

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“Preparación de catalizadores basados en Ru-Ni soportados en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  para la hidrogenación de palmitato de metilo y conversión a alcohol cetílico”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO  
EN CIENCIAS EN QUÍMICA

ELABORADO POR:

**MIGUEL ÁNGEL ROJAS CAPCHA**

**ASESOR:**

Dr. GINO ÍTALO PICASSO ESCOBAR

LIMA – PERÚ

2021

*Dedicatoria*

A Dios y a mi familia por la ayuda en todo momento .

## **Agradecimientos**

Agradezco a mi madre Alicia por apoyarme todos los días para salir adelante, a Miguel mi padre, por los consejos en mi formación académica y personal, finalmente a mi hermana Alessandra por acompañarme en todo momento y por los buenos momentos que pasamos.

Agradecer al Dr. Gino Picasso por las enseñanzas y por brindarme la oportunidad de involucrarme en la investigación, cuya actividad será importante para continuar con mi labor como profesional.

Quiero agradecer a mis amigos del laboratorio de fisicoquímica a Mario, Ivan, José Luis, Silvia, Harlich, Rocío que mediante las discusiones sobre catálisis me permitieron desarrollar esta tesis.

Al Ingeniero Neira, por la ayuda brindada y al Dr. Santolalla por permitirme aprender sobre catálisis y por las facilidades brindadas en mi estancia en el Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIEMAD) del Instituto Politécnico Nacional en México.

Finalmente agradecer al proyecto CONV-000208-2015-FONDECYT-DE por el programa de becas de maestría con mención en química durante los años (2016-2018) en la Universidad Nacional de Ingeniería, el cual fui beneficiario.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

Dedicatoria .....	II
Agradecimientos .....	III
Abreviaturas.....	XVI
Resumen.....	XVII
Abstract.....	XVIII

## Capítulo 1: Introducción

### 1.1. Estado del Arte

1.1.1. Catalizadores Ru-Sn soportados en hidrogenación de oleato de metilo	3
1.1.2. Hidrogenación de laureato de metilo con catalizadores Ru-Sn y Rh-Sn soportados.	5
1.1.3. Hidrogenación de palmitato de metilo con catalizadores Ru-Sn.	6
1.1.4. Hidrogenación de palmitato de metilo con catalizadores Pd-M (M = Cu, Co, Ni).	9
1.1.5. Efecto del dopaje de Ytrio, temperatura de reacción y presión de H <sub>2</sub> en el rendimiento de la hidrogenación de palmitato de metilo con catalizadores de rutenio.	10
1.1.6. Hidrogenación de 3-hidroxiopropanal (3-HPA) en 1,3-propanodiol (1,3- PDO) sobre catalizadores Ru-Ni	12

<b>1.2. Justificación</b>	16
---------------------------	----

<b>1.3. Hipótesis</b>	16
-----------------------	----

## **Capítulo 2: Objetivos**

2.1. Objetivo general	17
2.2. Objetivos específicos	17

## **Capítulo 3: Fundamentos teóricos**

3.1. Activación de las moléculas de H <sub>2</sub>	18
3.2. Oleoquímicos	19
3.3. Metil ésteres de ácidos grasos	20
3.4. Palmitato de metilo	21
3.5. Alcoholes grasos	21
3.6. Alcohol cetílico	22
3.7. Hidrogenación de metil ésteres	23
3.8. Reactor Batch	24
3.9. Precipitación-Adsorción	26
3.10. Impregnación húmeda	27
3.11. Soporte Catalítico	28
3.12. Alúmina	29

## **Capítulo 4: Parte Experimental**

4.1. Síntesis de catalizadores y reacción de hidrogenación de palmitato	30
4.1.1. Procedimiento experimental de síntesis por el método de precipitación-adsorción (PA)	30
4.1.2. Procedimiento experimental de síntesis por el método de impregnación húmeda (IH)	35
4.1.3. Sistema de reacción de hidrogenación de palmitato de metilo	36
4.1.4. Análisis de los productos de reacción	38
4.1.5. Conversión , selectividad y rendimiento de la reacción	38
4.1.6. Caracterización de los catalizadores	39
4.1.6.1. Determinación del punto de carga cero del soporte (ZP0)	39

4.1.6.2. Sorción de N <sub>2</sub> (Método BET)	40
4.1.6.3. Reducción a temperatura programada con H <sub>2</sub> (TPR-H <sub>2</sub> )	41
4.1.6.4. Difracción de rayos X (XRD)	43
4.1.6.5. Desorción a temperatura programada con NH <sub>3</sub> (TPD-NH <sub>3</sub> )	45
4.1.6.6. Desorción a temperatura programada con H <sub>2</sub> (TPD-H <sub>2</sub> )	47
4.1.6.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	48

## **Capítulo 5: Resultados y discusión de resultados**

5.1. Caracterización de los catalizadores	49
5.1.1. Determinación del punto de carga cero del soporte (ZP0)	49
5.1.2. Sorción de N <sub>2</sub> (Método BET)	50
5.1.3. Reducción a temperatura programada con H <sub>2</sub> (TPR-H <sub>2</sub> )	53
5.1.4. Difracción de rayos X (XRD)	56
5.1.5. Desorción a temperatura programada con NH <sub>3</sub> (TPD-NH <sub>3</sub> )	60
5.1.6. Desorción a temperatura programada con H <sub>2</sub> (TPD-H <sub>2</sub> )	62
5.1.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	64
5.2. Desempeño catalítico en la hidrogenación de palmitato de metilo	68
5.2.1. Efecto de la relación molar de los catalizadores sintetizados por precipitación.	68
5.2.2. Efecto del método de síntesis en la reacción de hidrogenación	71
5.2.3. Efecto de la temperatura en la reacción de hidrogenación	77
5.2.4. Comparativa de los resultados de rendimiento catalítico con otras publicaciones	85
5.3. Resumen de resultados	87

## **Capítulo 6: Conclusiones y recomendaciones**

6.1. Conclusiones	93
6.2. Recomendaciones	94

<b>Referencias Bibliográficas</b>	95
<b>Anexos</b>	103
A.1. Análisis por difracción de rayos X	103
A.2. Componentes del reactor Batch	104
A.3. Procedimiento para el armado del reactor de hidrogenación	104
A.4. Programación del controlador de temperatura Autonics modelo TCN4S	106
A.5. Tiempos de retención del C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> , C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> , C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O y condiciones de análisis del cromatógrafo de gases Varian.	108
A.6. Cromatogramas del catalizador 4% Ru2Ni1/Al a diferentes tiempos de reacción	109
A.7. Cromatogramas del catalizador 4% Ru1Ni2/Al a diferentes tiempos de reacción	110
A.8. Cromatogramas del catalizador 1% Ru1Ni2/Al a diferentes tiempos de reacción	112
A.9. Cromatogramas del catalizador 2% Ru1Ni2/Al_I a diferentes tiempos de reacción	113
A.10. Cromatogramas del catalizador 2% Ru1Ni2/Al_CI a diferentes tiempos de reacción	115
A.11. Certificado de exposición oral al CBCAT XX Congreso Brasileiro de Catálisis 01 al 05 septiembre, 2019 – Sao Paulo, Brasil titulada: “ Síntesis de catalizadores Ru-Ni soportados en $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para la hidrogenación de palmitato de metilo y conversión a alcohol cetílico”	117
A.12. Artículo presentado a la revista de la Sociedad Química del Perú, titulada: “ Síntesis de catalizadores Ru-Ni soportados en $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para la hidrogenación de palmitato de metilo derivado del aceite de palma y conversión a alcohol cetílico”	118

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b>	Mecanismo para la hidrogenación del grupo carboxílico sobre Ru/Ti.	3
<b>Figura 2:</b>	Modelo representando los centros del RuSnB con diferentes contenidos: (1) $\text{Sn/Ru} < 4$ ; (2) $4 < \text{Sn/Ru} < 5.5$ ; (3) $\text{Sn/Ru} > 5.5$ .	4
<b>Figura 3:</b>	Efecto de la relación atómica Ru/Sn en la actividad y selectividad de palmitato de metilo. (O) Conversión y ( $\Delta$ ) selectividad a cetílico.	7
<b>Figura 4:</b>	Efecto de la cantidad de catalizador en la actividad y selectividad de palmitato de metilo. (O) Conversión y ( $\Delta$ ) selectividad a cetílico.	8
<b>Figura 5:</b>	Mecanismo de reacción de hidrogenación del éster.	8
<b>Figura 6:</b>	Esquema de clasificación de oleoquímicos	19
<b>Figura 7:</b>	Reacción de transesterificación y obtención de metilésteres	21
<b>Figura 8:</b>	Estructura 2D del palmitato de metilo.	21
<b>Figura 9:</b>	Alcohol cetílico (a) Fórmula estructural del cetílico, (b) Granos de alcohol cetílico.	22
<b>Figura 10:</b>	Reacción general para la hidrogenación de ésteres a alcoholes.	23
<b>Figura 11:</b>	Comparación del orden de polarizabilidad del grupo carbonilo.	24
<b>Figura 12:</b>	Esquema de un reactor por lotes y evolución de la concentración de reactivos y productos.	25
<b>Figura 13:</b>	Síntesis de catalizadores por precipitación-deposición.	26
<b>Figura 14:</b>	(a) Llenado de poro durante la impregnación y (b) efecto del calentamiento.	28
<b>Figura 15:</b>	Celda unitaria tipo espinela de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	29
<b>Figura 16:</b>	Precipitación de precursores y adsorción con el soporte.	33

<b>Figura 17:</b>	Esquema de preparación de los catalizadores Ru-Ni soportados sobre $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por precipitación-adsorción.	34
<b>Figura 18:</b>	Esquema de la preparación de los catalizadores Ru-Ni soportados sobre $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por IH.	35
<b>Figura 19:</b>	Detalle del reactor lecho fijo de vidrio usado para la activación de los catalizadores.	36
<b>Figura 20:</b>	Detalle del reactor Batch para hidrogenación de palmitato de metilo.	37
<b>Figura 21:</b>	Esquema del equipo experimental del reactor Batch usado en la activación del catalizador y reacción de hidrogenación.	37
<b>Figura 22:</b>	Equipo cromatógrafo de gases usado para el análisis de los productos de reacción.	38
<b>Figura 23:</b>	Equipo GEMINI VII 2390 de Micromeritics usado para la fisisorción N <sub>2</sub> .	41
<b>Figura 24:</b>	Equipo Micromeritics usado para la desgasificación en ambiente inerte.	41
<b>Figura 25:</b>	Equipo ChemiSoft TPx de Micromeritics de reducción a temperatura programada (TPR).	42
<b>Figura 26:</b>	Curva de calibración del TPR-H <sub>2</sub> .	43
<b>Figura 27:</b>	Difractómetro de Rayos X Bruker D2 PHASER.	45
<b>Figura 28:</b>	Curva de calibración del TPD-NH <sub>3</sub> .	47
<b>Figura 29:</b>	Equipo de microscopía electrónica de barrido con detector EDX.	49
<b>Figura 30:</b>	Perfil de pH del punto de carga cero (ZP0) de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	50
<b>Figura 31:</b>	Isotermas de sorción de N <sub>2</sub> de los catalizadores reducidos: a) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) Ru/Al, c) 4%Ru <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /Al, d) Ni/Al, e) 4%Ru <sub>1</sub> Ni <sub>2</sub> /Al, f) 1%Ru <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> /Al y g) 1%Ru <sub>1</sub> Ni <sub>2</sub> /Al sintetizados por PA.	51
<b>Figura 32:</b>	Isotermas de sorción de N <sub>2</sub> de los catalizadores reducidos: a) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) Ru/Al_CI, c) 2%Ru <sub>1</sub> Ni <sub>2</sub> /Al_I, d) 2%Ru <sub>1</sub> Ni <sub>2</sub> /Al_CI y e) 2%Ru <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /Al_CI f) 4%Ru <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /Al_CI sintetizados por IH.	52

