO₂ la zona de reducción entre 200-350 °C podría asignarse a especies de Sn segregadas del Ru. La presencia de una cola de reducción en el catalizador soportado sobre sílice podría también deberse a una pequeña segregación de especies de Sn.

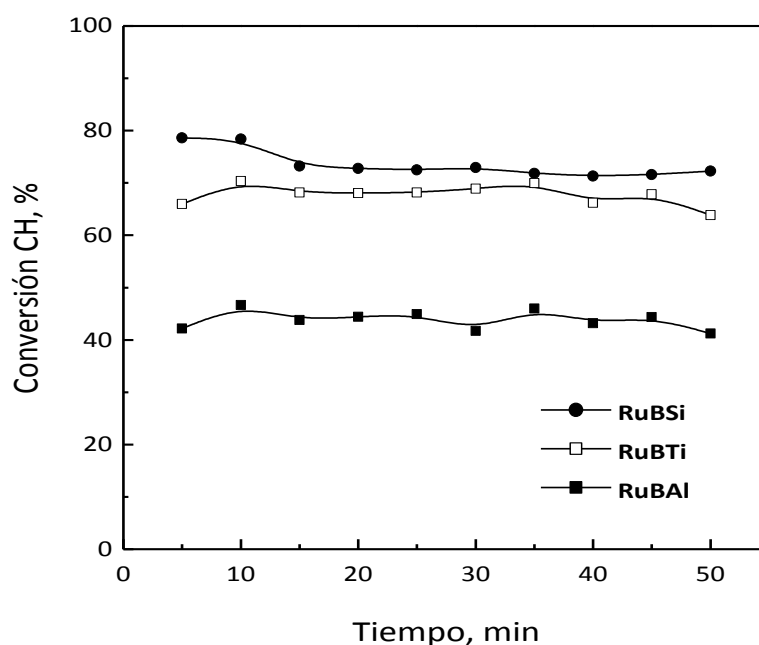


Figura 4. Deshidrogenación de ciclohexano, de catalizadores monometálicos.

En la Figura 4 se presentan los valores de conversión en función del tiempo de reacción obtenidos para la deshidrogenación de ciclohexano de los catalizadores monometálicos de RuB sobre los distintos soportes estudiados. El catalizador soportado sobre SiO_2 es el que presenta la mayor conversión 73,5%, luego el catalizador soportado sobre TiO_2 de 67.7% y el que presenta una menor conversión es el catalizador soportado sobre Al_2O_3 con una conversión de 43,8%. Dado que la reacción de deshidrogenación de ciclohexano es una reacción no demandante (o insensible a la estructura) se puede concluir la dispersión metálica del Ru tiene el siguiente orden según el soporte usado $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, los resultados de TEM (ver Figura 7 y su discusión más adelante) no muestran diferencias significativas en el tamaño de las partículas. Por lo tanto, la diferencia en la actividad catalítica podría atribuirse a modificaciones inducidas por el soporte al elemento activo (Ru).

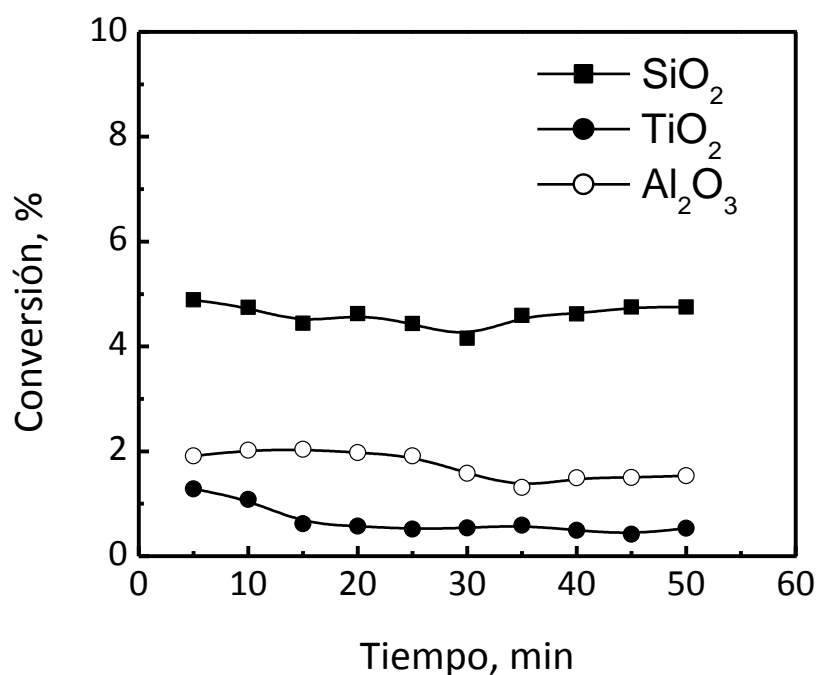


Figura 5. Deshidrogenación de ciclohexano de los catalizadores Ru-Sn-B. Influencia del soporte.

En la Figura 5 se presenta la conversión en la deshidrogenación de ciclohexano para los catalizadores Ru(1%)-Sn(2%)-B soportados en TiO_2 , Al_2O_3 y SiO_2 . Se observa que los tres catalizadores presentan baja actividad en la deshidrogenación de ciclohexano comparada con la de los catalizadores monometálicos de Ru-B cualquiera sea su soporte. La menor actividad deshidrogenante de los catalizadores se debe sin duda a la presencia del Sn que bloquea los átomos activos de Ru. Evidentemente, las diferencias observadas entre ellos se debe a la influencia del soporte. La menor actividad de los catalizadores soportados en TiO_2 puede deberse a la migración de especies de TiO_x hacia la superficie del Ru que se produce durante la etapa de reducción [9]. Está establecido, Tauster et al [9], que las propiedades químicas de metales nobles pueden ser drásticamente afectadas por la interacción con la superficie de TiO_2 . En el caso de los catalizadores soportados sobre sílice, es de esperar un menor grado de interacción con el soporte, lo cual permite una mayor actividad de la fase metálica. La menor interacción del Ru con la SiO_2 se debería a que este soporte no posee acidez.

En la Figura 6 se presentan los espectros de XPS de los catalizadores bimetálicos en los tres soportes estudiados en el rango de energía de enlace 275-292 eV donde aparecen los picos debido a las especies de Ru. El Ru^0 metálico posee un pico alrededor de 279.2 y 280.1 eV [10-12]. Además, se observa un pico adicional de Ru $3d_{5/2}$ alrededor de 284 eV que se asigna a la presencia de especies de Ru oxidadas [13]. Se puede observar en la Figura 6 que el Ru se encuentra en dos estados de reducción en los tres catalizadores. El catalizador soportado sobre Al_2O_3 presenta una señal correspondiente al Ru $3d_{5/2}$ a 278,55 eV que se atribuye a la presencia de especies Ru^0 . Además, se observa otro pico a 283,85 eV que corresponde también a Ru $3d_{5/2}$ pero se debe a la presencia de especies Ru^{n+} . De forma similar, el catalizador bimetálico soportado sobre SiO_2 presenta una señal correspondiente a Ru $3d_{5/2}$ a 278,75 eV correspondiente al Ru metálico, y a 284,41 eV correspondiente a la especies RuO_3 o RuO_4 . El catalizador soportado sobre TiO_2 bimetálico presenta dos señales correspondientes al Ru $3d_{5/2}$ a 279,57 eV y 284,85 eV correspondientes a Ru^0 y RuO_3 o RuO_4 respectivamente.

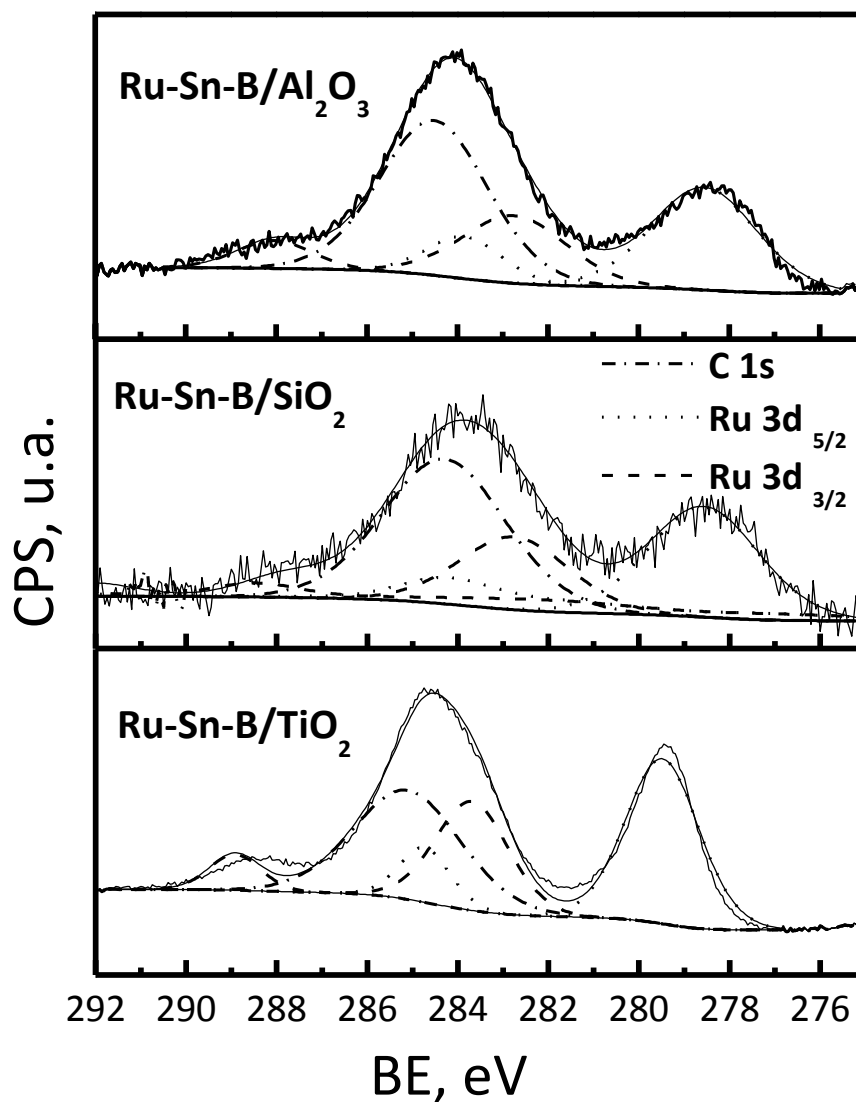


Figura 6. XPS de los catalizadores Ru(1%)-Sn(2%)-B en diferentes soportes.

En la Tabla 1 se presentan los valores de las relaciones atómicas Ru/Ti, Ru/Al y Ru/Si obtenidas mediante XPS y por análisis químico (composición másica o bulk) obtenida por ICP de los catalizadores estudiados. También se reportan las relaciones atómicas correspondientes al Sn y el metal del soporte y las relaciones de las especies oxidadas y reducidas de Ru.

Tabla 1. Relación atómica superficial (XPS) de especies metálicas de los catalizadores bimetalicos.

Catalizador	Ru/X	Ru/X	Sn/X	Sn/X	Sn/Ru	Ru°/Ru ⁿ⁺
	(XPS)	(bulk)	(XPS)	(bulk)	(XPS)	(XPS)
Ru-Sn-B/Al ₂ O ₃	0.0101	0.0052	0.4256	0.0136	4.2117	0.3730
Ru-Sn-B/SiO ₂	0.0077	0.0074	0.0359	0.0159	4.6112	6.8880
Ru-Sn-B/TiO ₂	0.0588	0.0098	1.2915	0.0212	6.9494	4.3264

Donde X: corresponde al metal del soporte del catalizador analizado.

Se puede observar que la relación Ru/X determinada por XPS es mayor que la másica (bulk) en los catalizadores soportados en Al₂O₃ y TiO₂ mientras que en el caso del catalizador soportado en SiO₂ ambas determinaciones son prácticamente las mismas. Esto indica que hay un enriquecimiento superficial de Ru en los catalizadores soportados en Al₂O₃ y TiO₂ posiblemente debido a que por problemas difusionales durante la etapa de impregnación de estos soportes con la sal precursora de Ru se produjo una deposición preferencial de Ru en la parte exterior de las partículas. En el caso de la SiO₂ debe existir una distribución uniforme del Ru en toda la partícula. En el caso del Sn, se observa el mismo fenómeno pero en todos los soportes, es decir un enriquecimiento superficial del Sn respecto a la composición másica. Esto indica que el Sn tiene una distribución no uniforme en las partículas.

Considerando la cantidad total de átomos de Ru superficiales y la relación Ru°/Ruⁿ⁺ se puede calcular la relación Ru°/X. Se obtiene el siguiente orden: Ru°/Ti > Ru°/Si > Ru°/Al que no tiene una relación directa con la actividad en deshidrogenación de ciclohexano. Esto se podría deber a que la relación superficial Sn/Ru es mayor en el catalizador soportado en TiO₂, es decir existiría un bloqueo mayor del Sn en dicho soporte. En conclusión, la actividad deshidrogenante no solo depende de la cantidad total de átomos de Ru° superficiales sino también de cómo estos interaccionan con el soporte y con el Sn.

En la Figura 7 se muestran las imágenes obtenidas por TEM para los catalizadores monometálicos 1%Ru sobre los tres soportes estudiados. Se observó que el catalizador 1 % Ru/Al₂O₃ posee partículas un rango de tamaño entre 0,7 a 1,3 nm. Además, que las partículas se distribuyen homogéneamente sobre el soporte. El catalizador 1 % Ru/SiO₂ el diámetro de partícula varía de 2 a 8 nm y al igual que para el catalizador soportado sobre alúmina las partículas de Ru se distribuyen uniformemente sobre el soporte. Por último, el catalizador 1 % Ru/TiO₂ presenta partículas con un rango de diámetro de 0,8 a 1,5 nm siendo las partículas de Ru distribuidas homogéneamente sobre el soporte.

Por lo tanto, se puede concluir que tanto en el catalizador soportado sobre Al₂O₃ y en TiO₂ presentan un rango de tamaño de partícula similar mientras que el catalizador soportado sobre SiO₂ el tamaño de partícula es mayor, siendo la distribución de las partículas de Ru homogénea sobre los tres soportes.

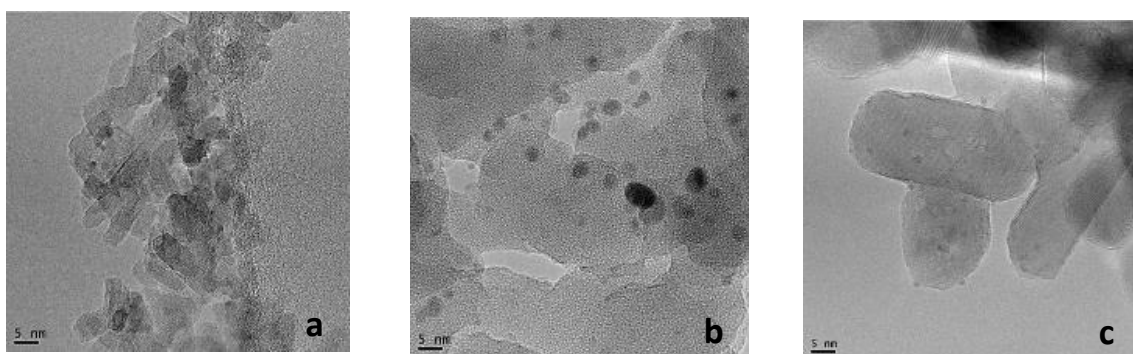


Figura 7. TEM de los catalizadores monometálicos 1% Ru soportados sobre: a)Al₂O₃, b)SiO₂, c) TiO₂

En la Figura 8 se muestran las imágenes obtenidas por TEM para los catalizadores monometálicos 1%RuB sobre los tres soportes estudiados.

El catalizador 1%Ru-B/Al₂O₃ presenta diámetro de partícula en el rango de 1 a 4 nm y se observa una distribución uniforme sobre el soporte. Para el catalizador 1 % Ru-

B/SiO₂ el rango de diámetro de partícula es de 1 a 6 nm y en este caso las partículas se distribuyen heterogéneamente en el soporte. El rango de tamaño de partícula del catalizador 1 % Ru-B/TiO₂ es de 1 a 4 nm y las partículas se distribuyen homogéneamente sobre el soporte. Es decir que al tratar los catalizadores con hidrobórulo de sodio, se aumenta ligeramente el diámetro de partícula de Ru.

Para estos catalizadores se observó que el diámetro de partícula es prácticamente similar para los tres soportes usados. En cuanto a la distribución del metal, en el caso de los catalizadores soportados sobre alúmina y titania es homogénea mientras que para el caso de la sílice es heterogénea.