<b>Figura 33</b>	Perfiles TPR de los catalizadores: a) Ru/Al, b) 4%Ru1Ni2/Al, c) 4%Ru2Ni1/Al, d) 1%Ru1Ni1/Al, e) 1%Ru1Ni2/Al y f) Ni/Al sintetizados por PA.	54
<b>Figura 34:</b>	Perfiles TPR de los catalizadores: a) Ru/Al_CI, b) 4%Ru2Ni1/Al_CI, c) 2% Ru2Ni1/Al_CI, d) 2%Ru1Ni2/Al_I , e) 2%Ru1Ni2/Al_CI y f) Ni/Al_CI sintetizados por IH.	55
<b>Figura 35:</b>	Difractogramas de los precursores y soporte: $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ru/Al, Ni/Al y 4%Ru2Ni1/Al sintetizados por PA.	57
<b>Figura 36:</b>	Izquierda: difractogramas de los catalizadores reducidos y soporte: a) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) Ru/Al, c) Ni/Al, d) 4%Ru2Ni1/Al y e) 4%Ru1Ni2/Al sintetizados por PA, derecha: ampliación de difractogramas b, c, d y e.	58
<b>Figura 37:</b>	Difractogramas de los catalizadores reducidos: a) 2%Ru1Ni2/Al_I, b) 2% Ru1Ni2Al_CI y c) 4%Ru2Ni1/Al_CI sintetizados por IH.	59
<b>Figura 38:</b>	Perfiles de TPD-NH <sub>3</sub> de los catalizadores reducidos: a) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) Ru/Al, c) 4%Ru2Ni1/Al, d) 4%Ru1Ni2/Al, e) 1%Ru1Ni2/Al, f) 1%Ru1Ni1/Al sintetizados por PA.	61
<b>Figura 39:</b>	Perfiles de TPD-NH <sub>3</sub> de los catalizadores reducidos: a) 2%Ru1Ni2/Al_I y b) 4%Ru2Ni1/Al_CI, sintetizados por IH.	61
<b>Figura 40:</b>	Perfiles de TPD-H <sub>2</sub> de los catalizadores reducidos a) Ru/Al, b) 4%Ru2Ni1/Al, c) 4%Ru1Ni2/Al, d) 1%Ru1Ni2/Al, e) 1%Ru1Ni1/Al sintetizados por PA.	63
<b>Figura 41:</b>	Perfil de TPD-H <sub>2</sub> del catalizador reducido 2%Ru1Ni2/Al_I sintetizado por IH.	64
<b>Figura 42:</b>	a) Micrografía SEM y b) Espectro EDX del catalizador Ru/Al.	64
<b>Figura 43:</b>	a) Micrografía SEM del catalizador 4%Ru2Ni1/Al.	65
<b>Figura 44:</b>	a) Micrografía SEM y b) Espectro EDX del catalizador 1%Ru1Ni1/Al.	66

<b>Figura 45:</b>	a) Micrografía SEM y b) Espectro EDX del catalizador 1%Ru1Ni2/Al.	66
<b>Figura 46:</b>	Micrografía SEM del catalizador 4%Ru1Ni2/Al_CI	67
<b>Figura 47:</b>	Curva de conversión y selectividad versus tiempo de reacción de Ru/Al en la hidrogenación del palmitato de metilo.	68
<b>Figura 48:</b>	Posibles vías de reacción para las reacciones HDO de palmitato de metilo sobre catalizadores.	70
<b>Figura 49:</b>	Curva de conversión y selectividad versus tiempo de reacción de: (a) 4%Ru2Ni1/Al: y (b) 4%Ru2Ni1/Al_CI.	71
<b>Figura 50:</b>	Curva de conversión y selectividad versus tiempo de reacción de 2% Ru2Ni/Al_CI en la hidrogenación del palmitato de metilo.	73
<b>Figura 51:</b>	Curva de conversión y selectividad versus tiempo de reacción de 4%Ru1Ni2/Al en la hidrogenación del palmitato de metilo.	74
<b>Figura 52:</b>	Curva de conversión y selectividad versus tiempo de reacción de 1%Ru1Ni2/Al en la hidrogenación del palmitato de metilo.	77
<b>Figura 53:</b>	Curva de conversión y selectividad versus tiempo de reacción de 1%Ru1Ni1/Al a 220°C.	78
<b>Figura 54:</b>	Curva de conversión y selectividad versus tiempo de reacción de 1%Ru1Ni1/Al a 260°C en la hidrogenación del palmitato de metilo.	79
<b>Figura 55:</b>	Pefil de variación de la temperatura y su influencia en la reacción de hidrogenación de palmitato de metilo del catalizador 1%Ru1Ni1/Al.	80
<b>Figura 56:</b>	Curva de conversión y selectividad versus tiempo de reacción de 2%Ru1Ni2/Al_I en la hidrogenación del palmitato de metilo.	82
<b>Figura 57:</b>	Perfil de conversión y selectividad de los catalizadores Ru-Ni/Al a 8 horas de iniciada la reacción.	82
<b>Figura 58:</b>	Curva de conversión y selectividad versus tiempo de reacción del catalizador 2%Ru1Ni2/Al_CI en la hidrogenación del palmitato de metilo.	84

<b>Figura 59:</b>	Rendimiento de los catalizadores Ru/Al y Ru-Ni/Al.	84
<b>Figura 60:</b>	Comparativa del rendimiento de alcohol cetílico con otras investigaciones.	86
<b>Figura A.1</b>	Difractogramas de los catalizadores: a) Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) 2% Ru <sub>2</sub> Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , c) Ru másico y (d) níquel másico.	103
<b>Figura A.2</b>	Cromatogramas de conversión del palmitato de metilo del catalizador 4%Ru <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /Al.	109
<b>Figura A.3</b>	Cromatogramas de selectividad a pentadecano del catalizador 4%Ru <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /Al.	109
<b>Figura A.4</b>	Cromatogramas de selectividad a alcohol cetílico del catalizador 4%Ru <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /Al.	110
<b>Figura A.5</b>	Cromatogramas de conversión del palmitato de metilo del catalizador 4%Ru <sub>1</sub> Ni <sub>2</sub> /Al.	110
<b>Figura A.6</b>	Cromatogramas de selectividad a pentadecano del catalizador 4%Ru <sub>1</sub> Ni <sub>2</sub> /Al.	111
<b>Figura A.7</b>	Cromatogramas de selectividad a alcohol cetílico del catalizador 4%Ru <sub>1</sub> Ni <sub>2</sub> /Al.	111
<b>Figura A.8</b>	Cromatogramas de conversión del palmitato de metilo del catalizador 1%Ru <sub>1</sub> Ni <sub>2</sub> /Al.	112
<b>Figura A.9</b>	Cromatogramas de selectividad a pentadecano del catalizador 1%Ru <sub>1</sub> Ni <sub>2</sub> /Al.	112
<b>Figura A.10</b>	Cromatogramas de selectividad a alcohol cetílico del catalizador 1%Ru <sub>1</sub> Ni <sub>2</sub> /Al.	113
<b>Figura A.11</b>	Cromatogramas de conversión del palmitato de metilo del catalizador 2%Ru <sub>1</sub> Ni <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	113
<b>Figura A.12</b>	Cromatogramas de selectividad a pentadecano del catalizador 2%Ru <sub>1</sub> Ni <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	114
<b>Figura A.13</b>	Cromatogramas de selectividad a alcohol cetílico del catalizador 2%Ru <sub>1</sub> Ni <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	114

<b>Figura A.14</b>	Cromatogramas de conversión del palmitato de metilo del catalizador 2%Ru1Ni2/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	115
<b>Figura A.15</b>	Cromatogramas de selectividad a pentadecano del catalizador 2%Ru1Ni2/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	115
<b>Figura A.16</b>	Cromatogramas de selectividad a alcohol cetílico del catalizador 2%Ru1Ni2/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	116

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>TABLA 1:</b>	Hidrogenación de laureato de metilo en catalizadores de rutenio.	5
<b>TABLA 2:</b>	Influencia de la relación molar Ru/Sn en la hidrogenación de laureato de metilo	6
<b>TABLA 3:</b>	Efecto del método de preparación en la hidrogenación de palmitato de metilo.	7
<b>TABLA 4:</b>	Efecto de la temperatura de reacción en la rendimiento catalítico de 1%Pd-Cu(3:1)/diatomita en la hidrogenación de palmitato de metilo	9
<b>TABLA 5:</b>	Hidrogenación de palmitato de metilo catalizado por distintos materiales.	10
<b>TABLA 6:</b>	Efecto de la cantidad de Ytrio en la actividad catalítica.	11
<b>TABLA 7:</b>	Efecto de la temperatura en la actividad catalítica.	11
<b>TABLA 8:</b>	Efecto de la presión de H <sub>2</sub> en la actividad catalítica.	11
<b>TABLA 9:</b>	Resultados de la hidrogenación de 3-HPA	13
<b>TABLA 10:</b>	Condiciones de síntesis de catalizadores y reacción de hidrogenación de ésteres y obtención de alcoholes.	14
<b>TABLA 11:</b>	Reactivos empleados para la síntesis de catalizadores	30
<b>TABLA 12:</b>	Relaciones metálicas molares de los catalizadores. de los catalizadores Ru/Ni soportados considerados en la preparación de los catalizadores.	31
<b>TABLA 13:</b>	Notación de los catalizadores Ru-Ni.	32
<b>TABLA 14:</b>	Reactivos empleados para la reacción de hidrogenación de palmitato de metilo.	37
<b>TABLA 15:</b>	Condiciones de reacción de hidrogenación.	37
<b>TABLA 16:</b>	Resultados para la calibración del TPR-H <sub>2</sub>	43