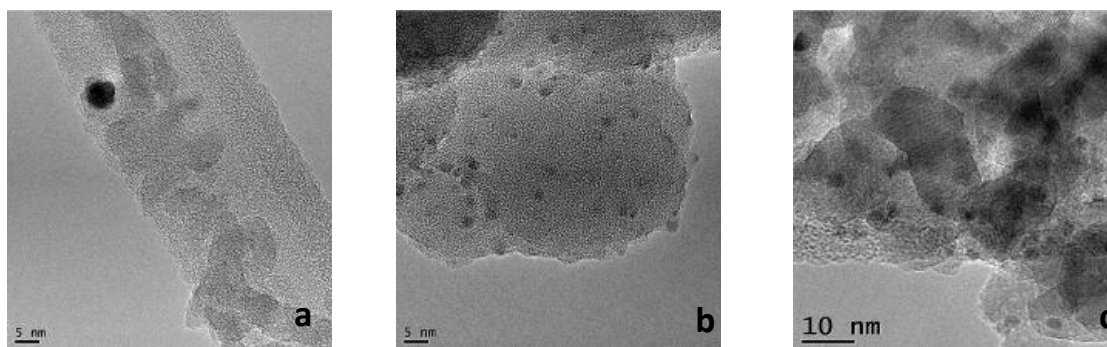


Figura 8. TEM de los catalizadores monometálicos 1% RuB soportados sobre: a) Al₂O₃, b) SiO₂, c) TiO₂

En la Figura 9 se muestran los resultados de TEM obtenidos para los catalizadores bimetálicos 1%Ru-2%Sn-B soportados en alúmina. En la Figura 9-a se observa que las partículas se encuentran dispersas con un diámetro de partícula en el rango de 1 a 3 nm, que consisten en especies de Sn y Ru con una mayor proporción de partículas de Ru. En la Figura 9-b, se observan compuestos aglomerados de Ru y Sn con una mayoría de especies Sn.

En el caso de los catalizadores soportados en alúmina, podemos decir entonces que el agregado de Sn produce una disminución del diámetro de partícula respecto del catalizador monometálico y que se forman especies de Ru-Sn con alta interacción y distintas cantidades relativas de Ru y Sn.

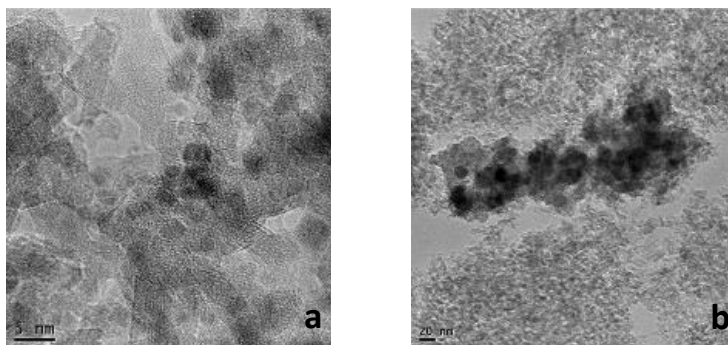


Figura 9. TEM de los catalizadores bimetálicos 1% Ru-2%Sn-B/ Al_2O_3

En la Figura 10 se presentan las imágenes obtenidas por TEM del catalizador bimetalico 1%Ru-2%Sn-B/ SiO_2 . En la Figura 10-a se puede observar que las partículas de Ru y Sn se encuentran dispersas en el soporte con un diámetro entre 1 y 3 nm. En la Figura 8-b se observan agrupaciones de Sn y Ru con una relación Sn/Ru muy heterogénea.

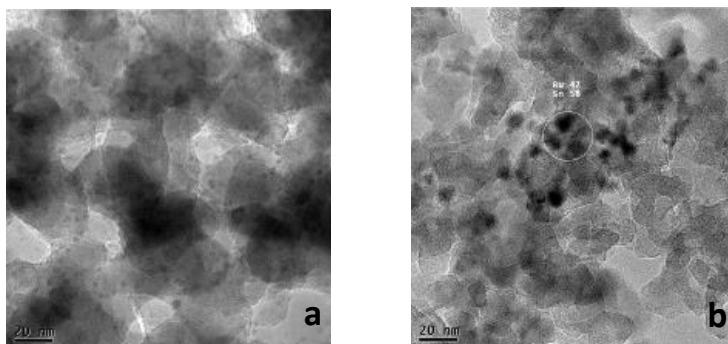


Figura 10. TEM de los catalizadores bimetalicos 1% Ru-2%SnB soportados sobre SiO_2

En la Figura 11 se presentan los resultados de TEM obtenidos del catalizador bimetalico 1%Ru-2%-Sn-B/ TiO_2 . En la Figura 9-a se observan partículas de Sn dispersas con un diámetro menor a 1nm mientras que en la Figura 9-b se observan partículas de Ru aglomeradas. Por último en la Figura 9-c se observan partículas aisladas de Ru con trazas de Sn.

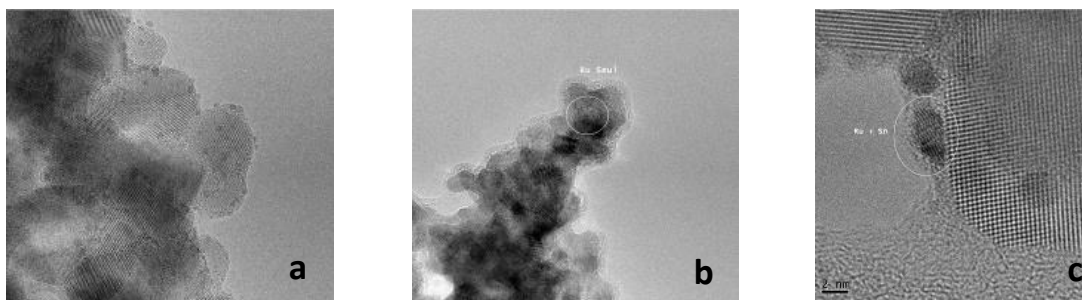


Figura 11. TEM de los catalizadores bimetalicos 1%Ru-2%Sn-B/TiO₂.

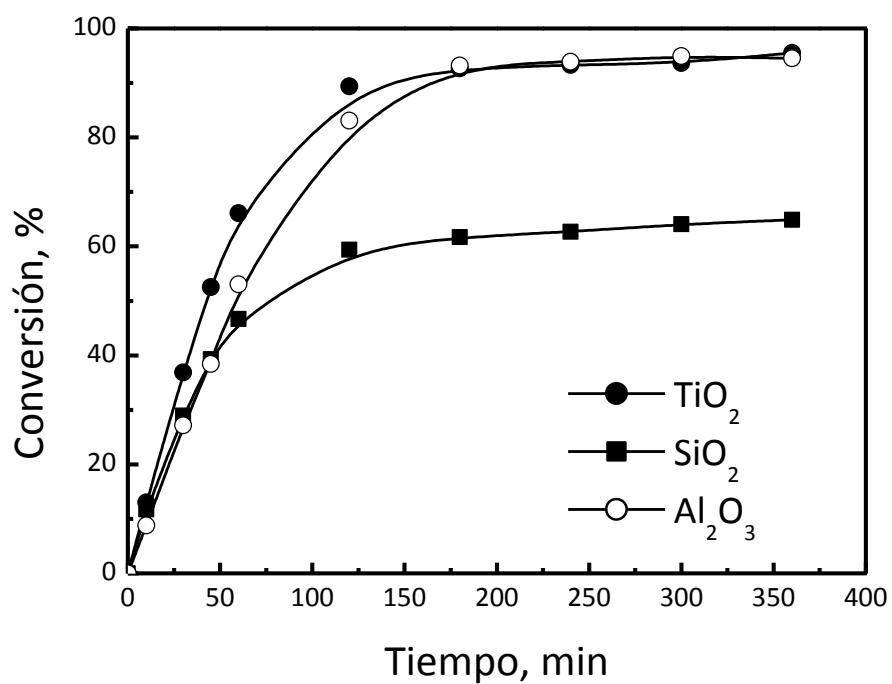


Figura 12. Conversión de oleato de metilo en catalizadores Ru-Sn-B. Influencia del soporte.

Las Figuras 12 y 13 presentan la conversión y selectividad a alcohol oleico en función del tiempo respectivamente en la hidrogenación de oleato de metilo para los catalizadores Ru(1%)-Sn(2%)-B soportados en TiO₂, Al₂O₃ y SiO₂. Las experiencias se realizaron en las siguientes condiciones: T_{rxn}= 290°C, P_{rxn}= 50 atm, W_{cat}= 1gr, relación Rvo/Ste=4/60, reactivo: oleato de metilo 99%, solvente: n-C₁₂.

Se puede observar en la Figura 12 que la mayor conversión se obtiene en los catalizadores depositados en Al_2O_3 y TiO_2 , mientras que el catalizador soportado en SiO_2 si bien al comienzo de la reacción exhibe niveles de conversión comparable a la de los otros, luego de unos 50 minutos de reacción la conversión aumenta lentamente. Curiosamente, el catalizador con mayor relación $\text{Ru}^0/\text{Ru}^{\text{II}}$ es el soportado en SiO_2 (Tabla 1) que, además, presentó la mayor actividad en deshidrogenación de ciclohexano (Figura 5) de los tres catalizadores estudiados. Sin embargo, a pesar de ello, luego de una etapa de alta actividad inicial prácticamente no muestra actividad catalítica luego de los 50 min de reacción. Esto podría deberse a una desactivación del catalizador. Esta hipótesis se tratará de corroborar en próximamente por análisis de oxidación a temperatura programada de los catalizadores usados. Se prevén dificultades en la realización de las experiencias dado que deberá asegurarse la eliminación de oleato de metilo no reaccionado que podría enmascarar los resultados. Su eliminación con algún solvente podría también producir la eliminación del coque.

Estos resultados ponen de manifiesto la complejidad de las reacciones estudiadas, dado que es notable que el catalizador soportado en TiO_2 posea una actividad hidrogenante elevada cuando los ensayos de deshidrogenación de ciclohexano mostraron que era poco activo. Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que el tipo de sitios activos involucrados en la adsorción/hidrogenación de especies oxigenadas carbonílicas tales como los ésteres grasos pueden ser muy diferentes de los requeridos para la adsorción/deshidrogenación de especies no oxigenadas como el ciclohexano, de modo que el tipo y estado de la función metálica no sea el único factor determinante de la actividad catalítica en la hidrogenación/hidrogenólisis del oleato de metilo.

La Figura 13 muestra que la selectividad a alcohol oleico es mayor en el catalizador soportado en Al_2O_3 mientras que los soportados en TiO_2 y SiO_2 es muy baja. Debido a esto el soporte más conveniente es la Al_2O_3 ya que se obtiene una alta conversión con la mejor selectividad al alcohol. En la distribución de productos (Tabla 2) se observa que con el soporte Al_2O_3 se obtiene como producto mayoritario alcohol

oleico, en cambio con la TiO_2 el producto mayoritario es el estearato de metilo. Cuando el soporte es la SiO_2 se tiene una alta selectividad a alcohol estearílico. Corradini y col [14] trabajaron con el catalizador Ru-Sn/TiO_2 y observaron una selectividad elevada hacia el alcohol oleico y menor hacia el alcohol estearilico pero no pudieron observar el estearato de metilo por dificultades cromatográficas. Sin embargo, nuestras experiencias indican que la formación de estearato de metilo es muy importante para el catalizador soportado en TiO_2 .

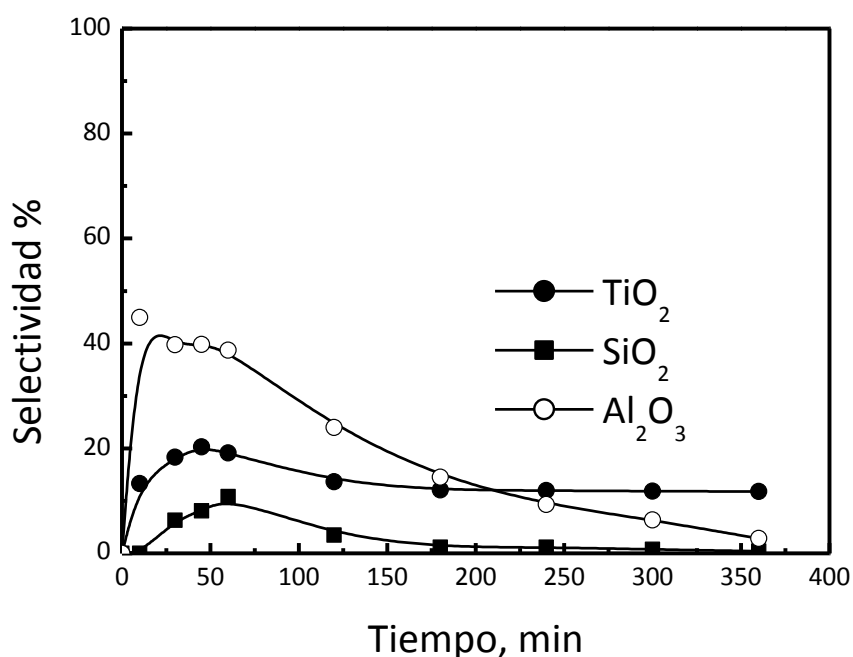


Figura 13. Selectividad a alcohol oleico de los catalizadores Ru-Sn-B.
Influencia del soporte.

La menor formación de alcohol oleico en el catalizador soportado en TiO_2 podría deberse en parte a su baja capacidad hidrogenante que sólo tiene actividad para hidrogenar el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ produciendo cantidades importantes de estearato de metilo. La presencia de cantidades significativas de alcohol oleico puede deberse a que es un producto intermedio que aparece a tiempos de reacción elevados debido a la baja capacidad de este catalizador para la hidrogenación/hidrogenólisis de ésteres y su enlace olefínico no alcanza a ser totalmente hidrogenado. En el caso del catalizador

soportado sobre sílice, que posee la mayor actividad metálica y por lo tanto la mayor capacidad hidrogenante tanto para los dobles enlaces como para el grupo carbonilo, los principales productos son el alcohol y el éster saturados.

Tabla 2. Distribución de productos para el catalizador soportado en Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 .

Soporte	Alcohol Oleico	Alcohol Estearílico	Estearato de Metilo
Al_2O_3	44.95	10.61	44.44
TiO_2	11.77	7.76	80.47
SiO_2	0.39	43.41	56.2

4.1. Influencia de porcentaje de Sn

En la Figura 14 se presentan los perfiles de TPR para los catalizadores soportados en alúmina, con 1% Ru y 0,5%, 1%, 2% y 4% de Sn.

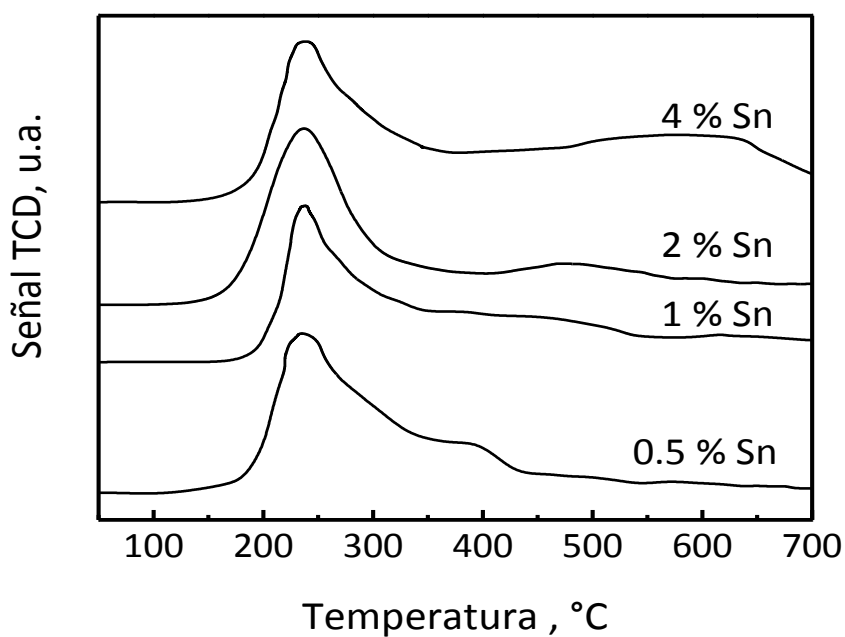


Figura 14. TPR de los catalizadores $\text{Ru}(1\%)\text{-Sn}(X\%)\text{-B}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Se observa que no hay prácticamente corrimientos de los picos de reducción debido al agregado de estaño. En todos los perfiles se observa un pico de reducción alrededor de los 200 °C que es asignado a la reducción de RuO_2 a Ru^0 [8] y una zona de reducción entre 200-500 °C que podría asignarse a especies de Sn segregadas del Ru. La zona de reducción a mayor temperatura aumenta con el agregado de Sn confirmando que se debe a la reducción óxidos de Sn segregados.

En la Figura 15 se presentan los valores de conversión de ciclohexano para los catalizadores $\text{Ru}(1\%)\text{-Sn}(X)\text{-B}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Se puede observar que la mayor actividad a la deshidrogenación de ciclohexano se obtiene 0.5% de Sn, cuando aumenta la concentración de Sn la actividad disminuye drásticamente, siendo muy baja la actividad de los catalizadores con 2 y 4 % de Sn. Esto se debe a que el Sn no posee capacidad de deshidrogenar en las condiciones experimentales usadas, por lo tanto al ser agregado al catalizador bloquea la capacidad deshidrogenante del Ru.

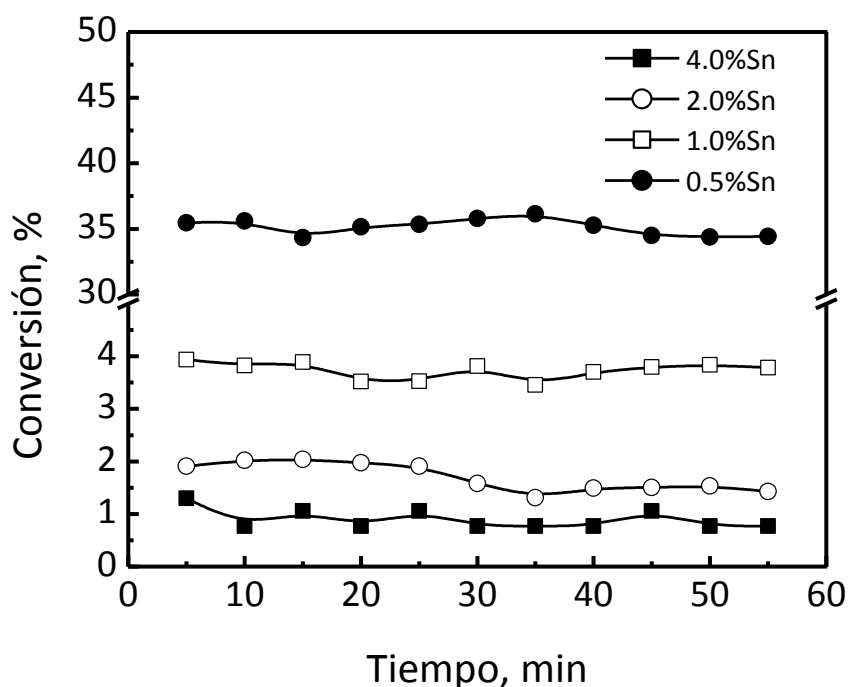


Figura 15. Deshidrogenación de ciclohexano. $\text{Ru}(1\%)\text{-Sn}(X)\text{-B}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En las Figuras 16 y 17 se presentan los resultados de conversión y selectividad a alcohol oleico en función del tiempo respectivamente para los catalizadores Ru(1%)Sn(X)-B/Al₂O₃, la variación de Sn fue de 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0%. Las experiencias se realizaron en las siguientes condiciones: T_{rxn}= 290°C, P_{rxn}= 900psi, W_{cat}= 1gr, relación Rvo/Ste=4/60, reactivo: oleato de metilo 99%, solvente: n-C₁₂.

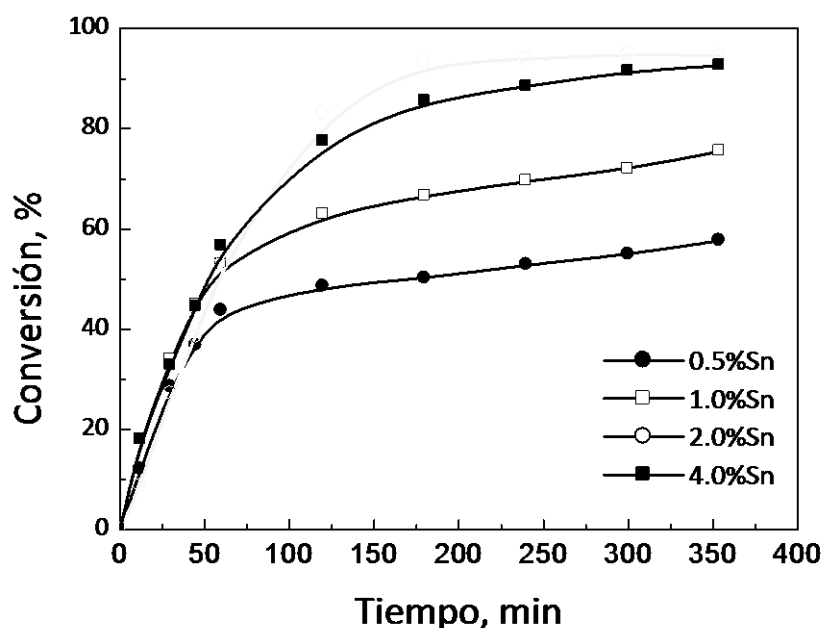


Figura 16. Hidrogenación de oleato de metilo. Ru(1%)-Sn(X%)-B/Al₂O₃.

Se puede observar en la Figura 16 que el catalizador con 0.5 % de Sn que tiene la mayor actividad en deshidrogenación de ciclohexano posee la menor actividad en hidrogenación del oleato de metilo. Este inverso al esperado se podría explicar considerando que ocurre algún tipo de desactivación en el catalizador con bajo tenor de Sn dado que inicialmente todos los catalizadores poseen la misma curva de conversión en función del tiempo de reacción. Este tema se analizará en el futuro. En la Figura 17 se observa que la selectividad a alcohol oleico es mayor en el catalizador con 2 % de Sn en concordancia con los resultados reportados por Mizukami y col [15]. El máximo de selectividad a alcohol oleico en función del tiempo de reacción fue explicado en capítulos anteriores y son debidos a que el alcohol oleico es un producto intermedio de la reacción que conduce a altos tiempos de reacción sea transformado a alcohol estarílico.

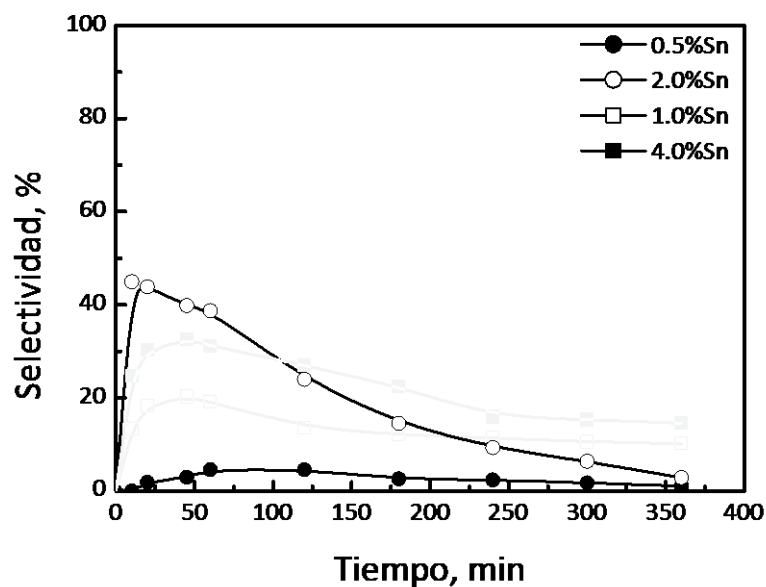


Figura 17. Selectividad a alcohol oleico. Ru(1%)-Sn(X%)-B/Al₂O₃.

Tabla 3. Distribución de productos para la variación de Sn en el catalizador bimetálico Ru(1%)-Sn(X%)-B/Al₂O₃.

Sn, %	Alcohol Oleico	Alcohol Estearílico	Estearato de Metilo
0.5	1.02	72.66	26.32
1.0	10.14	52.71	37.15
2.0	44.95	10.61	44.44
4.0	32.66	3.78	63.56

En la Tabla 3 se presenta la distribución de productos para la variación de Sn, se puede observar que con 2 % Sn se obtiene la máxima producción de alcohol oleico, si se aumenta la concentración de Sn a 4% aumenta la producción de estearato de metilo. Narasimhan y col [16] encontraron que la producción y selectividad máxima al alcohol oleico se obtiene con una relación atómica rutenio a estaño de 1:2. Esto se debe a que al aumentar la cantidad de Sn aumenta la interacción Ru-Sn que favorece la selectividad a alcohol oleico [1]. Cuando el tenor de Sn es elevado (4 %) la capacidad

de hidrogenar el grupo C=O es baja, mientras que la capacidad de hidrogenar el doble enlace C=C es suficiente para producir cantidades importantes de estearato de metilo.

4.2. Influencia del porcentaje de Ge

A fin de evaluar la influencia del porcentaje de Ge se prepararon catalizadores soportados en alúmina, con 1% Ru y 0,5%, 1%, 2% y 4% de Ge. En el análisis químico realizado por ICP de los catalizadores determinó que el contenido metálico es similar al teórico para todas las muestras. El área superficial específica del soporte ($180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) no cambió luego de la impregnación de los precursores debido a las pequeñas cantidades adicionadas.

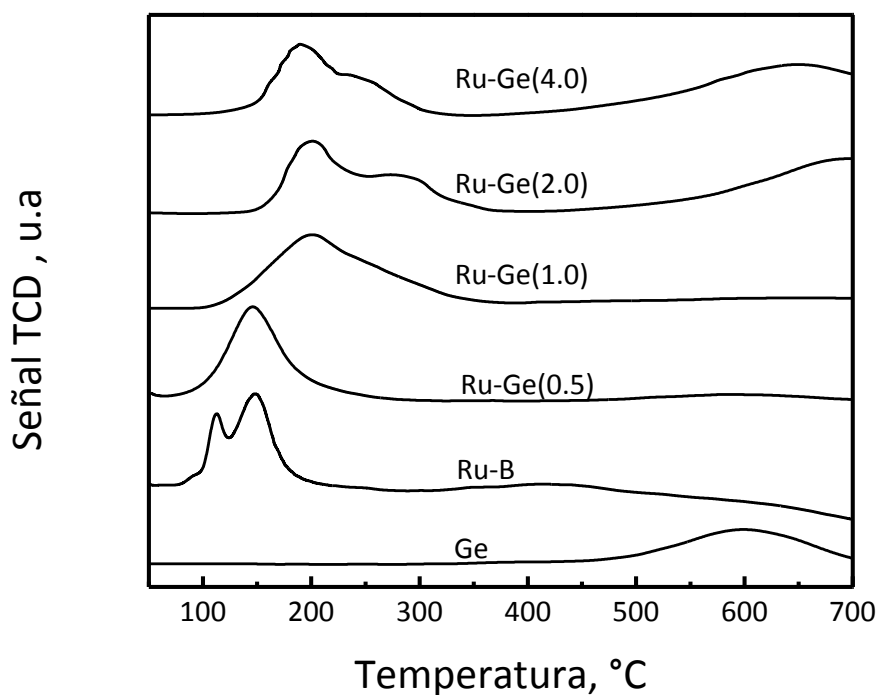


Figura 18. TPR de los catalizadores Ru(1%)-Ge(X)-B

Los perfiles de reducción a temperatura programada de catalizadores bimetálicos y monometálicos se muestran en la Figura 18. El catalizador monometálico de Ge muestra un pico de reducción a 600 °C que puede ser atribuido a la reducción de especies de óxidos de Ge [17]. Por otro lado, se puede observar que el catalizador

monometálico de Ru tiene dos picos de reducción a 120 y 173 °C. Estudios previos [18] indican que el primer pico puede deberse a la reducción de especies de Ru cloradas. El segundo, que es un pico más pequeño, puede deberse a la reducción de óxidos de rutenio [15, 19].

Todos los catalizadores bimetálicos tienen un pico de reducción cercano a 200 °C que se asigna frecuentemente a la reducción de RuO₂ a Ru⁰ [8]. Para altos contenidos de Ge la reducción de especies de óxido de Ru se produce a mayores temperaturas y aumenta la intensidad del pico de reducción correspondiente a especies de Ge segregado (600 °C). El catalizador Ru-Ge(x)-B con bajo contenido de Ge (por ej. $x \leq 1$) no muestra picos de reducción a altas temperaturas indicando que todo el Ge es reducido a bajas temperaturas. El corrimiento del pico de reducción de las especies de óxidos de Ru fue previamente encontrado para catalizadores Pt-Ge/Al₂O₃. Esto se ha atribuido a que se dificulta la reducción de las especies de Pt por una fuerte interacción con el Ge o a un bloqueo físico [20]. El rango de temperatura de reducción entre 200-350 °C puede asignarse a especies de Ge en fuerte interacción con el Ru.

Tabla 4. Dispersión metálica (%), tamaño de particular metálica (nm) y conversión de ciclohexano de los catalizadores Ru-Ge(x)-B

Catalizador	CO/Ru	d _{TEM} (nm)	Conversión CH (%)
Ru-B	58	2.0	43.2
Ru-Ge(0.5)-B	26	-	28.1
Ru-Ge(1.0)-B	6	5.3	11.8
Ru-Ge(2.0)-B	2	6.3	5.0
Ru-Ge(4.0)-B	-	-	4.8

La dispersión metálica obtenida por quimisorción de CO y la conversión de ciclohexano se muestran en la Tabla 4 para los catalizadores Ru(1%)-Ge(x)-B. Se puede observar que la adición de Ge disminuye ambos, la quimisorción de CO así como la actividad en la dehidrogenación de ciclohexano. Este fenómeno es fácilmente

explicado teniendo en cuenta que el Ge no podría quimisorber CO y no tiene actividad en la dehidrogenación. Por un efecto geométrico el Ge bloquea los sitios activos de Ru. Estos resultados están de acuerdo con los estudios de TPR donde los perfiles de reducción muestran una fuerte interacción entre el Ru y el Ge.

La Figura 19 muestra una micrográfica TEM representativa. La distribución de tamaño de partículas metálicas de los catalizadores estudiados se muestra en la Tabla 4.

La Figura 20 muestra la imagen obtenida por TEM donde se observa la distribución metálica del catalizador Ru-Ge(1.0)-B/Al₂O₃. El tamaño de partícula de Ru del catalizador monometálico tiene un promedio de 2,0 nm. En los catalizadores bimetalicos se produce un aumento en el tamaño de partícula y un ensanchamiento en la distribución del tamaño de partícula. Esto se puede atribuir al hecho de que Ge está situado cerca de las especies de Ru de acuerdo a lo observado en quimisorción y en los resultados de hidrogenación.

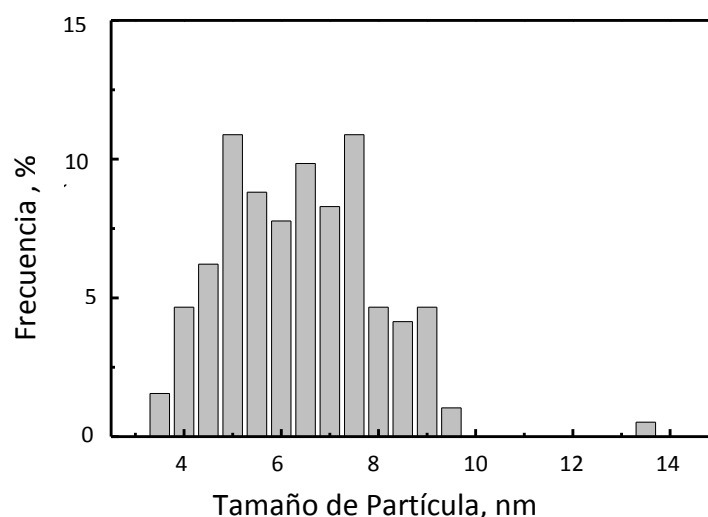


Figura 19. Distribución de tamaño de partícula el catalizador Ru-Ge(1.0)-B/Al₂O₃.

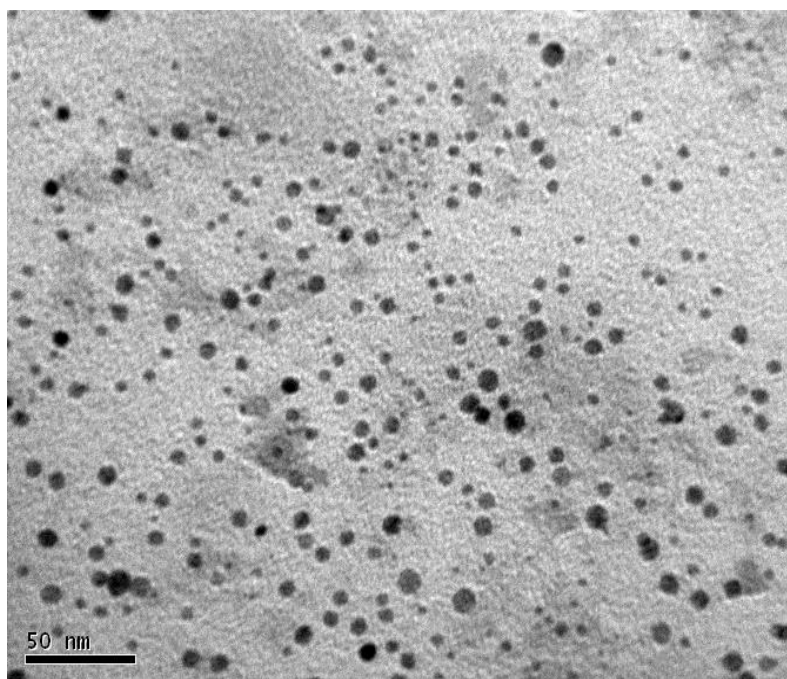


Figura 20. TEM de los catalizadores Ru-Ge(1.0)-B/Al₂O₃.