<b>TABLA 17:</b>	Resultados de la calibración del TPD-NH <sub>3</sub>	46
<b>TABLA 18:</b>	Propiedades texturales de los catalizadores preparados por el método PA.	51
<b>TABLA 19:</b>	Propiedades texturales de los catalizadores preparados por el método IH.	52
<b>TABLA 20:</b>	Temperatura de los picos y consumo de H <sub>2</sub> a partir de los perfiles TPR de los catalizadores Ru-Ni soportados sobre $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	56
<b>TABLA 21:</b>	Propiedades ácidas de los catalizadores Ru <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> soportados en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	62
<b>TABLA 22:</b>	Composición química del catalizador Ru/Al.	65
<b>TABLA 23:</b>	Composición química del catalizador 4%Ru2Ni1/Al.	65
<b>TABLA 24:</b>	Composición química del catalizador 1%Ru1Ni1/Al.	66
<b>TABLA 25:</b>	Composición química del catalizador 1%Ru1Ni2/Al.	67
<b>TABLA 26:</b>	Composición química del catalizador 4%Ru1Ni2/Al_CI.	67
<b>TABLA 27:</b>	Conversión y selectividad del catalizador Ru/Al en la hidrogenación del palmitato de metilo.	69
<b>TABLA 28:</b>	Conversión y selectividad del catalizador 4%Ru2Ni1/Al en la hidrogenación del palmitato de metilo.	71
<b>TABLA 29:</b>	Conversión y selectividad del catalizador 4%Ru2Ni1/Al_CI en la hidrogenación del palmitato de metilo.	73
<b>TABLA 30:</b>	Conversión y selectividad del catalizador 2% Ru2Ni/Al_CI en la hidrogenación del palmitato de metilo.	74
<b>TABLA 31:</b>	Conversión y selectividad del catalizador 4%Ru1Ni2/Al en la hidrogenación del palmitato de metilo.	75
<b>TABLA 32:</b>	Conversión y selectividad del catalizador 1%Ru1Ni2/Al en la hidrogenación del palmitato de metilo.	76

<b>TABLA 33:</b>	Conversión y selectividad del catalizador 1%Ru1Ni1/Al a 220°C	78
<b>TABLA 34:</b>	Conversión y selectividad del catalizador 1%Ru1Ni1/Al en la hidrogenación del palmitato de metilo a 260°C.	79
<b>TABLA 35:</b>	Conversión y selectividad del catalizador 2%Ru1Ni2/Al_I en la hidrogenación del palmitato de metilo.	81
<b>TABLA 36:</b>	Conversión y selectividad del catalizador 2%Ru1Ni2/Al_CI en la hidrogenación del palmitato de metilo	83
<b>TABLA 37:</b>	Resultados de reacción de los catalizadores Ru-Ni soportados.	92
<b>TABLA A.1:</b>	Tiempos de retención de los productos de reacción.	108
<b>TABLA A.2:</b>	Condiciones de análisis cromatográfico.	108

## ABREVIATURAS

<b><math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:</b>	Alfa alúmina
<b>S<sub>micro</sub>:</b>	Área microporosa
<b>S<sub>meso</sub>:</b>	Área mesoporosa
<b>BET:</b>	Brunauer, Emmett y Teller
<b>TiO<sub>2</sub>:</b>	Dióxido de titanio
<b>TCD:</b>	Detector de conductividad térmica
<b>FID:</b>	Detector de ionización de flama
<b>XRD:</b>	Difracción de rayos X
<b>ICDD:</b>	El Centro Internacional de Datos de Difracción
<b>FAME:</b>	Ésteres metílicos de ácidos grasos
<b><math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:</b>	Gama alúmina
<b>Hcp:</b>	Hexagonal compacto
<b>HDO</b>	Hidrodesoxigenación
<b>PSI:</b>	Libras por pulgada cuadrada
<b>MPa:</b>	Mega Pascal
<b>nm:</b>	Nanómetros
<b>PM:</b>	Palmitato de metilo
<b>W<sub>cat</sub>:</b>	Masa de catalizador
<b>ZP0:</b>	Punto de carga cero
<b>Rpm:</b>	Revoluciones por minuto
<b>Temp.</b>	Temperatura
<b>STP:</b>	Temperatura y presión estándar
<b>Tm:</b>	Tonelada métrica
<b><math>\Delta</math>pH:</b>	Variación del potencial de hidrógeno
<b>Vol:</b>	Volumen

## RESUMEN

El alcohol cetílico, es un alcohol sólido de 16 carbonos utilizado en diferentes industrias como aditivo en productos de cuidado personal como lociones y cremas para la piel. Su fuente natural son las ballenas, que para su extracción se requiere su sacrificio. Para evitar esto se ha propuesto obtenerlo a partir de la hidrogenación catalítica del aceite palmitato de metilo extraído del aceite de palma. En el presente trabajo se realizó el estudio de catalizadores rutenio - níquel soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación de palmitato de metilo. El empleo del metal noble tiene por finalidad obtener centros hidrogenantes, mientras que el uso del níquel como promotor catalítico persiguió mejorar la selectividad al alcohol cetílico, además de ser un metal relativamente barato.

Los Ru-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se prepararon por coprecipitación-adsorción a pH = 8, el precipitado formado se secó a 80 °C y se activo en flujo de H<sub>2</sub> a 300°C, durante 3 h. Para llevar a cabo la reacción de hidrogenación, se usó un estándar de palmitato de metilo como sustrato de reacción disuelto en dodecano y 200 mg de catalizador. La reacción catalítica de hidrogenación del palmitato de metilo se realizó en un reactor batch a 260 °C, 800 PSI de H<sub>2</sub> y 800 rpm de agitación. El tiempo de reacción en la mayoría de los catalizadores fue de 15 h, tomando muestras del reactor y analizándolas por cromatografía de gases para evaluar la conversión y la selectividad a alcohol cetílico durante el tiempo de reacción.

Los efectos analizados en la conversión y selectividad a alcohol cetílico fueron: la relación molar de los metales en el catalizador, y el efecto promotor del Ni en la selectividad a alcohol cetílico, la modificación de la temperatura de reacción de 260 a 220°C y el método de síntesis del catalizador por precipitación en comparación con impregnación húmeda. La curva de conversión y selectividad del catalizador monometálico soportado Ru/Al sintetizado por precipitación, presentó una alta conversión cercana al 95% de palmitato, pero una selectividad menor al 1% de alcohol cetílico. Sin embargo, la introducción del Ni en el sistema Ru-Ni aumentó drásticamente la selectividad a alcohol cetílico como lo mostró el catalizador bimetalico soportado 4%Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al CI preparado por impregnación húmeda que alcanzó una selectividad de 15%, debido posiblemente a la interacción entre Ru<sup>0</sup> y las especies de níquel con el soporte, como lo muestra el perfil TPR, la formación de especies ácidas de fuerza intermedia y la formación de especies reducibles sobre la superficie del catalizador evidenciado por la facilidad de adsorción de hidrógeno.

## ABSTRACT

Cetyl alcohol is a solid 16-carbon alcohol used in different industries as an additive in personal care products such as lotions and skin creams. Its natural source is whales, which for their extraction requires their sacrifice. To avoid this, it has been proposed to obtain it from the catalytic hydrogenation of the methyl palmitate oil extracted from palm oil. In this work, the study of ruthenium-nickel catalysts in the hydrogenation of methyl palmitate was carried out. The use of the noble metal is intended to obtain hydrogenating centers, while the use of nickel as a catalytic promoter sought to improve the selectivity to cetyl alcohol, in addition to being a relatively cheap metal.

The catalysts supported in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared by the coprecipitation-adsorption method at pH = 8, the precipitate formed was dried at 80 °C and activated in H<sub>2</sub> flow at 300 °C, for 3 h. To carry out the hydrogenation reaction, a methyl palmitate standard was used as the reaction substrate dissolved in dodecane and 200 mg of catalyst. The catalytic hydrogenation reaction of methyl palmitate was carried out in a 260 °C batch reactor, 800 PSI of H<sub>2</sub> and 800 rpm of stirring. The reaction time in most catalysts was 15 h, taking samples from the reactor every 2 h and analyzing them by gas chromatography to evaluate the conversion and selectivity to cetyl alcohol during the reaction time.

The effects analyzed in the conversion and selectivity to cetyl alcohol were: the molar ratio of the metals in the catalyst, and the Ni promoting effect on the selectivity to cetyl alcohol, the modification of the reaction temperature from 260 to 220 °C and the method of catalyst synthesis by precipitation compared to wet impregnation. The conversion and selectivity curve of the Ru/Al supported monometallic catalyst synthesized by precipitation showed a high conversion close to 95% palmitate; however, a selectivity of less than 1% cetyl alcohol. The introduction of Ni into the Ru-Ni system dramatically increased selectivity to cetyl alcohol as shown by the supported 4%Ru2Ni1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bimetal catalyst prepared by wet impregnation which reached a selectivity of 15%, possibly due to the interaction between Ru<sup>0</sup> and the nickel species with the support, as shown by the TPR profile, the formation of acidic species of intermediate force and the formation of reducible species on the catalyst surface evidenced by the ease of hydrogen adsorption.

## INTRODUCCIÓN

De acuerdo a Mazzieri *et al* [1], en los últimos años, los tensioactivos basados en alcoholes grasos han ganado espacio en el mercado de detergentes debido a sus excelentes propiedades deterativas y su biodegradabilidad respecto a los detergentes a base de aceite convencionales. Los alcoholes grasos se obtienen mediante la hidrogenación catalítica de ácidos grasos o sus ésteres correspondientes. La hidrogenación directa de ácidos presenta la dificultad técnica que es corrosivo a altas temperaturas e incluso en algunos casos puede atacar químicamente los catalizadores utilizados.

La industria actualmente se enfoca en la hidrogenación de ésteres metílicos (FAMEs), debido a que los aceites y grasas que se usan como materias primas son una mezcla de ácidos grasos de diferentes longitudes de cadena, así se obtienen alcoholes de número variable de carbono como productos. La fracción C12-C14 se usa para obtener detergentes, y como el caso de los FAME, hay pocos usos para las fracciones C8-C10 y C16-C18 [1].

Según Miyake *et al* [2], los alcoholes superiores o alcoholes de cadena larga, como los alcoholes octílico, cetílico y estearílico, son intermedios industriales importantes para los surfactantes o plastificantes, y se producen aproximadamente alrededor de 3 millones de toneladas de alcoholes de cadena larga anualmente en todo el mundo. Los alcoholes superiores son producidos por hidrogenación de ésteres obtenidos por la reacción de intercambio de éster entre grasas y metanol (metanólisis) o por hidrogenación de ácidos grasos obtenidos por hidrólisis de grasas.

El alcohol cetílico, es un alcohol sólido de 16 carbonos utilizado en diferentes industrias. Es empleado como aditivo en productos de cuidado personal como lociones y cremas para la piel y actúa como agente espesante y emulsionante para evitar la separación de los ingredientes del producto. Además es utilizado como aditivo alimentario multifunción y se usa como agente saborizante o en la decoración de alimentos [3].