Los estudios de XPS se llevan a cabo para identificar los elementos presentes en los catalizadores Ru-Ge-B. Los espectros de XPS para catalizadores bimetálicos se muestran en la Figura 21.

Como el pico de Ru 3d_{3/2} se superpone con el de C 1s, se empleó el pico de Ru 3d_{5/2} para determinar el estado químico del Ru en todos los catalizadores. Los resultados de XPS muestran que las especies de Ru metálico están presentes en todos los catalizadores con valores de energía de enlace en el rango entre 279,2 y 280,1 eV, de acuerdo con los valores para Ru metálico informados en la literatura [21-23]. También se encontró un pico adicional 3d_{5/2} cercano a 284 eV que puede ser asignado a la presencia de especies de Ru oxidados. Resultados similares publico Elmasides et al. [24], encontró que luego de una alta temperatura de reducción (550 °C) cerca del 20 % del Ru permanece como Ru²⁺ sobre la alúmina. Una incompleta reducción del Ru ha sido previamente publicada para catalizadores monometálicos Ru/Al₂O₃ [25].

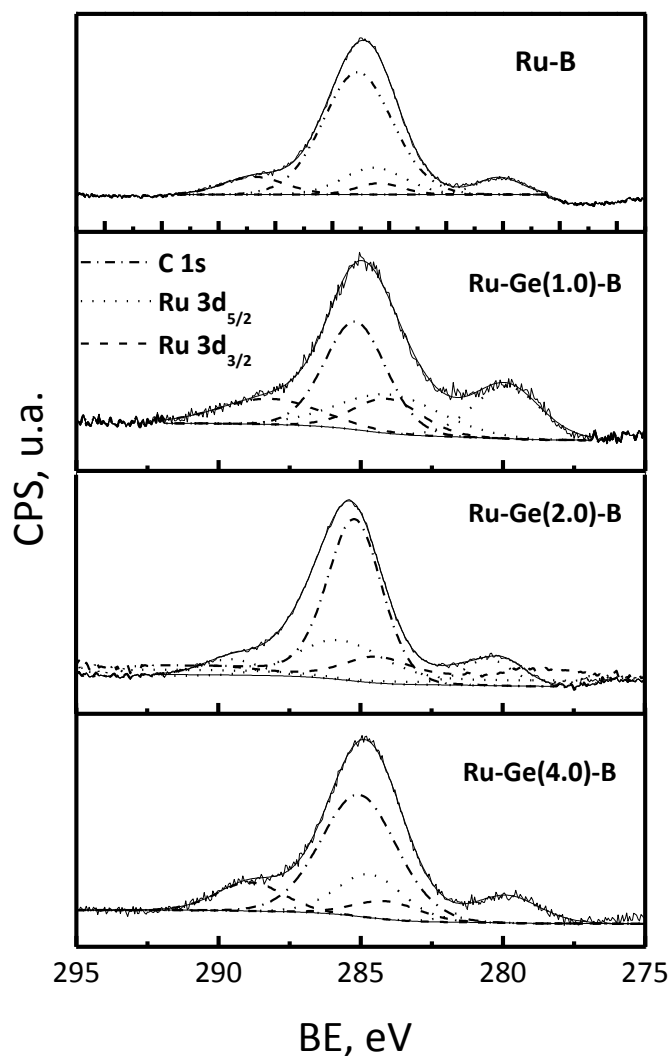


Figura 21. XPS de los catalizadores Ru-Ge(x)-B/Al₂O₃ en la región de Ru 3d_{5/2}

Un único pico de B 1s (no mostrado) se encontró a 192.8 eV en catalizadores Ru-Ge-B que puede atribuirse a B³⁺, posiblemente en la forma de borato de sodio adsorbido sobre el soporte alúmina cercano a los ensambles de Ru. En el espectro de B 1s no se observó un pico alrededor de 187 eV, indicando la ausencia de boruro metálico en el sistema catalítico presente [26]. El corrimiento de -0.5 eV observado en

la energía de enlace del B^{3+} implica un incremento en su densidad electrónica posiblemente debido a la transferencia de carga desde los átomos de Ru.

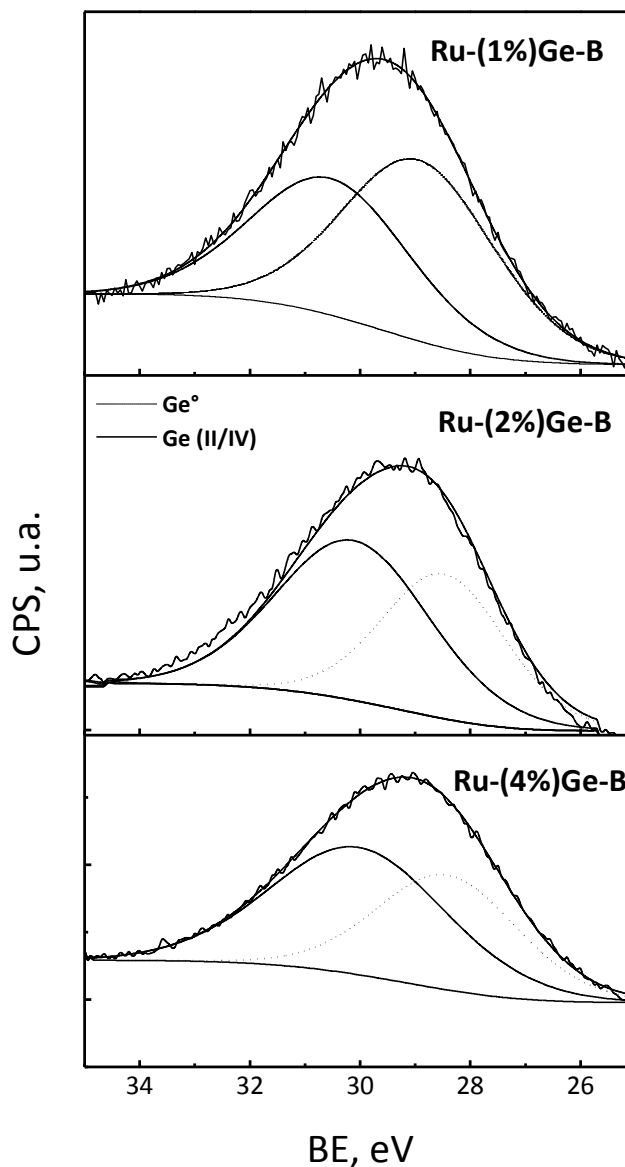


Figura 22. XPS de los catalizadores Ru-Ge(x)-B/ Al_2O_3 en la región de Ge $3d_{5/2}$

El pico de Ge $3d_{5/2}$ se usó para la determinación del estado de oxidación de Ge y su concentración superficial. Este pico puede deconvolucionarse en dos picos asociados a Ge^0 (29.8 eV) y Ge^{n+} (32.2 eV) como puede observarse en la Figura 22. Las especies correspondientes a los estados de oxidación de oxidadas de Ge^{2+} o Ge^{4+} no pueden ser discriminadas en ya que la energía de enlace de ambas especies son muy cercanas [27]. Sin embargo, a partir de los resultados de XPS es posible evaluar el

porcentaje de Ge reducido y las especies oxidadas, resultando $Ge^0/(Ge^{n+}+Ge^0)=1.00$ y 0.78 para los catalizadores Ru-Ge(1.0)-B y Ru-Ge(4.0)-B respectivamente. Esto claramente muestra que a medida que aumenta el contenido de Ge disminuye la cantidad de Ge reducido al estado metálico. La presencia de Ge^0 puede explicarse por el efecto catalítico del Ru en la reducción de los óxidos de Ge ya que por TPR se determinó que la reducción del Ge comienza a $500\text{ }^\circ\text{C}$ mientras que el pretratamiento de reducción realizado antes de los análisis de XPS se llevan a cabo a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Las relaciones de átomos superficiales Ru/Al, Ge/Al, y $Ru^0/(Ru^0+Ru^{n+})$ se calcularon a partir de los datos de XPS y las relaciones bulk Ru/Al y Ge/Al obtenidos a partir de análisis químicos que se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados de XPS realizados sobre los catalizadores más representativos.

Catalizador	Ru/Al bulk	Ru/Al XPS	$Ru^0/(Ru^0+Ru^{n+})$ XPS	Ge/Al bulk	Ge/Al XPS	B/Al XPS
Ru-B	0.0051	0.0038	0.48	-	-	0.009
Ru-Ge(1.0)-B	0.0052	0.0222	0.47	0.0072	0.021	0.081
Ru-Ge(2.0)-B	0.0052	0.0143	0.33	0.0144	0.052	0.080
Ru-Ge(4.0)-B	0.0053	0.0092	0.38	0.0296	0.081	0.088

De acuerdo a la composición química (máscica o bulk) y los análisis de XPS de los catalizadores, la relación atómica a partir de los datos de XPS son mayores que los obtenidos a partir de los análisis químicos. Por lo tanto hay un enriquecimiento superficial de Ru en todos los catalizadores Ru-Ge. Respecto a la relación atómica Ge/Al, puede observarse también un enriquecimiento de Ge superficial. Un enriquecimiento superficial de especies de Ru fue previamente encontrado por Pouilloux y col. [23]. Esto implica una distribución no uniforme del Ru y del Ge en las partículas del soporte.

Se debe señalar que el catalizador que contiene B exhibe una mayor proporción de Ru reducido que el catalizador preparado sin B ($Ru^0/(Ru^0+Ru^{n+}) = 0.32$). Puede observarse en la Tabla 5 que el incremento de Ge disminuye la relación $Ru^0/(Ru^0+Ru^{n+})$.

Esto está de acuerdo con los resultados de TPR donde se observó un corrimiento en el pico de reducción de especies de óxido de Ru a mayores temperaturas.

Los resultados muestran la existencia de una importante cantidad de Ge^0 , que puede estar aleado con Ru, mientras que una importante fracción de Ge oxidado, puede depositarse en la fase metálica y en el soporte. Estas conclusiones confirman los resultados obtenidos a partir de la deshidrogenación de ciclohexano, quimisorción de CO y TPR. Los catalizadores Ru-Ge-B mostraron una importante fracción de aleaciones intermetálicas pero una pobre performance en la hidrogenación catalítica. Estos últimos resultados están de acuerdo con los publicados en la literatura para los catalizadores Pt-Ge/ Al_2O_3 . Borgna y col. [27] encontraron que la adición de Ge a Pt en catalizadores soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ produce un enriquecimiento en el carácter electrofílico del platino y también modifica geoméricamente la superficie del Pt con la consiguiente disminución en la actividad de deshidrogenación. De Miguel y col. [17] encontraron que en catalizadores Pt-Ge/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pequeñas cantidades de Pt libre podrían existir y la fase aleada sería importante, y podría darse también un bloqueo del Pt por átomos de Ge.

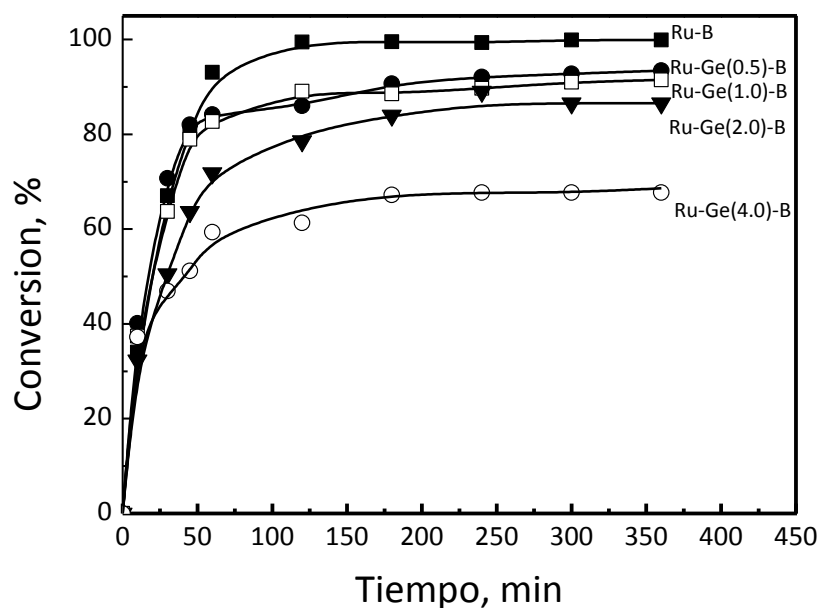


Figura 23. Conversión en función del tiempo de oleato de metilo de catalizadores Ru $3d_{5/2}$ en el Ru-Ge(x)-B/ Al_2O_3 .

La Figura 23 muestra los valores de conversión de oleato de metilo en función del tiempo para los catalizadores estudiados. Los valores de conversión al final de los experimentos (360 min) siguen el orden de la Tabla 1, como se esperaba. Tendencias similares fueron encontradas para catalizadores Ru-Sn-B/Al₂O₃ [28].

Pouilloux y col. [23] encontraron que el incremento del contenido de Sn en catalizadores Ru-Sn-B/Al₂O₃ no cambia significativamente la actividad del catalizador en la hidrogenación de oleato de metilo porque postulan que hay diferentes mecanismos de reacción para diferentes contenidos de Sn. Los resultados de este trabajo mostraron que la actividad disminuye con el incremento del contenido de Ge. Los átomos de Ge posiblemente bloquean los ensambles hidrogenolíticos de Ru por su deposición sobre los agregados de Ru. Esto puede observarse ya que luego de 100 min de reacción se mantiene la conversión. Este comportamiento en un reactor tipo batch puede explicarse por la ocurrencia de dos fenómenos: i) limitaciones termodinámicas y ii) desactivación del catalizador. La limitación termodinámica puede excluirse porque se logró una conversión del 100% con catalizadores Ru-B. La desactivación puede deberse al depósito de coque o sinterización de la fase metálica. La explicación del mecanismo de desactivación podría requerir más trabajo experimental.

Valores de conversión y rendimiento a los diferentes productos de reacción a 120 min se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Conversión (%) y rendimiento a diferentes productos a 120 min de reacción. Catalizadores de Ru(1%)-Ge(x)-B/Al₂O₃.

Catalizadores	Conversión (%)	Alcohol oleico (%)	Alcohol estearílico (%)	Estearato de metilo (%)
Ru-B	99.46	0.00	98.00	1.46
Ru-Ge(0.5)-B	86.00	0.00	43.14	42.86
Ru-Ge(1.0)-B	89.06	2.30	27.29	59.47
Ru-Ge(2.0)-B	78.57	19.45	8.58	50.54
Ru-Ge(4.0)-B	61.30	0.72	10.15	50.43

A este tiempo de reacción la conversión de oleato de metilo ha alcanzado su valor máximo para todos los catalizadores. Para mayores tiempos de reacción el alcohol oleico se transforma a alcohol estearílico que es el producto final del sistema de reacción. Se puede observar en la Tabla 6 que el catalizador monometálico es el más activo, y su actividad hidrogenante es suficientemente alta para hidrogenar rápidamente los enlaces C=C y C=O dado que produce principalmente alcohol estearílico.

Cuando aumenta el contenido de Ge disminuye la formación de alcohol estearílico y estearato de metilo. Por otra parte, se puede ver en la Tabla 6 que el mayor rendimiento a alcohol oleico se obtienen con el catalizador Ru-Ge(2.0)-B. Cuando se aumenta la cantidad de Ge (4 wt%) se incrementa la formación de estearato de metilo. Para catalizadores con 1 y 2 % se forman alcoholes grasos (alcoholes estearílicos y oleicos por hidrocraqueo del grupo carboximetilo) que fueron detectados para altos tiempos de reacción. La incorporación de Ge modifica significativamente la actividad hidro/deshidrogenante del Ru como se puede ver en la Tabla 6.

Narasimhan y col. [18] encontraron que el máximo de selectividad a alcohol oleico se obtiene con una relación Ru:Sn=2. Esto se debe a que el incremento de la cantidad de Sn favorece la interacción Ru:Sn aumentando la selectividad hacia alcohol oleico [1]. El mismo efecto puede esperarse cuando se adiciona Ge. Si el contenido de Ge es mayor al 4%, la capacidad para hidrogenar el grupo C=O es baja. Mientras que la capacidad hidrogenante restante es suficiente para hidrogenar el doble enlace C=C así pueden producirse cantidades significativas de estearato de metilo. Cuando el contenido de Ge disminuye, hay más Ru expuesto y la actividad hidrogenante aumenta. La hidrogenación de ambos grupos C=C y C=O puede conducir a la producción de alcohol estearílico.

5. Conclusiones

El soporte utilizado tiene una fuerte influencia en la actividad y selectividad de los catalizadores debido a que modifican el tamaño de las partículas de Ru y su interacción con el Sn. El soporte que demostró dar la mayor selectividad a alcohol oleico fue la alúmina.

Los resultados de hidrogenación de oleato de metilo muestran que el catalizador más activo y selectivo para la formación de alcohol oleico es de Ru(1%)-Sn(2%)-B/Al₂O₃. Esto se atribuye a una mejor interacción entre el Ru y el Sn que ocurre cuando el soporte es alúmina. Si la cantidad de Sn es baja (0.5%), el catalizador posee alta selectividad para hidrogenar el doble enlace C=C produciendo altas cantidades de alcohol estearílico, mientras que si el tenor de Sn es alto (4 %) la menor selectividad se debe a que el catalizador posee baja capacidad para hidrogenar el grupo C=O y solo puede hidrogenar el doble enlace C=C produciendo estearato de metilo.

Los resultados de los catalizadores caracterizados por TPR y XPS muestran que el Ge se deposita sobre la función metálica y sobre el soporte. La fracción de Ge depositado sobre la función metálica esta en fuerte interacción con el Ru, por lo que la actividad metálica es significativamente modificada. La actividad deshidrogenante e hidrogenolítica del Ru está fuertemente disminuida por la adición de Ge. La relación Ge/Ru = 2 es la óptima para producción alcohol oleico.

6. Bibliografía

- [1]. M.J. Mendes, O.A.A. Santos, E. Jordão, A.M. Silva, Appl. Catal. A 217 (2001) 253
- [2]. P.G.J. Koopman, A.P.G. Kieboom, H. van Bekkum, J. Catal. 69 (1981) 172.
- [3]. K.-Y. Cheah, T.S. Tang, F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, Y.M. Choo, J. Am. Oil Chem. Soc. 69 (1992) 410.
- [4]. Y. Pouilloux, F. Autin, J. Barrault, Cat. Today 63 (2000) 87.
- [5]. M. A. Sánchez, V. A. Mazzieri, M. R. Sad, R. Grau C. L. Pieck, J. Chem Technol Biotechnol, 86 (2011) 447

- [6]. R. Bacaud, O. Bussiere, F. Figueras, M. Mathieu, C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C 281 (1975) 159.
- [7]. A.M. Silva , A.A. Santos , M.J. Mendes ,E. Jordao, M. A. Fraga, Appl. Catal. A, 241 (2003) 155.
- [8]. L. Jinxiang, Y. Lixin, G. Shiuying, H. Licuan, T. Renyuan, L. Dongbai, Termochim, Acta 123 (1998) 121.
- [9]. S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten; J. Am. Soc.,100 (1978) 1.
- [10]. S.H. Xie, M.H. Qiao, H.X. Li, W.J. Wang, J.F. Deng , Appl. Catal. A 176 (1999) 129.
- [11]. Moulder JF, Stickle WF and Sobol PE, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, 1992
- [12]. Y. Pouilloux, F. Autin, C. Guimon, J. Barrault , J. Catal. 176 (1998) 215.
- [13]. C. Elmasides, D.I. Kondarides, W. Grünert, X.E. Verykios, J. Phys. Chem. B 103 (1999)5227.
- [14]. S.A. da S. Corradini, G.G. Lenzi, M.K. Lenzi, C.M.F. Soares and O.A.A. Santos, J. of on-crystalline solids, 354 (2008) 4865.
- [15]. K.Y.Cheah, T.S.Tang, F. Mizukami, s. Niwa, M. Toba, Y.M. Choo, J. Am. Oil Chem. Soc., 69 (1992) 410.
- [16]. C.S. Narasimhan, V.M. Deshpande and K. Ramnarayan, Appl. Catal, (1989), 48, L1-L6
- [17]. S.R. de Miguel, O.A. Scelza, A.A. Castro, Appl. Catal. 44 (1988) 23.
- [18]. C.S. Narasimhan, V.M. Deshpande, K. Ramnarayan, J. of Catal. 121 (1990) 174.
- [19]. M.J. Mendes, O.A.A. Santos, E. Jordão, A.M. Silva, Appl. Catal. A 217 (2001) 253.
- [20]. S.H. Xie, M.H. Qiao, H.X. Li, W.J. Wang, J.F. Deng, Appl. Catal. A: 176 (1999) 129.
- [21]. V.A. Mazzieri, J.M. Grau, J.C. Yori, C.R. Vera, C.L. Pieck; Appl. Catal. A, 354 (2009) 161.
- [22]. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation (1992).
- [23]. Y. Pouilloux, F. Autin, C. Guimon, J. Barrault J, J. Catal. 176 (1998) 215.

- [24]. C. Elmasides, D.I. Kondarides, W. Grünert, X.E. Verykios, *J. Phy. Chem. B* 103 (1999) 5227.
- [25]. Y. Okamoto, Y. Nitta, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. of the Chem. Soc., Faraday Transactions* 75 (1979) 2027.
- [26]. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Co., Phys. Electr., (1979).
- [27]. A. Borgna, T.F. Garetto, C.R. Apesteguia, B. Maroweck, *Appl. Catal. A*, 182 (1999) 189.
- [28]. J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, *Appl. Catal. A: General* 16 (1985) 169.

Capítulo 8

Efecto del Cloro en catalizadores de Ru-Sn-B/TiO₂ y Ru-Sn-B/Al₂O₃, para la reacción de hidrogenación del oleato de metilo a alcohol oleico.

1. Objetivos

En este trabajo se estudian catalizadores preparados bajo distintas condiciones, con el fin de reducir su contenido de cloro y evaluar el efecto que este produce sobre la actividad y selectividad para la obtención de alcohol oleico a partir del oleato de metilo.

2. Preparación de los catalizadores

2.1. Catalizadores soportados en Alúmina

2.1.1. Preparados por el método de Coimpregnación con exeso de solución (CI)

- Ru(1%)-Sn(2%)-B/Al₂O₃

2.1.2. Preparados por el método de Coimpregnación por Humedad Incipiente (IW)

- Ru(1%)-Sn(2%)-B/Al₂O₃

2.2. Catalizadores soportados en Titania

2.2.1. Preparados por el método de Coimpregnación con exeso de solución

- Ru(1%)-Sn(2%)-B/TiO₂ Calcinado 300 °C
- Ru(1%)-Sn(2%)-B/TiO₂ Calcinado 500 °C

2.2.2. Preparados por el método de Coimpregnación por Humedad Incipiente

- Ru(1%)-Sn(2%)-B/TiO₂ Calcinado 300 °C
- Ru(1%)-Sn(2%)-B/ TiO₂ Calcinado 500 °C

Es importante aclarar que en los catalizadores soportados sobre titania, el tratamiento de calcinación se realizó solo sobre el soporte y que una vez impregnados los precursores de Ru y Sn fueron reducidos a 350 °C.

3. Caracterización

Los catalizadores se caracterizaron por las siguientes técnicas ya descritas en el Capítulo Experimental:

- Reducción a Temperatura Programada (TPR)
- Desorción a Temperatura Programada de piridina (TPD-piridina)
- Espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS)
- Medición del contenido de Ru, Sn y Cl

Las reacciones Test utilizadas para caracterizar los catalizadores ya descritas en el capítulo Experimental se mencionan a continuación:

- Deshidrogenación de ciclohexano (DHC)
- Hidrogenación de oleato de metilo

4. Resultados y discusión

4.2. Catalizadores soportados en Alúmina

En trabajos previos se ha encontrado que el método de preparación tiene marcada influencia sobre la estructura electrónica del Ru y su interacción con Sn [1]. Así, la actividad del metal está fuertemente afectada por procedimiento que se utilice en la preparación y en la activación. Los catalizadores preparados por coimpregnación

utilizando borohidruro de sodio presentan una alta selectividad a alcohol oleico, mientras que los catalizadores de Ru-Sn preparados por coimpregnación sin la incorporación de B no son selectivos a la formación de alcohol oleílico, cualquiera que sea su modo de activación (calcinación o reducción) [2].

Este comportamiento se atribuye a diferentes grados de interacción entre Ru y Sn. Los catalizadores con interacción fuerte de Ru-Sn son selectivos para el alcohol oleico, pero si la interacción Ru-Sn es débil, su selectividad es muy baja. Por otra parte, se ha indicado que la presencia de Cl afecta negativamente a la selectividad [2, 3]. A fin de investigar la influencia del contenido de cloro y del método de preparación se estudió el comportamiento de dos catalizadores: uno preparado por coimpregnación (CI) y otro preparado por la humedad incipiente (IW), utilizando en ambos casos borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor. Los experimentos para comparar ambos catalizadores fueron realizados en condiciones de reacción determinadas como óptimas en el Capítulo 6.

El contenido de metal y cloro en los catalizadores preparados utilizando los métodos de coimpregnación (CI) y humedad incipiente (IW) se muestran en la Tabla 1. En la misma se observó que el contenido de Ru y Sn obtenidos con ambos métodos es prácticamente el mismo. El catalizador preparado por coimpregnación (CI), por otro lado, presenta mayor nivel de Cl, B y Na que el catalizador preparado por humedad incipiente (IW). También se observa que el catalizador preparado por la técnica de IW disminuyó su contenido de Cl y B debido al lavado que se le realizó. La etapa de lavado en la preparación del catalizador tiene el propósito de eliminar el cloro residual ya que su presencia se considera perjudicial para la hidrogenación selectiva del oleato de metilo a alcohol oleico [2, 3]. La composición de Ru y Sn no cambió significativamente por el lavado en ambos catalizadores indicando que durante la preparación el Ru y el Sn son fuertemente adsorbidos sobre soporte.

Los resultados presentados en la Tabla 1 muestran que el catalizador preparado por IW posee 0,12 % de cloro, mientras que el preparado por CI es 0,42 % de cloro.

Tabla 1: Porcentaje de metales en los catalizadores determinados por ICP y porcentaje de cloro obtenido por el método Volhard-Charpentier.

Catalizador	Ru	Sn	B	Na	Cl
Ru-Sn-B (Cl)	1.16	1.56	2.17	4.03	0.42
Ru-Sn-B (IW)	0.95	1.56	0.45	0.54	0.12

En la Figura 1 se presentan los perfiles de reducción de los catalizadores preparados por ambos métodos, se observa claramente un corrimiento del pico de reducción de las especies oxidadas de Ru a menor temperatura en el catalizador preparado por Cl, esto podría indicar que el catalizador preparado por IW posee mayor interacción Ru-Sn debido a que el Sn retardaría la reducción del Ru. Sin embargo, parte del Sn se encontraría segregado debido a la aparición de un pico de reducción a 450 °C que, como se ha analizado en el Capítulo 4, es atribuible a la reducción de especies de óxido de Sn. Esta especie se reduce en un amplio rango de temperaturas (150-500 °C).

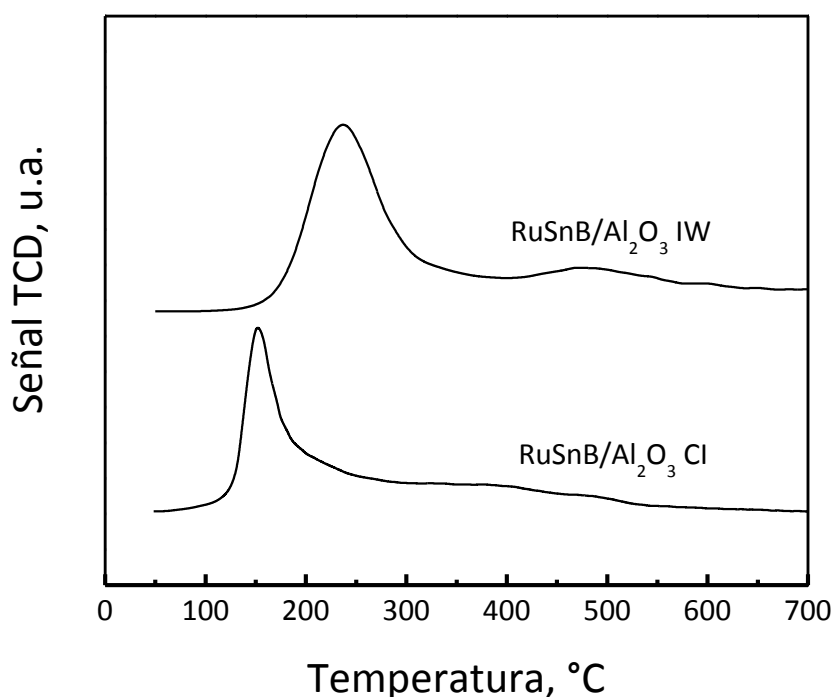


Figura 1. TPR de los catalizadores preparados por IW y Cl soportados en Al₂O₃

En la Figura 2 se muestra la conversión obtenida para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano, se puede observar que la conversión para ambos catalizadores es baja siendo mayor la conversión obtenida para el catalizador preparado por el método IW. La baja conversión en deshidrogenación de ciclohexano obtenida en ambos catalizadores indica que el Sn se encuentra en fuerte interacción con el Ru. Por lo tanto, disminuye por un efecto geométrico o electrónico su actividad. Si bien la diferencia de actividad no es considerable dado que ambos catalizadores poseen muy baja actividad, el catalizador preparado por el método de coimpregnación tendría más átomos de Ru afectado por el Sn que el catalizador preparado por IW. Se recuerda que el catalizador monometálico de Ru/Al₂O₃ posee una alta actividad deshidrogenante (16,5%, ver Capítulo 5).

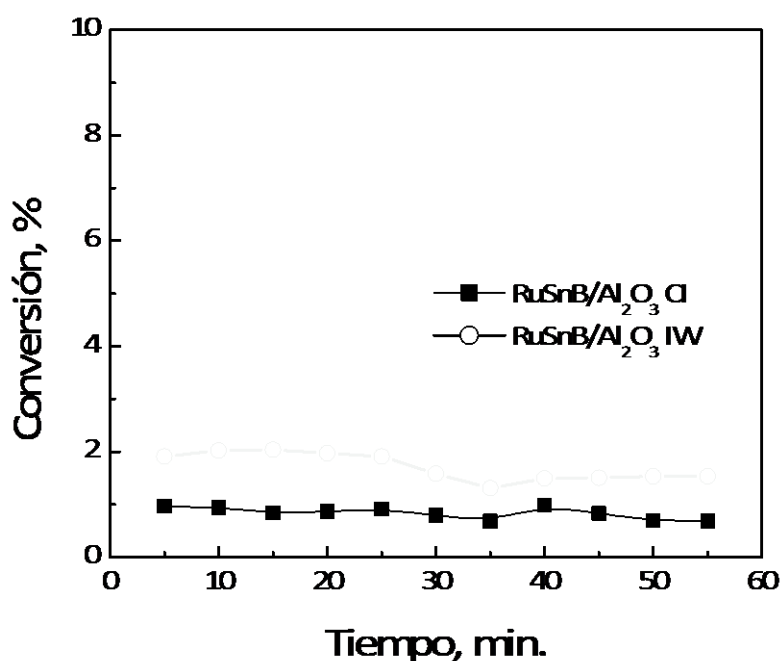


Figura 2. Deshidrogenación de ciclohexano de los catalizadores preparados por IW y Cl.

Como se ha señalado en Capítulo 4, aunque las reacciones principales (es decir, la hidrogenólisis/hidrogenación de oleato de metilo a alcoholes grasos) se producen en los sitios metálicos del catalizador debe considerarse también la posibilidad de que las

reacciones catalizadas por los sitios ácidos. Estas comprenden a las reacciones de isomerización cis-trans, craqueo y de esterificación [4, 5]. Por lo tanto, la acidez de los catalizadores puede modificar la selectividad a alcohol y merece su estudio. Además, la acidez de los catalizadores está directamente ligada al tenor de cloro [6]. En consecuencia, una forma indirecta de determinar su tenor es por medio de la acidez de los catalizadores.

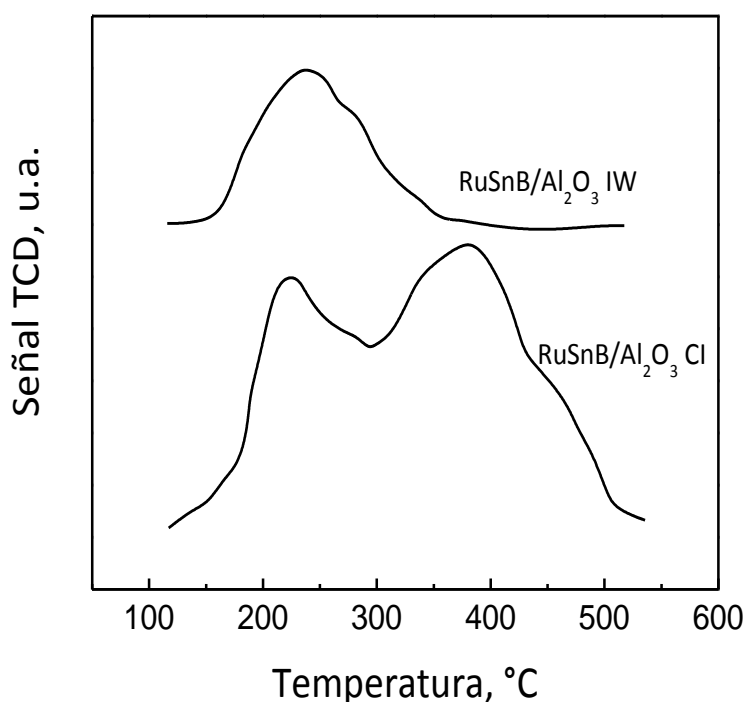


Figura 3. Temperatura de desorción programada de piridina de los catalizadores preparados por IW y Cl.