En el presente trabajo se realizó el estudio de catalizadores rutenio – níquel soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación de palmitato de metilo. El empleo del metal noble tiene por finalidad obtener centros hidrogenantes en el material [12], mientras que el uso del níquel como promotor catalítico fue empleado para mejorar la selectividad al alcohol cetílico, además de ser un metal relativamente barato.

Para la preparación de los catalizadores, el método empleado fue la precipitación - deposición el cuál permite el control determinado de las partículas precipitadas [29]. Por otro lado, algunos catalizadores fueron sintetizados por impregnación húmeda [11] con el fin de comparar los métodos de preparación y su influencia en la reacción de hidrogenación catalítica.

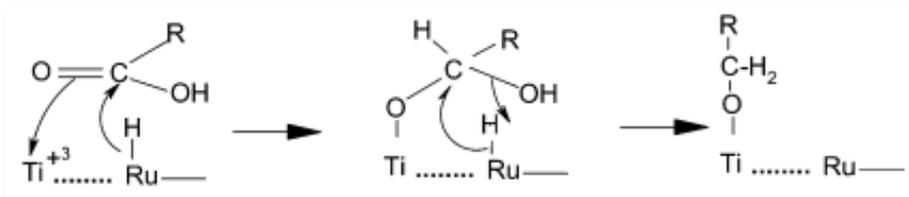
La distribución del contenido del trabajo está dividido en 6 capítulos:

En el capítulo 1, expone el estado del arte , justificación de la investigación y la hipótesis. El capítulo 2, se centra en los objetivos y alcances del trabajo. El capítulo 3, muestra los fundamentos teóricos para la comprensión del trabajo. El capítulo 4, muestra la parte experimental centrándose en la síntesis de los catalizadores, el proceso de hidrogenación catalítica y la caracterización de los catalizadores. El capítulo 5, aborda los resultados y la discusión de los mismos tanto de la caracterización de los catalizadores, así como del desempeño catalítico en la hidrogenación de palmitato de metilo. Finalmente el capítulo 6, muestra las conclusiones y recomendaciones del trabajo.

## 1.1 Estado del arte

### 1.1.1. Catalizadores Ru-Sn soportados en hidrogenación de oleato de metilo.

Existe información sobre catalizadores de Ru-Sn/TiO<sub>2</sub> para la hidrogenación de oleato de metilo, donde la hidrogenación de metil oleato se realizó sobre catalizadores con 2% de Ru/TiO<sub>2</sub>, 4,7% de Sn/TiO<sub>2</sub> y 2% de Ru- 4,7% de Sn/TiO<sub>2</sub>, preparados por el método de impregnación. Los resultados indicaron que la presencia de estaño aumenta la dificultad de la reducción del rutenio, evidenciando una posible interacción metal-metal. La interacción metal-soporte se produjo probablemente debido a la formación de RuTi del catalizador Ru/TiO<sub>2</sub> como se observa en la figura 1. En el catalizador Ru-Sn/TiO<sub>2</sub>, la interacción metal-metal se produce entre rutenio y estaño, resultando en Ru<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub>. La reacción de los catalizadores reveló que la adición de estaño en rutenio afecta considerablemente la actividad del catalizador en la reacción de hidrogenación de oleato de metilo. Sin embargo, la disminución de la actividad se acompaña de un aumento considerable del rendimiento de alcoholes, en particular de alcoholes insaturados [6].



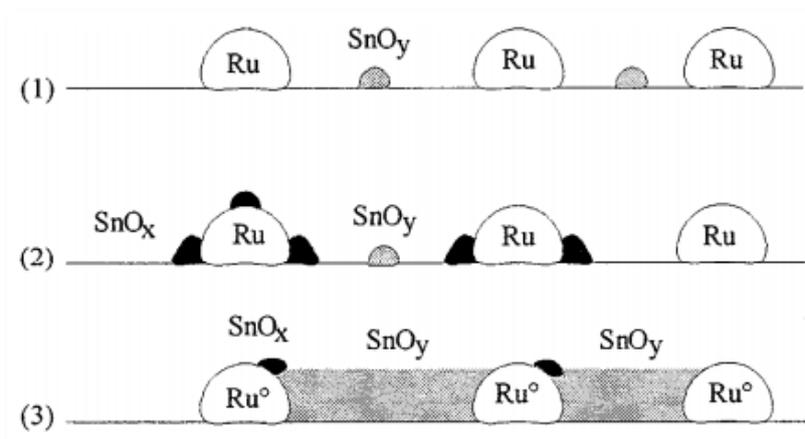
**Figura 1.** Mecanismo para la hidrogenación del grupo carboxílico sobre Ru/Ti. Adaptado de Corradini *et al* [6].

La literatura muestra también la publicación de Pouilloux *et al* [8], donde se realiza un estudio de hidrogenación de ésteres grasos sobre catalizadores de Ru-Sn tomando en cuenta los centros activos y en base a los resultados obtenidos proponen una representación esquemática de la superficie del catalizador de acuerdo a relación atómica de Sn/Ru:

1. Cuando el contenido de estaño es bajo, el rutenio y las especies de estaño son dispersados sin interacción, el estaño está en un alto estado de oxidación.

2. Cuando el contenido de estaño se incrementa, algunas especies de estaño que están cerca de las partículas de rutenio, especies mixtas (SnO-Ru) empiezan a formarse en la superficie de las partículas de rutenio y alúmina (tipo I) o por decoración de partículas de rutenio con óxidos de estaño (tipo II). Como en el primer caso, las especies de estaño dispersadas en alúmina teniendo la misma estructura que el anterior mencionado en 1.
3. Después de incrementar la relativa cantidad de estaño, habría una cobertura bastante completa de la alúmina y la “decoración” o una “encapsulación” de las partículas de rutenio por óxidos de estaño y la disminución de los sitios mixto.

La figura 2 permite dar un mejor panorama de lo anterior mencionado conforme se vaya aumentando la cantidad de promotor.



**Figura 2.** Modelo representando los centros del RuSnB con diferentes contenidos: (1)  $\text{Sn/Ru} < 4$ ; (2)  $4 < \text{Sn/Ru} < 5.5$ ; (3)  $\text{Sn/Ru} > 5.5$ . Adaptado de Pouilloux *et al* [8].

Echeverri *et al* [9] realizó un estudio sobre el efecto del precursor metálico y remoción del ión cloruro en la reacción de hidrogenación del oleato de metilo con catalizadores Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en dicho estudio se menciona que la selectividad hacia alcoholes insaturados fue alta en catalizadores bimetálicos basados en precursores libres de cloruro que en los basados en cloruros metálicos. Además los catalizadores bimetálicos muestran considerable baja conversión respecto a los catalizadores monometálicos de rutenio, y esto puede ser explicado debido la formación de especies Ru-Sn los cuales son menos reducibles, otro factor viene a ser la formación de ésteres pesados, formados a través de la

reacción de transesterificación entre el metil éster y el alcohol previamente formado, el cual limita el acceso del H<sub>2</sub> al catalizador debido al impedimento estérico durante las primeras horas de formación. El mejor catalizador fue el obtenido libre de cloruro o de los catalizadores basados en cloruros metálicos con eliminación del cloruro residual.

### 1.1.2. Hidrogenación de laureato de metilo con catalizadores Ru-Sn y Rh-Sn soportados.

Miyake *et al* [2] , trabajaron con catalizadores Ru5%/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru5%-5%Sn/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre otros; en la tabla 1 se aprecia una mayor selectividad a dodecano por parte del catalizador monometálico, éste fenómeno fue asociado a la sobre hidrogenación ocurrida en la formación del alcohol laurico. En el caso del sistema bimetalico, se generó una mayor presencia del alcohol, sin embargo hay presencia de gran cantidad de lauril laurico (éster pesado).

**Tabla 1.** Hidrogenación de laureato de metilo en catalizadores de rutenio <sup>a</sup>. Adaptado de Miyake *et al* [2] .

Catalizador	Conv. (%)	Selectividad (%)			
		Alcohol laurico	Dodecano	Ac. Laurico	Laureato laurico
5% Ru/ α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.9	1.9	40.3	27.9	22.9
5% Ru–5% Sn/ α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56.9	18.3	15.3	1.9	60.5
3% Ru–3.5% Sn/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	53	14.6	0.0	5.8	79.6
3% Ru–1.9% Zn/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	85.5	0.0	0.5	87.1	12.3
3% Ru–1.9% Cu/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	35.1	0.0	0.0	78.8	21.2
3% Ru–1.8% Co/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	84.3	0.0	0.7	74.7	23.9

<sup>a</sup> Catalizador 1.21g, 300°C, 4 h, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 6.0 MPa (en 25°C), laureato de metilo 40.0g.

<sup>b</sup> Catalizador 0.80 g, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (KHA) 155 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>, Ru/Sn, Zn, Cu y Co = 1.0.

Por otro lado, la tabla 2 muestra la influencia de la relación metálica molar Ru/Sn en la reacción, manteniendo la carga constante de Sn. Los resultados muestran contundentemente el incremento de la conversión al aumentar la carga de rutenio pero no de la selectividad al alcohol deseado.

**Tabla 2.** Influencia de la relación molar Ru/Sn en la hidrogenación de laureato de metilo <sup>a</sup>.

Adaptado de Miyake *et al* [2].

Relación molar (Ru/Sn)	Catalizador <sup>b</sup>	Conv. (%)	Selectividad (%)			
			Alcohol laurico	Dodecano	Ac. Laurico	Laureato laurico
0.5	1.3% Ru–3% Sn	23.6	13.2	0.2	7.0	79.6
1.0	2.6% Ru–3% Sn	35.0	13.9	0.6	10.9	74.6
1.5	3.9% Ru–3% Sn	46.3	15.1	0.3	11.6	73.0
2.0	3.2% Ru–3% Sn	50.9	16.0	0.4	8.4	75.2

<sup>a</sup> Catalizador 0.80 g, 300°C, 4 h, PH<sub>2</sub> = 6.0 MPa (en 25°C), laureato de metilo 40.0g.

<sup>b</sup>  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (KHA) 155 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>

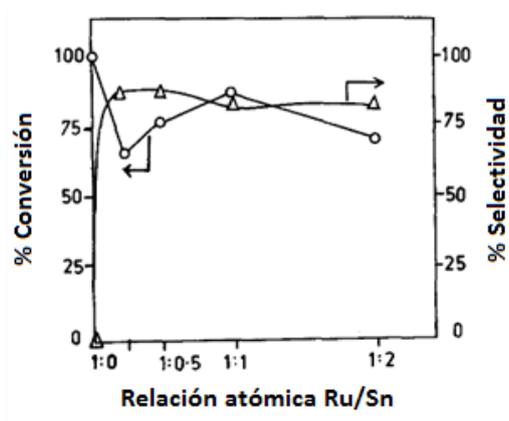
El catalizador 2.6%Rh-3%Sn soportado en alúmina con diferentes áreas superficiales, muestran que el de mayor área superficial específica presentó una mayor conversión de laureato de metilo, sin embargo el de menor área superficial específica proporciona una mayor selectividad al alcohol láurico respecto al anterior.

### 1.1.3. Hidrogenación de palmitato de metilo con catalizadores Ru-Sn y Ru-B.

Deshpande *et al* [10], estudiaron la hidrogenación del palmitato de metilo con catalizadores Ru-Sn reducidos en NaBH<sub>4</sub> a partir de las soluciones de los precursores. Analizaron la influencia de ciertos parámetros en la actividad y selectividad, como: la relación atómica Ru/Sn, naturaleza del soporte, cantidad de catalizador y método de preparación.

El efecto de la relación atómica es mostrada en la figura 3 donde si bien el catalizador Ru-B es altamente activo alcanzando el 100% de conversión de palmitato de metilo no es selectivo a 1-hexadecanol. Al agregar una pequeña fracción de Sn (Ru:Sn = 1:0.25) la selectividad al alcohol mejora a 86% sin embargo la conversión disminuye a 65.6%. Por otro lado el catalizador Ru:Sn (1:1) incrementa la conversión a 86.4% y la selectividad no se incrementa mucho.

En cuanto a la naturaleza del soporte, el catalizador Ru-Sn soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, exhibió la mejor actividad en orden de actividad y rendimiento a 1-hexadecanol:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > TiO<sub>2</sub>. Los cambios en actividad fueron asociados a las diferentes dispersiones del rutenio en los soportes.



**Figura 3.** Efecto de la relación atómica Ru/Sn en la actividad y selectividad de palmitato de metilo. (O) Conversión y (Δ) selectividad a cetílico. Adaptado de Deshpande *et al* [10].

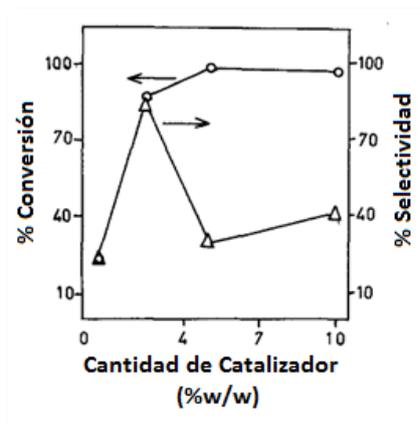
El método de preparación del catalizador juega un papel muy importante, esto fue reflejado en el tabla 3, donde se muestra que los catalizadores reducidos con NaBH<sub>4</sub> muestran mayor selectividad hacia el alcohol respecto a los preparados por impregnación convencional y reducida con H<sub>2</sub>. Con esto se podría demostrar un efecto sinérgico entre el boro y las partículas de rutenio y estaño.

**Tabla 3.** Efecto del método de preparación en la hidrogenación de palmitato de metilo. Adaptado de Deshpande *et al* [10].

Efecto del método de preparación en la hidrogenación de palmitato de metilo <sup>a</sup>			
Catalizador	Conversión (%)	Rendimiento de Al. cetílico (%)	Selectividad para alcohol (%)
Ru-B/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88.2	1.3 <sup>b</sup>	0
Ru-Sn-B/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84.4	71.9	83.2
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.9	27.7	54.4
Ru-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	17.2	57.3

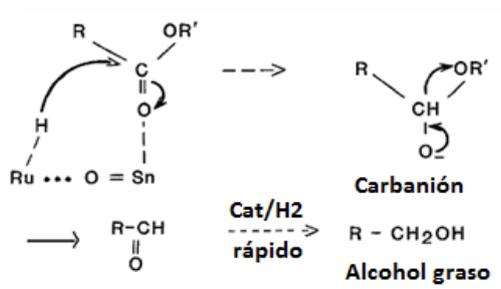
(a) **Condiciones:** La carga metálica fue 1.1% y la relación atómica de Ru a Sn fue 1:1  
 (b) Otros productos no identificados de baja masa molecular. Cerca 60% de Miristato de metilo.

La cantidad de catalizador es un factor que llega afectar básicamente la selectividad al alcohol como se puede visualizar en la figura 4, de manera que al pasar de 2.5 a 5% en masa de carga metálica, hay una disminución de la selectividad. Esta disminución está asociado a la competición entre sitios selectivos y no selectivos, estos últimos generando hidrocarburos de bajo masa molecular y ésteres.



**Figura 4.** Efecto de la cantidad de catalizador en la actividad y selectividad de palmitato de metilo. (O) Conversión y (Δ) selectividad a cetílico. Adaptado de Deshpande *et al* [10].

El mecanismo propuesto que involucra las especies superficiales en el catalizador es observado en la figura 5. En ese mecanismo los sitios ácidos Lewis  $\text{Sn}^{+2}$  o  $\text{Sn}^{+4}$  polarizan el grupo carbonil del éster, facilitando la transferencia de los átomos de hidrógeno adyacentes en los sitios Ru-H. El primer paso en la formación de un carbanión inestable el cual posteriormente pasa a formar un aldehído por eliminación espontánea y no catalítica de  $\text{OR}'$ . El aldehído podría formar rápidamente un alcohol ( $\text{RCH}_2\text{OH}$ ) por hidrogenación catalítica. La especie  $\text{OR}'$  eliminada formaría el alcohol  $\text{R}'\text{OH}$  recogiendo un hidrógeno disociado.



**Figura 5.** Mecanismo de reacción de hidrogenación del éster. Adaptado de Deshpande *et al* [10].

#### 1.1.4. Hidrogenación de palmitato de metilo con catalizadores Pd-M (M = Cu, Co, Ni).

Huang *et al* [11], analizaron el efecto de la temperatura (250 – 300°C) en la hidrogenación de palmitato de metilo con nanocatalizadores bimetálicos Pd-Cu soportados en diatomita. Estos fueron preparados por co-impregnación húmeda, encontrando que al aumentar la temperatura de reacción hay una mayor conversión, sin embargo la selectividad a 1-hexadecanol disminuye como se visualiza en la tabla 4. En 300°C hay mayor presencia de palmitato de palmitilo junto con n-hexadecano y éster dihexadecílico. La presencia del palmitato de palmitilo se generó debido a la reacción de intercambio entre el alcohol formado y el palmitato de metilo presente, mientras la presencia de n-hexadecano fue originado por la hidrogenólisis seguida del 1-hexadecanol.

**Tabla 4.** Efecto de la temperatura de reacción en la rendimiento catalítico de 1%Pd-Cu(3:1)/diatomita en la hidrogenación de palmitato de metilo<sup>a</sup>. Adaptado de Huang *et al* [11].

Temperatura (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%)		Rendimiento (%) 1-hexadecanol
		1-hexadecanol	Otros <sup>b</sup>	
250	67.5	85.9	14.1	57.9
260	93.3	84.6	15.4	78.9
270	98.8	83.9	16.1	82.9
280	99.8	50.9	49.1	50.8
290	99.9	24.5	75.5	24.5
300	99.9	21.9	78.1	21.9

<sup>a</sup> **Condiciones de reacción:** catalizador 20 mg; palmitato de metilo, 0.1 g; n-heptano, 1ml; tiempo de reacción 7 h; presión 5.5 Mpa. <sup>b</sup> Otros: palmitato de palmitilo, n-pentadecano, n-hexadecano y dihexadecileter.

Por otro lado, la tabla 5 muestra que la diatomita utilizada como soporte catalítico fue activo para la reacción por sí sola, sin catalizador con una conversión de 21.4% y selectividad a 1-hexadecanol de 22.1%. Ante éste efecto se realizó el análisis de TPD-NH<sub>3</sub> a la diatomita encontrando que el soporte exhibe una elevada acidez en comparación con los demás soportes utilizados (SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

En general hay una tendencia al mejoramiento de la conversión y selectividad a 1-hexadecanol cuando se soporta el catalizador, lo que daría un indicio del efecto sinérgico entre partículas metálicas y soporte. Prueba de ello el catalizador de carga metálica 1% y relación Pd/Cu=3, exhibió el más alto rendimiento con un 82.9% para el 1-hexadecanol y una conversión de palmitato de metilo alrededor de 98.8%. De lo anterior concluyeron que el soporte y la interacción de las partículas Pd-Cu son responsables de la alta actividad del catalizador en la hidrogenación del palmitato de metilo, por tanto la diatomita sería un excelente soporte para la hidrogenación del éster de cadena larga.

**Tabla 5.** Hidrogenación de palmitato de metilo catalizado por distintos materiales.

Adaptado de de Huang *et al* [11].

Catalizador	Conv. (%)	Selectividad (%)		Rend. (%)
		1-hexadecanol	Otros <sup>a</sup>	1-hexadecanol
Diatomita	21.4	22.1	77.9	4.72
1%Pd/diatomita	98.3	74.7	25.3	73.4
1%Pd-Cu(3:1)/diatomita	98.8	83.9	16.1	82.9
1%Pd-Cu(2:1)/diatomita	98.6	79.1	20.9	77.9
1%Pd-Cu(1:1)/diatomita	95.9	79.2	20.8	75.9
1%Pd-Cu(1:2)/diatomita	88.1	73.6	26.4	64.8
1%Pd-Cu(1:3)/diatomita	63.7	78.8	21.2	50.9
1%Pd-Cu(3:1)/SiO <sub>2</sub>	13.1	65.9	34.1	8.63
1%Pd-Cu(3:1)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.4	56.4	43.6	20.5
1%Pd-Co(3:1)/diatomita	96.3	78.2	21.8	75.3
1%Pd-Ni(3:1)/diatomita	89.3	56.1	44.9	50.1

**Condiciones de reacción:** catalizador 20 mg; palmitato de metilo, 0.1 g; n-heptano, 1ml; tiempo de reacción 7 h; presión 5.5 Mpa. <sup>a</sup> Incluye palmitato de palmito, n-pentadecano e n-hexadecano.

#### 1.1.5. Efecto del dopaje de Ytrio, temperatura de reacción y presión de H<sub>2</sub> en el rendimiento de la hidrogenación de palmitato de metilo con catalizadores de rutenio.

Lin *et al* [12], investigaron el efecto de dopaje de Ytrio sobre el rendimiento de la reacción de hidrogenación de palmitato de metilo en catalizadores de rutenio soportados. Estos catalizadores fueron preparados por el método de impregnación húmeda con 5% de carga teórica de rutenio. De los materiales preparados, el difractograma del catalizador Ru5%-Y2.5%/TiO<sub>2</sub> exhibió una disminución de los picos de difracción (no mostrado) asociados a

rutenio metálico e Ytrio, debido a una alta dispersión de estas partículas relacionándolo con el hecho que el catalizador fue preparado sin someter al proceso de calcinación previo a la reducción con H<sub>2</sub>, éste hecho fue comparado también por TEM.