En la Figura 3 se puede observar los perfiles de desorción de piridina de los catalizadores preparados por ambos métodos. El catalizador preparado por Cl presenta dos picos de desorción, los de baja temperatura se atribuye a sitios de baja acidez, mientras que el pico a mayor temperatura a sitios de mayor acidez. El cat. preparado por IW presenta un sólo pico de desorción a menor temperatura. Los valores de acidez concuerdan perfectamente con los valores de cloro reportados en la Tabla 1 donde se muestra que el cat. preparado por Cl retiene más cloro que el

catalizador preparado por IW. Ha sido reportado que la acidez en los catalizadores soportados en alúmina se debe a un efecto inductivo de los iones Cl^- sobre los grupos OH de la alúmina [6] por lo tanto su eliminación disminuye la acidez del catalizador.

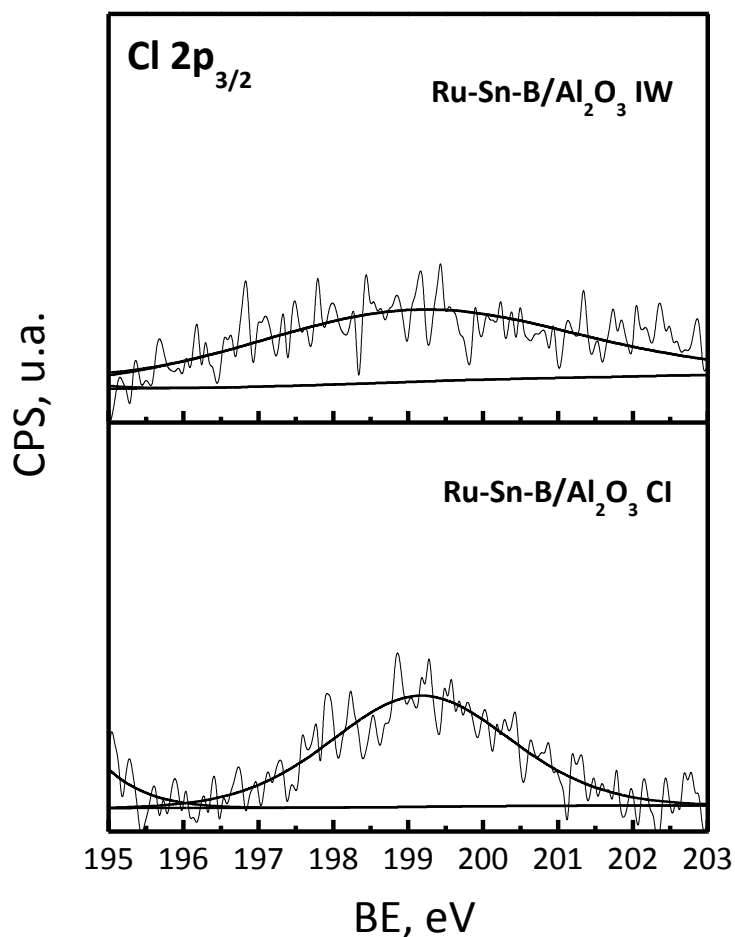


Figura 4. Espectro de XPS de Cl 2p_{3/2} para los catalizadores soportados sobre alúmina preparados por WI y Cl

En la Figura 4 se muestran los espectros de XPS para los catalizadores estudiados en el rango de energía de enlace del ión cloruro. Se puede observar la presencia de un pico a 198 eV que evidencia la presencia de cloro residual en ambas muestras. Evidentemente, el contenido de cloro es mayor en el caso del catalizador preparado por coimpregnación con exeso de solución. Estos resultados están de acuerdo con los contenidos máxicos (bulk) obtenidos por el método de Volhard-Charpentier reportados en la Tabla 1. La presencia de cloro residual en los catalizadores aún después de los

lavados con agua es afín a los resultados reportados por Mieth y Schwarz [7] quienes encontraron que es muy difícil eliminar el cloro a catalizadores donde se ha utilizado RuCl_3 como precursor.

En la Figura 5 se presentan los espectros obtenidos por XPS en la zona de energía de enlace del Ru 3d de los catalizadores estudiados. Se puede observar que el catalizador preparado por IW presenta una señal Ru $3d_{5/2}$ a 279,55 eV, que puede ser atribuida a Ru^0 , pero no todo el rutenio se encuentra reducido debido a que se también se presenta una señal Ru $3d_{5/2}$ a 284,85 eV correspondiente a especies RuCl_3 [8] es decir como Ru^{3+} . El catalizador preparado por coimpregnación por exeso de solución, Cl, presenta también Ru^0 debido a la presencia de una señal a 279,7 eV y una señal a 284,7 eV que podría deberse a la presencia de especies Ru^{3+} .

Tabla 2. Relación atómica superficial (XPS) de especies metálicas de catalizadores bimetalicos.

Catalizador	Ru/Al	Sn/Al	Sn/Ru	$\text{Ru}^0/\text{Ru}^{n+}$
Ru-Sn-B Cl	0.0226	0.0147	0.65	0.69
Ru-Sn-B IW	0.0304	0.128	4.217	3.373

Comparando ambas figuras y observando los valores de las relaciones atómicas obtenidas podemos decir que por el método IW se produce un enriquecimiento de superficial de Ru y aun mas notorio de Sn, y que la especie que predomina es Ru^0 . En el caso de el catalizador preparado por Cl se observa enriquecimiento de las especies Ru^+ . Por lo tanto, podemos decir que una disminución de contenido de cloro produce un aumento de la relación Ru^0/Ru^+ . Es decir, el contenido de cloro modifica el estado electrónico del Ru, favoreciendo la formación de especies electro deficientes. Similares resultados fueron reportados por Steen et al. [9] y Milone et al. [10].

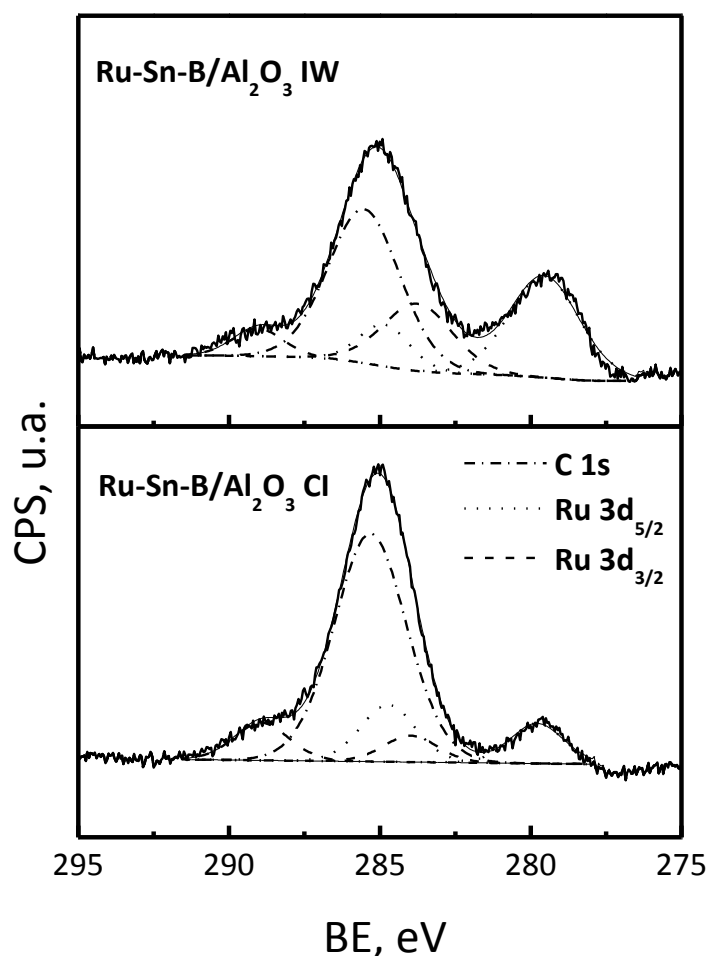


Figura 5. Espectro de XPS de Ru 3d para los catalizadores soportados sobre alúmina preparados por WI y Cl

En la Figura 6 se presentan los resultados obtenidos por DRX para los catalizadores bimetálicos preparados por Cl y por IW y para el catalizador monometálico preparado por IW. Se puede observar que tanto los catalizadores bimetálicos como el monometálico poseen tres picos principales aproximadamente $2\theta = 37.5^\circ$, 46° y 67.4° que se atribuyen a la γ -Al₂O₃ [11]. No se observa el pico característico alrededor de $2\theta = 44^\circ$ debido a la presencia de Ru. Esto podría deberse a las bajas concentraciones de Ru usadas (1 %) que hace que las señales de esas partículas sean inferiores a las que puede detectar el equipo. También se puede observar que con el agregado del promotor (Sn) no se modifican significativamente los patrones de difracción.

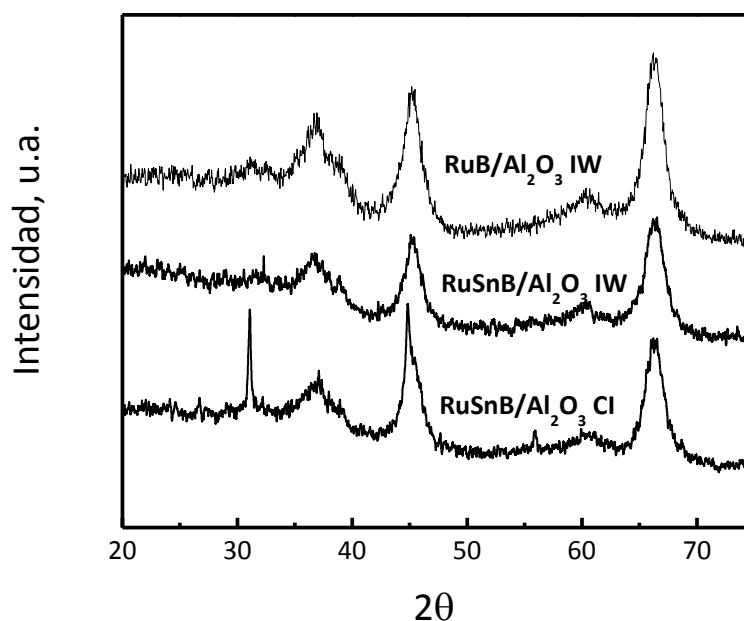


Figura 6. Espectro de DRX de los catalizadores soportados en alúmina preparados por WI y CI

En la Figura 7 se muestran los resultados obtenidos mediante la técnica de FTIR, para los catalizadores bimetálicos preparados por el método CI y IW, y para el catalizador monometálico Ru soportados sobre Al₂O₃. En la figura presentada se muestra sólo la región entre 1800-2200 cm⁻¹, que corresponde a la adsorción lineal del CO. En el catalizador monometálico de Ru, la banda característica de Ru⁰-CO a 2040 cm⁻¹ está acompañada por bandas a baja longitudes de onda localizadas entre 2141 y 2076 cm⁻¹. Estas bandas pueden deberse a la presencia de Ru^{δ+} en especies cloradas. Este tipo de bandas se encontraron en haluros carbonilos de Ru con diversos estados de oxidación. Ha sido reportado que el Ru₂(CO)₆Cl tiene dos bandas a 2143 cm⁻¹ y 2083 cm⁻¹. En el caso de los catalizadores bimetálicos se observa que el pico de adsorción a 2040 cm⁻¹ sufre una disminución de su intensidad. Evidentemente, la interacción del Ru con el Sn produce una disminución de la capacidad de adsorción de CO que se traduce en una baja señal de absorbancia. Esto se debe a una modificación de las propiedades electrónicas del Ru o simplemente por un efecto de bloqueo geométrico del Sn que impide la adsorción de CO como ha sido señalado en capítulos anteriores.

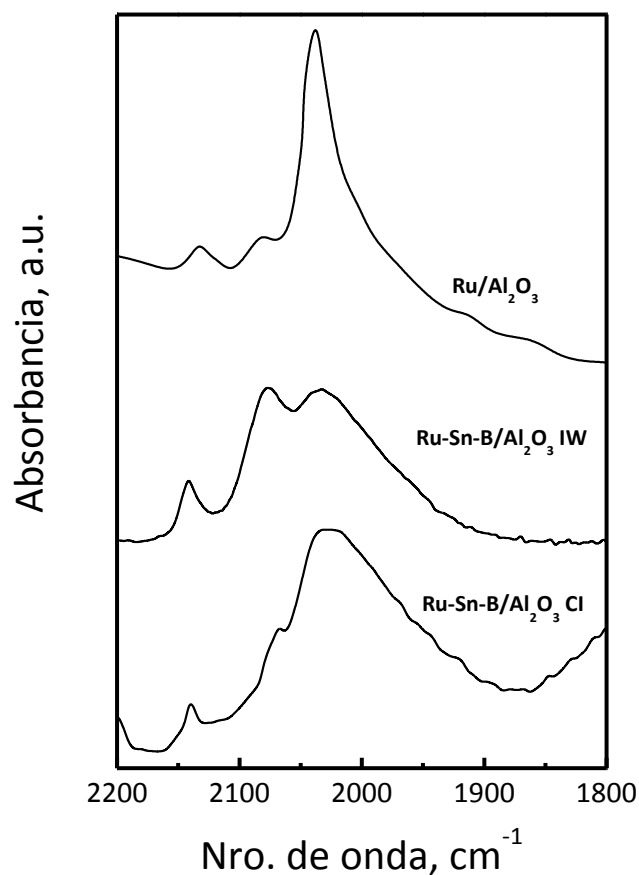


Figura 7. FTIR de los catalizadores soportados sobre Al_2O_3 preparados por WI y Cl

En los catalizadores bimetálicos aparece muy marcado el pico de absorción a 2077 y 2140 cm^{-1} atribuidos a especies cloradas de Ru. Sin embargo, estos picos podrían deberse a la interacción del Ru con el Sn. Nótese, que en el catalizador monometálico de Ru, los picos atribuidos a la formación de especies Ru-Cl son proporcionalmente de menor tamaño a pesar que este catalizador posee alto contenido de cloro (0.82%) debido a que no fue sometido a tratamiento de lavado con agua para su eliminación. El catalizador bimetálico preparado por coimpregnación presenta picos a 2077 y 2140 cm^{-1} de menor intensidad que el catalizador preparado por humedad incipiente a pesar que el contenido de cloro es mayor en el catalizador preparado por coimpregnación. Dado que el Sn no se reduce totalmente al estado metálico sino que gran parte solo se reduce a Sn^{2+} , podría desplazar la nube de

electrones del Ru del mismo modo que el cloro (elemento fuertemente electronegativo) produciendo las señales a 2077 y 2140 cm^{-1} . Se puede concluir que el catalizador preparado por humedad incipiente (IW) posee mayor interacción Ru-Sn que el preparado por coimpregnación.

La Figura 8 presenta los valores de conversión de oleato de metilo en función del tiempo de reacción, así como también los valores de selectividad a alcohol oleico de los catalizadores estudiados. Se puede observar que la conversión más alta se obtiene con el catalizador preparado por humedad incipiente, mientras que la selectividad a alcohol oleico para el catalizador preparado por coimpregnación aumenta sostenidamente con el tiempo de reacción. El catalizador IW tiene un máximo de selectividad a alcohol oleico con tiempo de reacción, y es mayor que la obtenida con el catalizador preparado por CI.

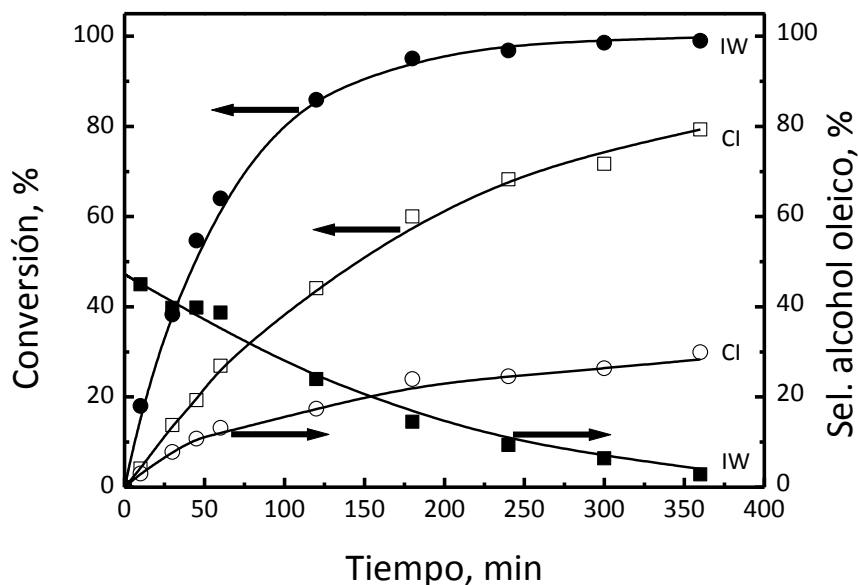


Figura 8. Conversión y selectividad en función de tiempo para catalizadores preparados por CI e IW.