La tabla 6, muestra el efecto del dopaje de Ytrio en el catalizador de rutenio y su relación con la conversión de palmitato de metilo. Hay un aumento progresivo de la conversión pasando de un 29.3% a 93.4% con el incremento desde 0.5 a 2.0% de Ytrio, este fenómeno fue asociado básicamente a fenómenos de transferencia electrónica entre los orbitales del Ytrio.

**Tabla 6.** Efecto de la cantidad de Ytrio en la actividad catalítica. Adaptado de Lin *et al* [12].

<b>Cantidad de Ytrio (%)</b>	0	0.5	1	1.5	2	5
<b>Conversión (%)</b>	10.4	29.3	72.5	75.8	93.4	0

Además de ello se evaluó el efecto de la cantidad de Ytrio en el catalizador, temperatura reacción y presión de hidrógeno en la actividad catalítica. De lo anterior un aumento de la temperatura de reacción de 180 a 240°C generó un incremento de la actividad como se observa en la tabla 7. De manera similar en la tabla 8, se observa un incremento de la actividad catalítica cuando la presión de H<sub>2</sub> se incrementó, el cual fue asociado a una mayor concentración del gas reductor en el medio de reacción acelerando la hidrogenación.

**Tabla 7.** Efecto de la temperatura en la actividad catalítica. Adaptado de Huang *et al* [12].

<b>Temperatura (°C)</b>	180	200	220	230	240	250
<b>Conversión (%)</b>	3.9	7.5	23.2	29.3	50.3	65.7

**Tabla 8.** Efecto de la presión de H<sub>2</sub> en la actividad catalítica. Adaptado de de Huang *et al* [12].

<b>Presión de H<sub>2</sub> (PSI)</b>	435	580	725	870	1015
<b>Conversión (%)</b>	38.0	56.2	72.5	74.8	78.2

### 1.1.6. Hidrogenación de 3-hidroxiopropanal (3-HPA) en 1,3-propanodiol (1,3- PDO) sobre catalizadores Ru-Ni

Li *et al* [45] sintetizaron una serie de catalizadores basados en níquel que incluyen Ru/SiO<sub>2</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub> y Ru-Ni/SiO<sub>2</sub> y evaluaron por primera vez la conversión de 3-hidroxiopropanal, selectividad y rendimiento de 1,3-propanodiol. Las reacciones fueron realizadas en un reactor de acero inoxidable de lecho fijo a condiciones de temperatura = 80°C, presión de H<sub>2</sub> = 2.0 Mpa y LHSV=0.4 h<sup>-1</sup>.

Los análisis de DRX indican que el catalizador Ru/SiO<sub>2</sub> muestra un pico de difracción en 44.0° perteneciente a Ru<sup>0</sup> para la muestra reducida y utilizada en reacción. Este pico desaparece para el caso del catalizador Ru-40Ni/SiO<sub>2</sub> y esto podría ser debido a que las especies de rutenio han sido incorporadas dentro de la red de silica o a que los cristales de rutenio tendrían dimensiones muy pequeñas que no podrían ser detectadas por el equipo. Los catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub> tienen una tendencia a la formación Ni<sup>0</sup> a NiO después de ser sometidos a reacción de hidrogenación. Este fenómeno es inhibido cuando se le agrega rutenio al catalizador de níquel, ya que la presencia de Ru<sup>0</sup> puede generar fácilmente radicales hidrógeno que serían transferidos hacia las partículas de NiO vía proceso de spillover, así siendo reducidas a Ni<sup>0</sup> en la hidrogenación de 3-HPA a 1,3-PDO.

Las micrografías TEM y la distribución de tamaño de partícula, muestran que el incremento del contenido de níquel en los catalizadores 20Ni/SiO<sub>2</sub> y 40Ni/SiO<sub>2</sub> conduce a la generación de partículas de níquel más grandes sobre el soporte, sin embargo el sinterizado de partículas es inhibido en algún grado por la presencia de rutenio.

Respecto a la hidrogenación de 3-HPA, esta reacción sigue el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, en el cual los reactantes (3-HPA e H<sub>2</sub>) son adsorbidos y luego activados para formar el producto deseado (1,3-PDO). En la tabla 9, se puede apreciar que el TOF de Ru/SiO<sub>2</sub> es más alto que el catalizador 20Ni/SiO<sub>2</sub>, indicando una gran eficiencia del rutenio en la hidrogenación. Sin embargo, debido a la baja carga de Ru respecto al níquel la conversión, selectividad y rendimiento son bajos.

La conversión de 3-HPA del catalizador 20Ni/SiO<sub>2</sub> y TOF son bajos, pero la selectividad y rendimiento a 1,3-PDO son más altos que 40Ni/SiO<sub>2</sub>. Esto debido al hecho que el 20Ni/SiO<sub>2</sub> posee partículas pequeñas de níquel con alto grado de dispersión, área superficial y tamaño de poro promedio respecto al 40Ni/SiO<sub>2</sub>, permitiendo más 3-HPA ser adsorbido y activado sobre el primero.

Comparando el catalizador 40Ni/SiO<sub>2</sub> con el Ru-40Ni/SiO<sub>2</sub>, este último presenta alta conversión de 3-HPA, selectividad, rendimiento a 1,3-PDO y TOF. Esto debido a que el Ru-40Ni/SiO<sub>2</sub> posee tamaño pequeño y alto grado de dispersión de las partículas de Ni, además de alta porosidad que provee de más acceso y espacio para la rápida difusión de 3-HPA, especies de hidrógeno y productos. La presencia de rutenio permite la generación de especies de hidrógeno vía proceso de spillover que favorece a la reducción de especies de níquel a Ni<sup>0</sup> activo.

**Tabla 9.** Resultados de la hidrogenación de 3-HPA<sup>a</sup>. Adaptado de Li *et al* [45].

Catalizador	Conversión 3-HPA(mol%)	Selectividad 1,3-PDO (mol%)	Rendimiento 1,3-PDO (mol%)	TOF (x 10 <sup>3</sup> S <sup>-1</sup> )
Ru/SiO <sub>2</sub>	32.5	56.1	18.2	3.8
20Ni/SiO <sub>2</sub>	73.2	62.6	45.8	3.7
40Ni/SiO <sub>2</sub>	62.8	93.5	58.7	2.8
Ru-40Ni/SiO <sub>2</sub>	99.3	99.7	99.0	4.7

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: T =80 °C, P = 2.0 Mpa, LHSV = 0.4 h<sup>-1</sup>, tiempo em vapor = 2h.

Los resultados anteriores indican que, si bien un tamaño más pequeño de partículas de Ni y un mayor grado de dispersión de especies de Ni sobre el catalizador de Ni/SiO<sub>2</sub> proporciona sitios más activos para la activación de 3-HPA, es sin embargo, desfavorable para el activación de H<sub>2</sub>. Esto conduce a una cantidad insuficiente de hidrógeno activado en relación con la cantidad de 3-HPA activado y, en consecuencia, a una conversión relativamente alta de 3-HPA pero a una baja selectividad a 1,3-PDO sobre el catalizador de Ni/SiO<sub>2</sub>. La introducción de Ru en el catalizador de Ni/SiO<sub>2</sub> no solo promueve la capacidad de activación de H<sub>2</sub>, sino que también proporciona un número adicional de sitios activos en el catalizador. Esto asegura que la conversión de 3-HPA con una alta selectividad a 1,3-PDO pueda ser alcanzada con el catalizador Ru-Ni/SiO<sub>2</sub> [45].

A continuación se muestra la tabla 10 con algunas publicaciones en hidrogenación de ésteres de cadena larga y obtención de alcoholes desde hace 30 años hasta la actualidad.

**Tabla 10.** Condiciones de síntesis de catalizadores y reacción de hidrogenación de ésteres y obtención de alcoholes.

Catalizador	Precursores	Preparación	Conversión y selectividad (%)	Metil éster (Sustrato)	Referencia
Ru-Sn-B/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RuCl <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Impregnación	Conv: 86%, Select: 72%	Palmitato de metilo	Deshpande <i>et al</i> [10] (1989)
RuSnB/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RuCl <sub>3</sub> SnCl <sub>2</sub>	Impregnación	Conv: 95%, Select: 61%	Oleato de metilo	Pouilloux <i>et al</i> [8] (1998)
2%Ru-4.7%Sn- TiO <sub>2</sub>	RuCl <sub>3</sub> .1/2H <sub>2</sub> O SnCl <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	Impregnación	-	Oleato de metilo	Corradini <i>et al</i> [6] (2008)
RuSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RuCl <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Impregnación	Conv: 75%, Select: 74%	Oleato de metilo	Echeverri <i>et al</i> [9] (2009)
5%Ru-5%/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RuCl <sub>3</sub> SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Impregnación	-	Laureato de metilo	Miyake <i>et al</i> [2] (2009)
1%Pd-Cu/ diatomita	H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> CuCl <sub>2</sub>	Impregnación	Conv: 98%, Select: 84%	Palmitato de metilo	Huang <i>et al</i> [11] (2012)
Ru-2% Y/ TiO <sub>2</sub>	RuCl <sub>3</sub> Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Impregnación	Conv: 93%, Select: 99%	Palmitato de metilo	Lin <i>et al</i> [12] (2014)
Ru-Sn/TiO <sub>2</sub>	RuCl <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Impregnación y Sol-Gel	Conv: 81%, Select: 95%	Ácido Oleico	Mendes <i>et al</i> [7] (2001)

Catalizador	Precursores	Preparación	Conversión y selectividad (%)	Metil éster (Sustrato)	Referencia
Ru-Sn-B/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RuCl <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Impregnación	-	Ácido Oleico	Sanchez <i>et al</i> [62] (2013)
Ru-Sn-B/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RuCl <sub>3</sub> .XH <sub>2</sub> O SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Impregnación	-	Ácido Oleico	Rodina <i>et al</i> [60] (2017)
Ru-Sn-Pt/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RuCl <sub>3</sub> SnCl <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .2H <sub>2</sub> O	Impregnación	Conv: 63%, Select: 70%	Laureato de metilo	Taniguchi <i>et al</i> [61] (2011)
Ru-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RuCl <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Impregnación y Sol-Gel	Conv: 28%, Select: 38%	Oleato de metilo	Echeverri <i>et al</i> [59] (2010)
Ru- Ni/SiO <sub>2</sub>	RuCl <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O Ni(NiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6 H <sub>2</sub> O	-	Conv: 99%, Select: 99%	3-hidroxipropanal	Li et al <i>et al</i> [45] (2017)

## 1.2 . Justificación

La transformación de palmitato de metilo mediante la reacción de hidrogenación de los metil ésteres de ácidos grasos requiere la utilización de catalizadores bimetálicos eficientes para la obtención de alcohol cetílico, involucrando la utilización de un metal del grupo VIII (Pt, Rh, Ru, etc.) para la activación de moléculas de hidrógeno y un promotor catalítico para la activación del grupo carbonil de la molécula [13,14]. El alcohol cetílico es importante debido a que constituye un intermediario en la formulación de productos de cuidado personal, industria cosmética actuando como un agente espesante. La obtención de alcohol cetílico se realiza principalmente por la hidrogenación a altas presiones de ácido palmítico, ya que es un proceso relativamente menos costoso, sin embargo requiere de reactores con materiales anticorrosivos puesto que al ser el sustrato un ácido carboxílico puede llegar a desgastar las paredes internas del reactor. Por eso, en esta investigación se opta por la hidrogenación ya no del ácido carboxílico sino del éster metílico como es el palmitato de metilo, ya que disminuye en gran medida el efecto de corrosión del reactor [22].

En particular en este trabajo se propone el sistema Ru-Ni, un sistema aún no aplicado en la hidrogenación del palmitato de metilo. Entre los soportes más aplicados en catálisis se encuentra la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En este trabajo se propone el sistema bimetálico Ru-Ni soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación de palmitato de metilo y obtención del alcohol cetílico. Es de mucho interés en esta investigación explorar nuevos tipos de catalizadores aplicados a la generación de alcohol cetílico a partir del palmitato de metilo y de esta manera estudiar un sistema innovador con posibilidades de generar un nuevo catalizador selectivo a alcohol cetílico de interés industrial.

## 1.3 . Hipótesis

Las especies de níquel ayudarían a la activación del grupo C=O del palmitato de metilo y el Ru<sup>0</sup> aportaría átomos de hidrogeno en la reacción (generados por la adsorción del hidrógeno molecular), por tanto, los catalizadores rutenio-níquel

soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  podrían mostrar conversión de palmitato de metilo y selectividad hacia alcohol cetílico a las siguientes condiciones de reacción: 260°C y 800 PSI. La pregunta que surge es si realmente la interacción bimetalica del catalizador Ru-Ni en interacción con el soporte permitiría obtener una suficiente conversión y selectividad a alcohol cetílico para aplicarlo en condiciones de laboratorio. Es la pregunta que se pretende responder en este trabajo.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo General**

- El objetivo general de este trabajo es desarrollar catalizadores basados en rutenio y níquel soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para la reacción de hidrogenación de palmitato de metilo y la obtención de alcohol cetílico.

### **2.2. Objetivos Específicos**

Se realizará un análisis de los posibles efectos en la reacción, por ello específicamente se va tratar los siguientes puntos:

- Preparar catalizadores Ru-Ni soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  por el método de precipitación-adsorción utilizando como agente precipitante el NaOH (1M) a pH=8 y por el método de impregnación húmeda.
- Caracterizar los catalizadores mediante las técnicas: difracción de rayos (XRD), adsorción de  $\text{N}_2$ , reducción a temperatura programado con  $\text{H}_2$  (TPR- $\text{H}_2$ ), desorción a temperatura programada con  $\text{NH}_3$  (TPD- $\text{NH}_3$ ), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y desorción a temperatura programada con  $\text{H}_2$  (TPD- $\text{H}_2$ ), para conocer las propiedades cristinas, texturales, redox, ácidas, la morfología y las propiedades de adsorción de hidrógeno, respectivamente.
- Evaluar la influencia de la relación molar Ru/Ni de los catalizadores, del método de preparación (método de precipitación-adsorción y de impregnación húmeda) y de las condiciones de reacción (dos temperaturas de reacción: 220°C, 260°C) en la hidrogenación de palmitato de metilo para obtener alcohol cetílico.

### 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 3.1. Activación de las moléculas de H<sub>2</sub>

Los catalizadores de rutenio muestran una interesante actividad catalítica para reacciones de hidrogenación, los procesos de catálisis heterogéneos implican normalmente las siguientes etapas [4]:

(a) Adsorción de moléculas reaccionantes tales como moléculas de H<sub>2</sub> sobre la superficie metálica tal como el rutenio (como un procedimiento de fisisorción para unir moléculas reaccionantes sobre superficies metálicas de catalizador sin cambiar las propiedades químicas de las moléculas).

(b) La disociación de algunas o de todas las moléculas reaccionantes adsorbidas (por ejemplo Ru-H<sub>2</sub> se disociará a Ru-H) para activar las moléculas (este paso es en realidad un proceso de quimisorción para romper algunos enlaces químicos en las moléculas).

(c) Se producen reacciones entre las moléculas activadas para formar moléculas de producto que se adsorben sobre la superficie del catalizador.

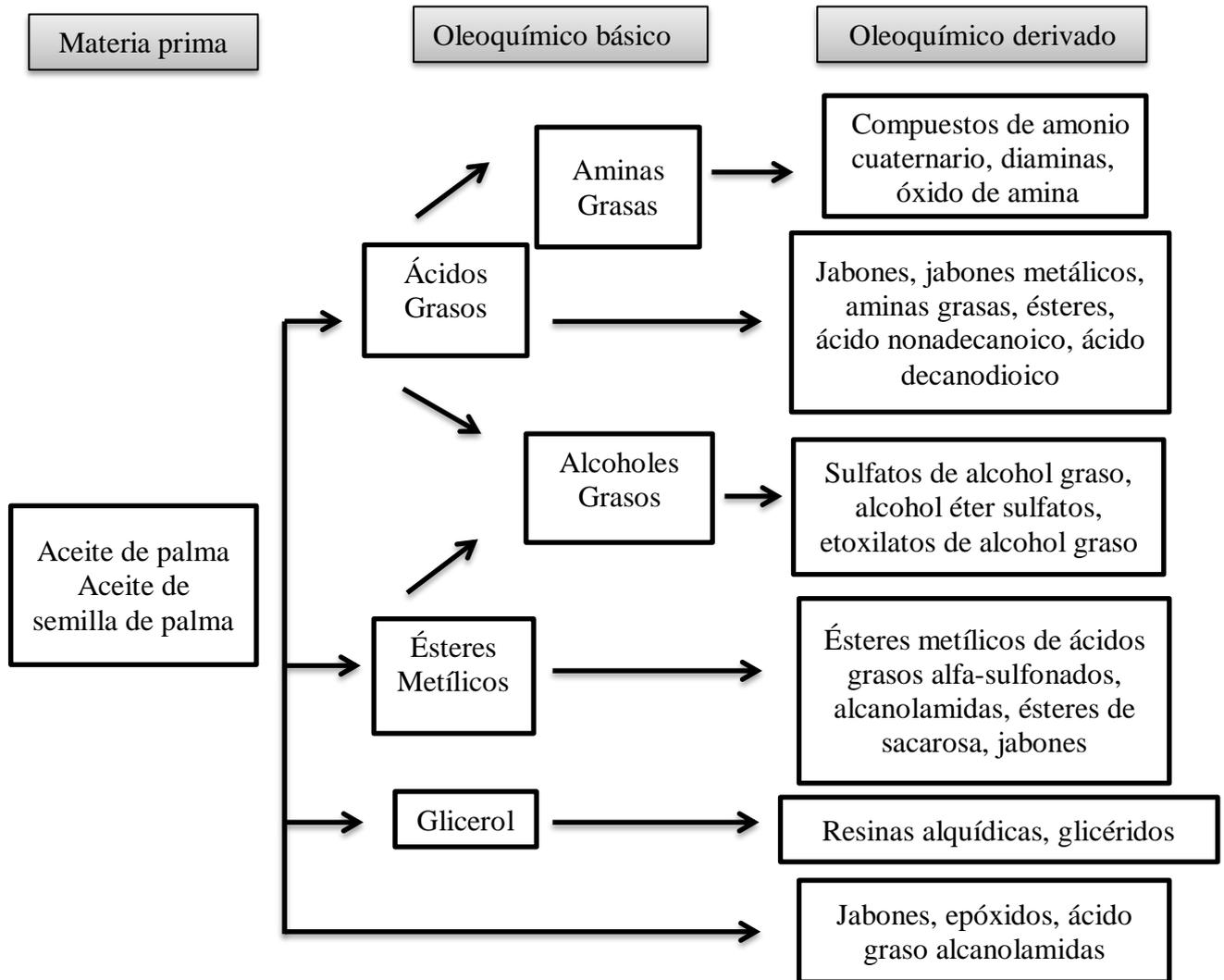
(d) Desorción de las moléculas del producto de la superficie del catalizador.

Los catalizadores basados en metales nobles monometálicos por lo general no son apropiados para la obtención de alcoholes [5], sin embargo, sus propiedades catalíticas pueden ser modificadas cuando se añade un segundo metal.

#### 3.2. Oleoquímicos

Los oleoquímicos (del latín: oleum "aceite de oliva") son sustancias químicas derivadas de los aceites vegetales y grasas animales. Son análogos a los petroquímicos. Pueden ser divididos en dos grupos: oleoquímicos básicos y oleoquímicos derivados como fue esquematizado en la figura 6. Los oleoquímicos

básicos están conformados por los ácidos grasos, metil ésteres y aminas grasas. Estos oleoquímicos básicos son el bloque de construcción de la industria oleoquímica, de éstos se generan sus derivados, que tienen muchos usos en la industria [15].



**Figura 6.** Esquema de clasificación de oleoquímicos. Adaptado de Ong *et al* [15].

El uso de los oleoquímicos es principalmente para fines alimenticios. De hecho, hasta la década de 1980, casi el 95% de los aceites naturales se usan en alimentos y sólo un pequeño porcentaje se usa en aplicaciones no alimentarias como la fabricación de jabones y aceites de secado. Fue sólo después de la década de 1980 que los productos oleoquímicos encontraron amplios usos en aplicaciones técnicas que anteriormente eran exclusivamente de los "químicos sintéticos" derivados del petróleo. Hoy en día, se utilizan productos oleoquímicos en la fabricación de

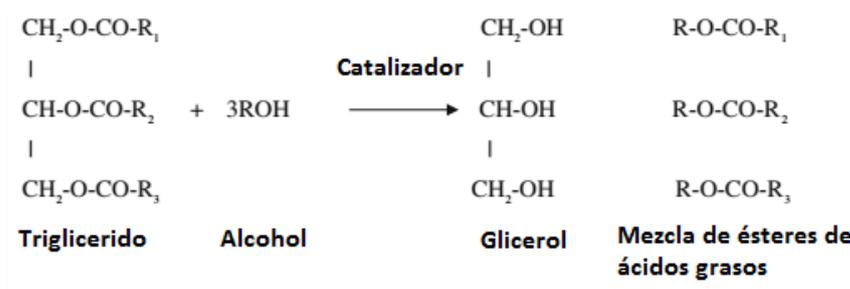
productos tales como jabones y detergentes, cosméticos y productos de cuidado personal, lubricantes y grasas, aceite de secado, recubrimientos de superficies y polímeros, y biocombustibles [15].

Los oleoquímicos básicos son materiales producidos principalmente a partir de la hidrólisis o metilación de aceites y grasas. Por lo tanto, los ácidos grasos, los ésteres metílicos grasos, los alcoholes grasos, las aminas grasas y la glicerina se denominan generalmente productos oleoquímicos básicos. Estos materiales se producen a partir de materias primas de aceite y grasa [15].