La Figura 9 muestra el rendimiento a alcohol oleico en función del tiempo de reacción, se puede observar que el rendimiento pasa por un valor máximo usando el catalizador preparado por el método de IW mientras que en el caso del catalizador

preparado por CI el rendimiento a alcohol oleico aumenta continuamente. Como hemos señalado previamente, los resultados reportados en la Tabla 1 mostraron que el catalizador preparado por IW posee 0.12 % de cloro y el preparado por CI 0.42 % de cloro. Por lo tanto, la mayor selectividad del catalizador IW posiblemente podría deberse a su menor contenido de cloro y probablemente a su mayor interacción Ru-Sn como fue demostrada por TPR en este capítulo y por XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) y por FTIR-CO (infrared spectroscopy with Fourier transform of CO) [1].

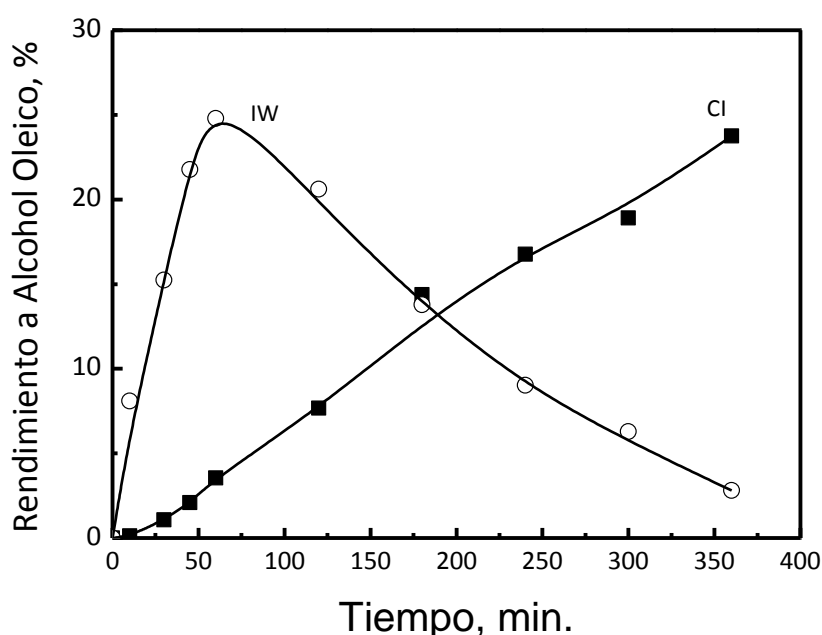


Figura 9. Rendimientos a alcohol oleico en función del tiempo para los catalizadores preparados por CI e IW.

4.2. Catalizadores soportados en Titania

La Tabla 3 presenta los valores del contenido de cloro determinado usando el método Volhard-Charpentier en los catalizadores preparados por diferentes métodos de preparación y a distintas temperaturas de calcinación del soporte (TiO_2). En la misma se observa que para los soportes calcinados a 500 °C se reduce el porcentaje de cloro independientemente del método de preparación. Además, se puede observar que el método de IW produce catalizadores con un menor contenido de Cl. Esto se debe a que el soporte (TiO_2) durante la etapa de calcinación desprende agua, la cual

arrastra el cloro que proviene del precursor de Ti usado en la preparación del soporte (tetracloruro de titanía). A mayor temperatura de calcinación, mayor la eliminación de agua y en consecuencia menor cantidad de cloro retenido.

Tabla 3: Porcentaje de cloro obtenido por el método Volhard-Charpentier para los catalizadores preparados por distintos métodos a distintas temperaturas de calcinación.

Catalizador	Método de preparación	% Cl
RuSnB/TiO ₂ 300 °C	Cl	3.4
RuSnB/TiO ₂ 500 °C	Cl	2.5
RuSnB/TiO ₂ 300 °C	IW	2.2
RuSnB/TiO ₂ 500 °C	IW	1.7

Se realizó una experiencia adicional a fin de evaluar el contenido de cloro en el soporte que consistió en realizar la reducción a temperatura programada (TPR) a los soportes calcinados a 300 y 500 °C sin carga metálica. La Figura 9 presenta los perfiles de TPR obtenidos, se observa que para el caso de la TiO₂ calcinada a 300 °C hay un pico de reducción muy ancho centrado alrededor de 500 °C, mientras que el soporte calcinado a 500 °C muestra un muy pequeño pico de reducción centrado alrededor de los 650 °C que podría deberse a la reducción parcial de los óxidos de TiO₂. La no existencia de picos de reducción en la muestra calcinada a 500 °C podría atribuirse a estar libre de contaminantes clorados que se liberan como ácido clorhídrico durante el paso de la mezcla reductora [7]. Es importante recordar que el soporte (TiO₂) fue preparado a partir de tetracloruro de titanía (ver Capítulo 3), por lo tanto se espera que contenga cantidades importantes de cloro si se calcina a bajas temperaturas debido a la transformación incompleta a óxido de titanio.

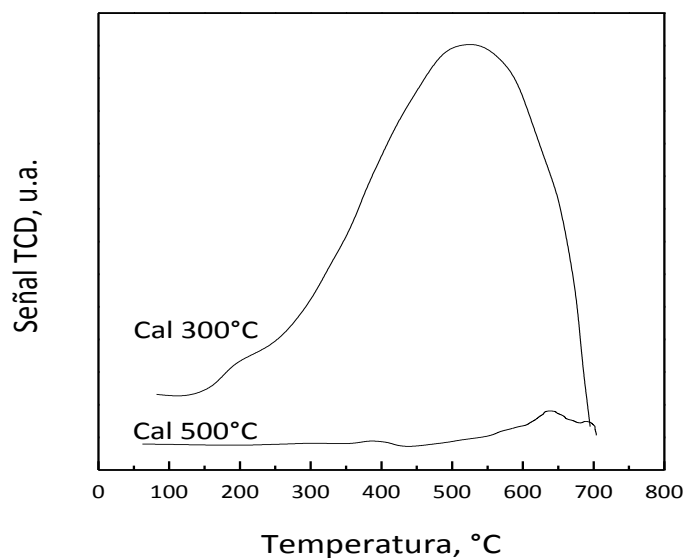


Figura 9. Temperatura de reducción programada para los soportes de TiO₂ calcinadas a distinta temperatura.

Los perfiles de temperatura de reducción programada obtenidos para los catalizadores preparados por distintos métodos y cuyo soporte fue calcinado a dos temperaturas se encuentran graficados en la Figura 10. Se puede observar que en los catalizadores que fueron calcinados a 300 °C presentan un pico de reducción a alta temperatura (>600 °C) que puede atribuirse a la reducción parcial del soporte [12] o a la eliminación de compuestos de cloro como fue analizado anteriormente al analizar los TPR de la TiO₂ sin precursores metálicos y que fue atribuido a la formación de HCl. En los catalizadores soportados en alúmina se había señalado (Capítulo 4) que el Ru presenta dos picos de reducción uno a baja temperatura (120 °C) debido a la reducción de especies de rutenio cloradas y otro a mayor temperatura (173 °C) atribuido a la reducción de especies oxidadas de Ru. En todos los catalizadores independientemente del método de preparación y de calcinación que sufrió el soporte los picos de reducción aparecen a mayor temperatura de 120 °C. Esto puede deberse a una mayor interacción de las especies del Ru con la TiO₂ que con la alúmina. Por otro lado, es notable que a mayor temperatura de calcinación del soporte, los picos de reducción se desplazan a mayor temperatura indicando la eliminación de las especies cloradas de Ru con la temperatura. Es decir, los picos a alta temperatura se deben a la reducción

de especies de óxido de Ru y probablemente a óxidos de Sn . Esto está de acuerdo con los resultados reportados en la Tabla 3 y en la Figura 9 que dan cuenta de una eliminación de cloro de los catalizadores por aumento de la temperatura de calcinación

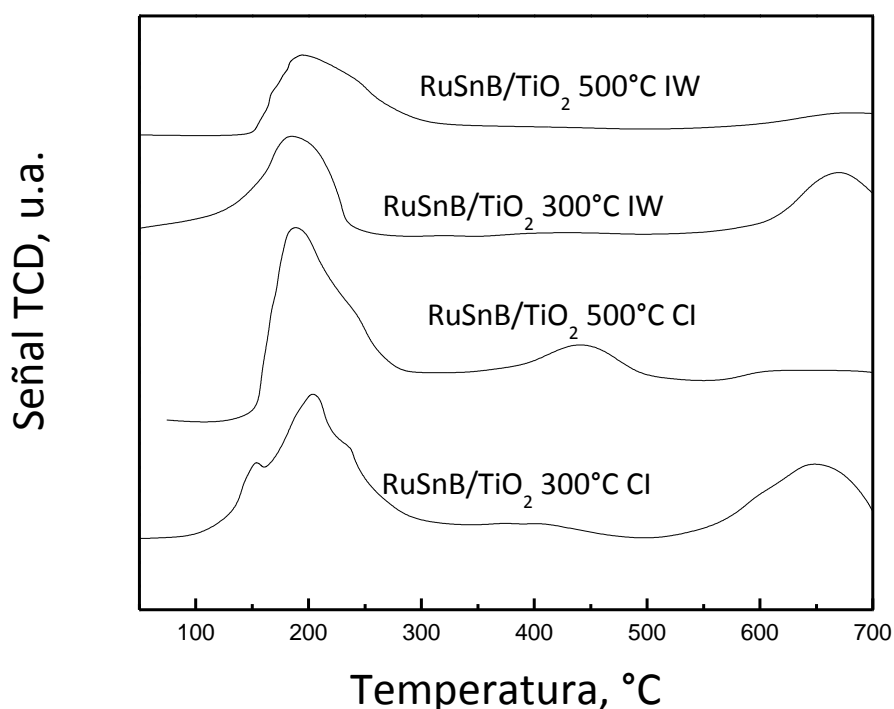


Figura 10. Reducción a temperatura programada de los catalizadores donde el soporte fue calcinado a distinta temperatura y preparados por IW y CI.

La Figura 11 presenta los valores de conversión de ciclohexano de los catalizadores preparados por distintos métodos y calcinados a diferentes temperaturas. Se puede observar que a menor temperatura de calcinación mayor es la conversión de ciclohexano. Por otro lado, puede verse que los catalizadores preparados por el método de IW presentan valores mas bajos de conversión que los catalizadores preparados por CI. Esto indica, en concordancia con los resultados de TPR, que los catalizadores preparados por IW poseen mayor interacción entre el Ru y

el Sn. Por esta razón, su actividad deshidrogenante es menor ya que el Sn bloquea la actividad deshidrogenante del Ru.

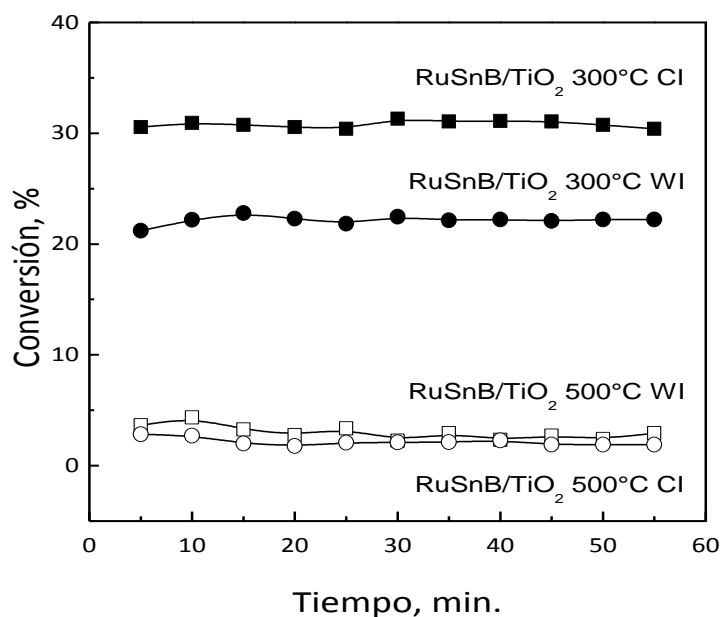


Figura 11. Deshidrogenación de ciclohexano para los catalizadores donde el soporte fue calcinado a distintas temperaturas y preparados por IW y CI

En la figura 12 se presentan los perfiles de desorción de a temperatura programada de piridina para los catalizadores estudiados. Se puede observar que los catalizadores cuyo soporte fue calcinado a 500 °C presentan un solo pico de reducción en el rango de 180 – 380 °C, este pico podría atribuirse a sitios ácidos débiles dada la baja temperatura de desorción de la piridina. Es notable que el catalizador preparado por el método de coimpregnación tiene sitios de mayor fuerza ácida que el catalizador preparado por humedad incipiente.

En el caso de los catalizadores a los cuales el soporte se calcinó a 300 °C se observan dos picos de desorción de piridina independiente del método de preparación, el menor pico de desorción se atribuye como en el caso de los catalizadores calcinados a 500 °C a sitios de baja acidez, mientras que el pico a mayor

temperatura se los puede asignar a sitios de elevada acidez, siendo el catalizador preparado por el método de coimpregnación el que presenta un pico a mayor valor 450 °C – 600 °C.

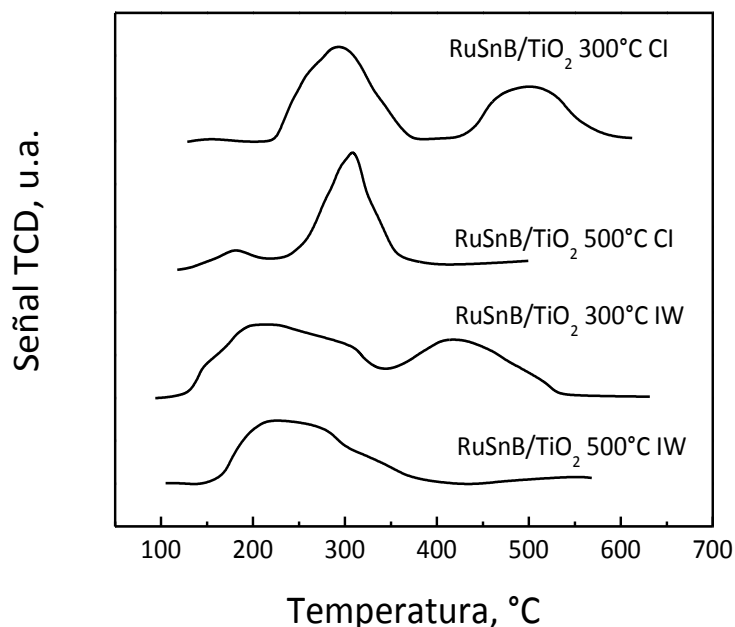


Figura 12. TPD- piridina para los catalizadores donde el soporte fue calcinado a distintas temperaturas y preparados por IW y Cl

Al igual que en los catalizadores soportados en alúmina la menor acidez de los catalizadores preparados por humedad incipiente se puede atribuir a su menor cantidad de cloro (ver Tabla 3) que los catalizadores preparados por Cl. Del mismo modo, la mayor temperatura de calcinación induce a una mayor eliminación de cloro y por lo tanto a una menor acidez de los catalizadores calcinados a alta temperatura (500 °C) comparada con los catalizadores calcinados a 300 °C.

En la Figura 13 se presentan los resultados obtenidos por XPS para la región correspondiente a Cl 2p. Podemos ver claramente que en todos los casos existen especies cloradas, pero en el caso de los catalizadores donde el soporte se calcinó a 500°C presentan el menor contenido de esta especie, lo cuál está de acuerdo con los valores reportados en la Tabla 3.

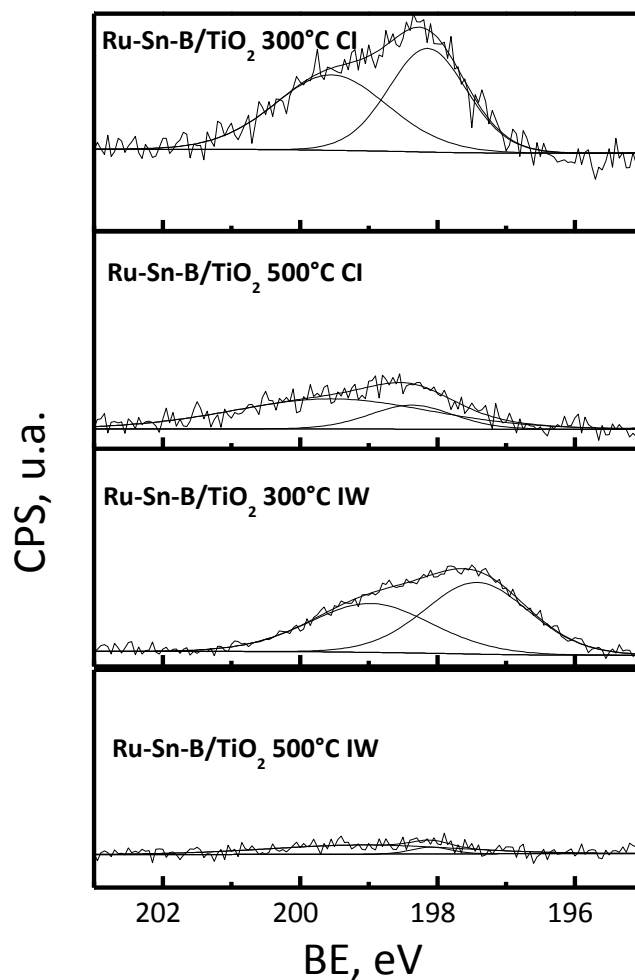


Figura 13. XPS de la región Cl 2p de los catalizadores soportados sobre TiO_2 preparados por el método CI y IW.

Tabla 4. Relación atómica superficial (XPS) de especies metálicas de los catalizadores bimetalicos.

Catalizador	Temperatura de calcinación, °C	Ru/Ti (XPS)	Sn/Ti (XPS)	Sn/Ru (XPS)	$\text{Ru}^0/\text{Ru}^{\text{II}}$ (XPS)
Ru-Sn-B CI	300	0.0722	0.4318	5.9806	0.3424
Ru-Sn-B CI	500	0.0307	0.2793	9.0869	1.1992
Ru-Sn-B IW	300	0.1297	0.9014	6.9494	0.9265
Ru-Sn-B IW	500	0.0960	0.1240	1.2915	4.3264

En la Tabla 4 podemos observar los resultados de las relaciones atómicas superficiales obtenidas por XPS. Los catalizadores a los cuales el soporte se calcinó a 500°C una menor relación atómica superficial Ru/Ti y Sn/Ti que los preparados usando el soporte calcinado a 300 °C independientemente del método de preparación usado. Además, se observa que los catalizadores preparados por el método de coimpregnación poseen menor relación atómica superficial de Ru/Ti y Sn/Ti que los preparados por humedad incipiente (IW) Respecto de las especies superficiales de Ru, se observa un aumento de las especies Ru⁰ para los catalizadores donde el soporte de titania fue calcinado a 500°C, de acuerdo a lo analizado por los catalizadores soportados en alúmina y teniendo en cuenta que el contenido de cloro es mayor en los catalizadores donde el soporte se calcinó a 300°C podemos decir que el contenido de cloro modifica el estado electrónico del Ru, favoreciendo la formación de especies electro deficientes.[9, 10].

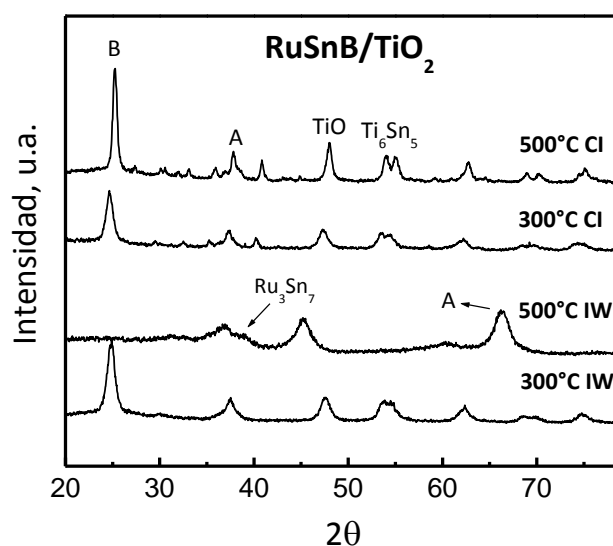


Figura 14. Espectro de DRX de los catalizadores soportados en titania preparados por WI y CI. A: Anatase, B: Brookita.

En la Figura 14 se presentan los patrones de difracción de los catalizadores estudiados. Como puede verse hay picos de difracción de rayos X correspondientes a las fases brookita, anatase y TiO de la TiO₂. También se puede ver un pico atribuido a las especies Ti₃O₅ y Ru₃Sn₇ [11], evidenciando una interacción metal-metal entre rutenio y el estaño. En el caso del catalizador 500°C CI, que según la técnica XPS (Tabla 4) presenta el mayor contenido de Sn superficial respecto al Ru, se observa una señal que nos indica que esta en interacción con el soporte (Ti₆Sn₅) debido a la aparición de un pico a 2θ= 54°.

La Figura 15 muestra los valores de conversión de oleato de metilo en función del tiempo de reacción de los catalizadores preparados por ambos métodos soportados en TiO₂ calcinada a dos temperaturas. Se puede observar que todos los catalizadores excepto el preparado por CI y calcinado a 500 °C muestran elevados valores de conversión. A partir de los 80 min de reacción presentan valores de conversión superiores al 80 %. Se remarca por su gran actividad inicial el catalizador preparado por IW calcinado a 300 °C.

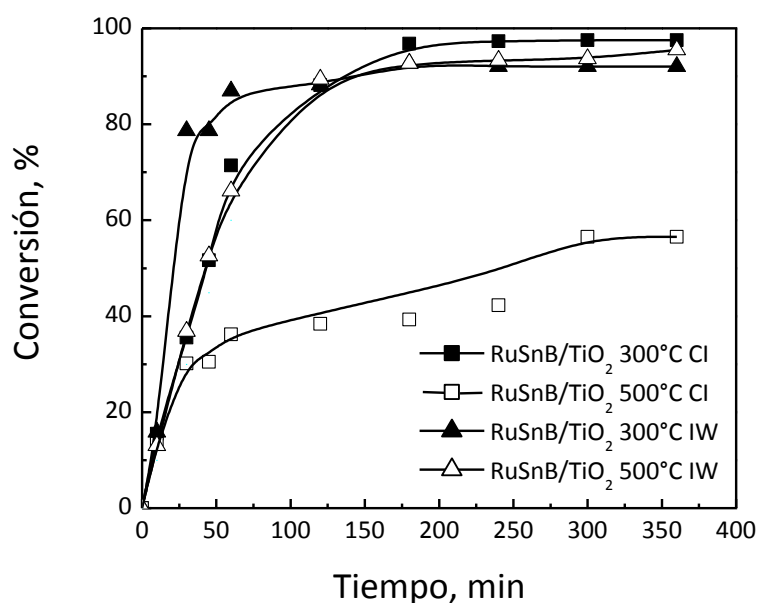


Figura 15. Conversión para la reacción de hidrogenación de Oleato de Metilo de los catalizadores donde el soporte fue calcinado a distintas temperaturas y preparados por IW y CI.

La Figura 16 muestra los valores de selectividad a alcohol oleico en función del tiempo de reacción. La selectividad a alcohol oleico fue definida como su porcentaje molar en los productos de reacción (alcohol oleico, estearato de metilo y alcohol estearílico). Se puede observar que el catalizador preparado por el método de humedad incipiente (IW) cuyo soporte fue calcinado a 500 °C es el que produce la mayor selectividad al producto deseado. Además, el catalizador preparado por coimpregnación calcinado a 500 °C también posee una alta selectividad a alcohol oleico. Los catalizadores preparados por IW o por CI usando el soporte calcinado a 300 °C mostraron baja selectividad a alcohol oleico. Como era esperable la selectividad pasa por un valor máximo en función del tiempo de reacción debido a que es un producto intermedio de la reacción.

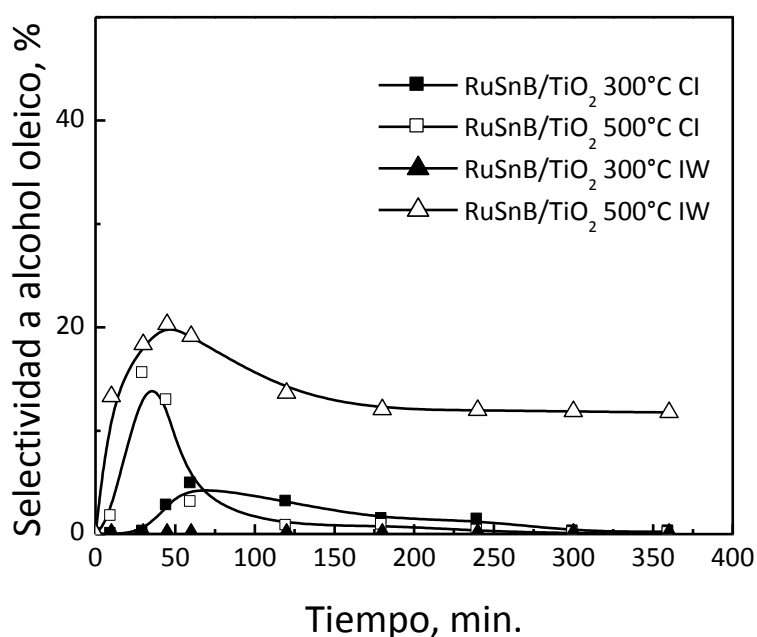


Figura 16. Selectividad a Alcohol Oleico para la reacción de hidrogenación de Oleato de Metilo de los catalizadores donde el soporte fue calcinado a distintas temperaturas y preparados por IW y CI

La mayor selectividad de los catalizadores preparados usando el soporte previamente calcinado a 500 °C podría deberse al menor tenor de cloro de estos catalizadores comparados con los catalizadores preparados a partir del soporte calcinado a 300 °C. Echeverri y col. [3] mostraron que la eliminación de cloro o la preparación de catalizadores de Ru-Sn usando precursores libre de cloro conduce a

catalizadores más selectivos a la formación de alcohol oleico. Esto se debe a que la eliminación de cloro favorece la formación y dispersión de especies de Ru-Sn.

5. Conclusiones

El método de preparación (humedad incipiente o coimpregnación) influyen directamente sobre el contenido residual de cloro. El contenido de cloro afecta la interacción metálica entre el Ru y el Sn modificando la actividad y selectividad de los catalizadores.

Desde el punto de vista de la selectividad es preferible una alta interacción entre el Ru y el Sn dado que las especies de Ru segregadas no son selectivas a la formación de alcohol oleico. Si se logran catalizadores con especies Ru-Sn bien dispersas se tendría catalizadores con buena selectividad y alta actividad.

En el caso de los catalizadores preparados usando TiO₂ como soporte es conveniente calcinar el soporte a alta temperatura (500 °C) dado que se produce una mayor eliminación de cloro, en consecuencia los catalizadores son más selectivos.

6. Bibliografía

- [1]. M.A. Sánchez, V.A. Mazzieri, M.R. Sad, R. Grau, C.L. Pieck *J Chem Technol Biotechnol*, 86 (2011) 447.
- [2]. K. Ishii, F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, H. Ushijima, T. Sato, *J Am Oil Chem Soc* 73 (1996) 465.
- [3]. D.A. Echeverri, J.M. Marín, G.M. Restrepo, L.A. Rios *Appl Catal A*, 366 (2009) 342.
- [4]. A. Piccirilli, Y. Pouilloux, S. Pronier, J. Barrault, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 132 (1995) 1109.
- [5]. C.M.M. Costa, E. Jordão, M.J. Mendes, O.A.A. Santos, F. Bozon-Verduraz; *React. Kinet. Catal. Lett.*, 66 (1999) 155.
- [6]. B.C. Gates, J.R. Katzer, A.G.C. Schuit, *Chem. of Catal. Proc.*; McGraw-Hill: New York, (1979).

- [7]. J. Mieth, J. Schwarz, *J.Catal.*, 118 (1989) 218.
- [8]. D. Briggs, M.P. Seah, In *Practical Surface Analysis*, 2nd ed.; Wiley: New York, 1993; Vol. 1.
- [9]. P.J. Van der Steen, J.J.F. Scholten. *Appl.Catal.*, 58 (1990) 291.
- [10]. C. Milone, G. Neri, A. Donato, J.G. Musolino, L. Mercadente, *J. Catal.*, 159 (1999) 253.
- [11]. F. Hao, J. Zhong, P.L. Liu, K.Y. You, C. Wei, H.J. Liu, H.A. Luo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 351 (2011) 210.
- [12]. P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D.I. Kondarides, S. Boghosian, *J. Catal.* 240 (2006) 114.

Capítulo 9

Conclusiones

a) Catalizadores preparados sin reducción con borohidruro de sodio:

Los resultados de caracterización por TPR muestran que el Sn se deposita tanto en fuerte interacción con el Ru como sobre el soporte. Esta deposición no selectiva del Sn produce modificaciones sobre la función ácida y metálica del catalizador. Modifica la acidez total y en la distribución de los sitios ácidos del soporte. El Sn disminuye la acidez total por eliminación de los sitios de acidez fuerte y crea sitios de menor fuerza ácida. También la actividad deshidrogenante e hidrogenolítica del Ru es fuertemente disminuida. La reacción de hidrogenación de oleato de metilo mostró que solo se hidrogena el doble enlace C=C mientras que el grupo carbonilo prácticamente no reacciona.

b) Catalizadores preparados con reducción usando borohidruro de sodio

Se encontró que los métodos de preparación tienen una marcada influencia sobre el estado electrónico de Ru y su interacción con el Sn modificando su actividad metálica. Los resultados de TPR, FTIR-CO y XPS muestran que la incorporación de borohidruro de sodio durante la preparación produce catalizadores con una alta interacción Ru-Sn comparada con catalizadores preparados por coimpregnación sin B.

La activación de catalizadores Ru-Sn sin B (sea por reducción directa o calcinación-reducción) no produce una fuerte interacción entre estos dos componentes. El grado de interacción entre Ru y Sn afecta fuertemente la selectividad para la hidrogenación de oleato de metilo. Con una fuerte interacción el catalizador es selectivo para la formación de alcohol oleico. Mientras que en los catalizadores con una débil interacción Ru-Sn, el alcohol insaturado no se produce en una cantidad significativa.

c) Influencia de las condiciones de reacción en la hidrogenación selectiva de oleato de metilo y de ácido oleico:

Las experiencias de hidrogenación de oleato de metilo mostraron que un aumento de la temperatura de reacción conduce a una mayor actividad y selectividad. Esto podría deberse a que las reacciones de hidrogenación del doble enlace C=C poseen menor energía de activación que las reacciones hidrogenolíticas. El aumento de la presión de operación favorece las reacciones de hidrogenación aunque una vez superado cierto umbral su influencia es casi nula.

Las experiencias realizadas variando la relación oleato de metilo/n-dodecano muestran que la selectividad y conversión dependen de este parámetro. Esto indica que la desaparición del oleato de metilo (tanto por hidrogenación simple a estearato de metilo como por hidrogenación/hidrogenólisis para dar alcohol oleico y metanol) no responde a un modelo simple de primer orden, o que existen reacciones secundarias de interesterificación con producción de ésteres pesados.

Los experimentos de hidrogenación de ácido oleico mostraron que un aumento de la temperatura de reacción conduce a un aumento en la actividad mientras que el rendimiento de alcohol oleico pasa por un máximo. Esto se debe a las reacciones de hidrogenación del doble enlace -C=C- tienen menores energías de activación que las reacciones hidrogenolíticas. El aumento en la presión de operación tiene un efecto positivo sobre la conversión pero es más importante que los cambios producidos en la selectividad. Un modelo de cinética de primer orden muy simple puede ser útil para comparar el rendimiento del catalizador más racionalmente.

d) Influencia del soporte y de la relación Ru/Ge y Ru/Sn en la hidrogenación de oleato de metilo:

Los resultados de hidrogenación de oleato de metilo muestran que el catalizador más activo y selectivo para la formación de alcohol oleico es de Ru(1%)-Sn(2%)-B/Al₂O₃. Esto se atribuye a una mejor interacción entre el Ru y el Sn que ocurre cuando el soporte es alúmina. Si la cantidad de Sn es baja (0.5%), el catalizador posee alta selectividad para hidrogenar el doble enlace C=C produciendo altas cantidades de alcohol estearílico, mientras que si el tenor de Sn es alto (4 %) la menor selectividad se

debe a que el catalizador posee baja capacidad para hidrogenar el grupo C=O y solo puede hidrogenar el doble enlace C=C produciendo estearato de metilo.

Los resultados de los catalizadores caracterizados por TPR y XPS muestran que el Ge al igual que el Sn se deposita sobre la función metálica y sobre el soporte. La fracción de Ge depositado sobre la función metálica esta en fuerte interacción con el Ru, por lo que la actividad metálica es significativamente modificada. La actividad deshidrogenante e hidrogenolítica del Ru está fuertemente disminuida por la adición de Ge. La relación Ge/Ru = 2 es la óptima para producción alcohol oleico.

e) Influencia de tenor de cloro:

El método de preparación (humedad incipiente o coimpregnación) influyen directamente sobre el contenido residual de cloro. El contenido de cloro afecta la interacción metálica entre el Ru y el Sn modificando la actividad y selectividad de los catalizadores.

Desde el punto de vista de la selectividad es preferible una alta interacción entre el Ru y el Sn dado que las especies de Ru segregadas no son selectivas a la formación de alcohol oleico. Si se logran catalizadores con especies Ru-Sn bien dispersas se tendría catalizadores con buena selectividad y alta actividad.

En el caso de los catalizadores preparados usando TiO₂ como soporte es conveniente calcinar el soporte a alta temperatura (500 °C) dado que se produce una mayor eliminación de cloro, en consecuencia los catalizadores son más selectivos.