### **3.3. Metil ésteres de ácidos grasos**

Según el CEN [16], el Biodiesel, nombre químico: ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), ésteres metílicos  $C_{14}$ - $C_{24}$ , se define como un combustible compuesto de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de materias primas lipídicas renovables, tales como aceites vegetales o grasas animales, para uso en motores de encendido por compresión (diesel). Industrialmente, el biodiesel se produce por alcoholólisis (transesterificación) relativamente compleja (catalítica) de aceites vegetales y grasas animales. Este proceso es más típico de la industria química que de la industria petroquímica. Los ésteres alquílicos de ácidos grasos simples producidos a partir de materias primas renovables, como los aceites y las grasas, se están investigando en numerosos entornos como sustitutos de los materiales derivados del petróleo, especialmente el combustible diésel [17].

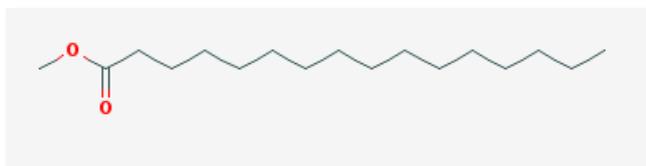
La producción de biodiesel se ha realizado a través de la reacción de transesterificación. La transesterificación catalizada es un proceso relativamente económico que requiere de bajas temperaturas y presiones. El rendimiento obtenido de conversión está alrededor del 98%. Básicamente es la reacción entre un triglicérido (grasa/aceite) con un alcohol para formar el éster y glicerol que se encuentra esquematizado en la figura 7. El catalizador empleado para llevar a cabo la reacción puede ser un ácido o una base, el más empleado es una base fuerte como el NaOH. Dentro de los alcoholes empleados se encuentran el metanol o etanol, generando ésteres metílicos o etílicos respectivamente [18].



**Figura 7.** Reacción de transesterificación y obtención de metil ésteres. Adaptado de Leung *et al* [19].

### 3.4. Palmitato de metilo

El ácido metil hexadecanoico de la figura 8, pertenece a la clase de compuestos orgánicos conocidos como ésteres metílicos de ácidos grasos. Tienen la estructura general  $\text{RC(=O)OR}'$ , donde R = cola alifática grasa o grupo organilo y R' = grupo metilo [20].



**Figura 8.** Estructura 2D del palmitato de metilo.

### 3.5. Alcoholes grasos

El consumo mundial de ácidos grasos y alcoholes grasos en 2010 fue de 6 millones de toneladas para los ácidos grasos y de 2,5 millones de toneladas para los alcoholes grasos. Este gran consumo proviene de enormes aplicaciones que incluyen cuidado personal, cuidado del hogar, productos farmacéuticos, aditivos alimentarios, papel, agricultura, alimentación animal, caucho, pinturas, recubrimientos, plásticos, polímeros, textiles, químicos industriales, biocombustibles, detergentes, lubricantes, etc [21].

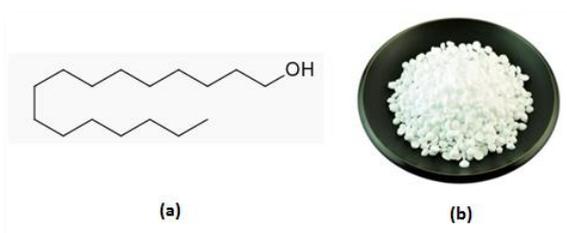
Los alcoholes grasos, sintéticos o naturales, forman un material importante para una amplia variedad de derivados. Existen tres procesos para la producción de alcoholes grasos: La hidrogenación a altas presiones de ácidos grasos y metil ésteres, la

síntesis Ziegler y la síntesis Oxo. La hidrogenación a altas presiones puede ser realizada con ácidos grasos directamente sin embargo se requiere de reactores con materiales anticorrosivos ya que puede ser desgastado por el sustrato.

La mayoría de alcoholes son convertidos en derivados. Las dos principales áreas de aplicación de alcoholes pueden ser distinguidas basadas en la longitud de la cadena carbonada: alcoholes grasos de C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> son empleados como plastificantes y los alcoholes de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> son utilizados en detergentes [21]. La mayoría de plantas de alcoholes grasos usan metil ésteres como materia prima. Generalmente, la hidrogenación catalítica de metil ésteres es llevada a cabo entre 200 -300 °C y 20-30 Mpa con catalizadores como cromita de cobre, carbonatos de cobre y níquel [22].

### 3.6. Alcohol cetílico

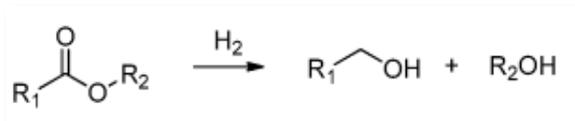
El alcohol cetílico, también conocido como hexadecan-1-ol y alcohol palmitílico, es un alcohol graso con la fórmula CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>OH. A temperatura ambiente, el alcohol cetílico toma la forma de un sólido blanco ceroso o escamas como es representado en la figura 9. El nombre cetílico deriva del aceite de ballena (latín: cetus) del cual primero fue aislado [23]. La producción moderna se basa en la reducción del ácido palmítico, que se obtiene a partir del aceite de palma. El alcohol cetílico se utiliza en la industria cosmética como un opacificante en champús, o como emoliente, emulsionante o agente espesante en la fabricación de cremas y lociones para la piel [24].



**Figura 9.** Alcohol cetílico (a) Fórmula estructural del cetílico, (b) Granos de alcohol cetílico [65].

### 3.7. Hidrogenación de metil ésteres

Bajo el enfoque de Pritchard *et al* [25], la hidrogenación de los ésteres como es observado en la figura 10, está tomando interés desde el punto de vista de materias primas de origen biológico. Los aceites de semillas y vegetales pueden transformarse en alcoholes grasos y otros productos de interés industrial.

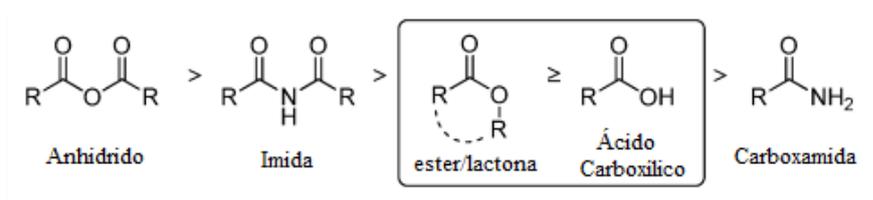


**Figura 10.** Reacción general para la hidrogenación de ésteres a alcoholes. Adaptado de Pritchard *et al* [25].

Los alcoholes grasos son utilizados como intermediarios de fragancias, detergentes, emulsiones, etc. Las vías comunes utilizadas para producir alcoholes grasos son: hidrogenación directa de aceites y grasas o hidrogenación de ácidos grasos y sus ésteres metílicos (FAME, biodiesel). Los productos alcohólicos formados típicamente en tales reacciones de reducción ofrecen un gran potencial para una mayor funcionalización sintética. En consecuencia, la reducción catalítica de los ácidos carboxílicos y sus ésteres puede producir una gran cantidad de productos útiles, tales como productos químicos de plataforma a granel o productos intermedios de síntesis fina [25].

La reducción de Bouveault-Blanc, uno de los primeros métodos utilizados para reducir los ésteres, implica la reacción con sodio elemental en etanol absoluto. En este proceso, se requieren un total de cuatro equivalentes de Na para convertir el éster en el alcohol correspondiente. Debido al riesgo que involucra la utilización de metales alcalinos, la reacción fue reemplazada por hidruros metálicos como LiAlH<sub>4</sub> o NaBH<sub>4</sub> que se encargan de reducir amplia gama de ésteres, sin embargo son compuestos altamente reactivos [25].

Sin embargo, la hidrogenación catalítica de los ácidos carboxílicos y sus ésteres es una transformación desafiante, en particular debido a la baja electrofilicidad del carbono carbonilo y las dificultades asociadas con la polarización del grupo carbonilo del sustrato. Los anhídridos de ácido carboxílico son, en consecuencia, los más reactivos a la reducción, seguidos de las imidas, los ésteres, las lactonas, los ácidos libres y, finalmente, las amidas como se visualiza en la figura 11. Los procesos actuales catalizados de forma heterogénea se realizan en condiciones difíciles con temperaturas en el rango de 200-300 °C y presiones de H<sub>2</sub> de 140–300 bar. Por lo tanto, pueden producirse reacciones secundarias y degradación de los sustratos y productos de reacción [25]. Ante lo anterior mencionado es de interés científico la investigación en sistemas catalíticos para la reducción de ésteres.

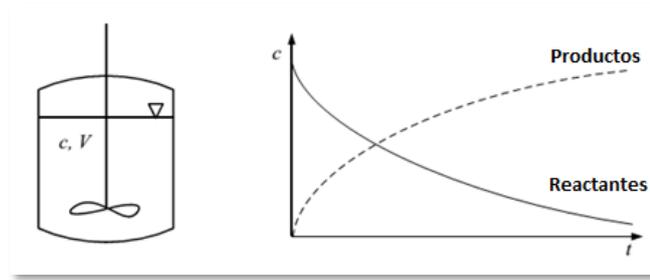


**Figura 11.** Comparación del orden de polarizabilidad del grupo carbonilo.

Adaptado de Pritchard *et al* [25].

### 3.8. Reactor Batch

Un reactor químico es definido como un dispositivo debidamente diseñado para que las reacciones ocurran bajo condiciones controladas hacia la formación de productos específicos. El reactor Batch o reactor por lotes, es un sistema termodinámico cerrado discontinuo [26]. Generalmente es un tanque cilíndrico agitado que se llena con los reactivos antes de que comience la reacción y se evacua después de que se haya completado la reacción (o en la medida en que sea necesario) como se representa en la figura 12 [27].



**Figura 12.** Esquema de un reactor por lotes y evolución típica de la concentración de reactivos y productos. Adaptado de Mazzotti [27].

Este reactor normalmente se opera con agitación, y existen muchas configuraciones dependiendo de la aplicación. Si se trata de líquidos muy volátiles y/o peligrosos, puede optarse por cerrar con una tapa. Para mejorar el mezclado pueden colocarse mamparas y proveerse agitación mecánica [28]. El volumen del reactor que se calcula a continuación se deriva la ecuación de diseño del reactor por lotes ideal, comenzando con un balance de masa del reactivo limitante por unidad de tiempo.

$$\text{Acumulación del reactivo limitante} = \text{Entradas de reactivo limitante} - \text{Salidas de reactivo limitante} - \text{Consumo de reacción del rl}$$

En caso de tratarse de un producto el balance queda de la siguiente manera:

$$\text{Acumulación del producto } i = \text{Entradas del producto } i - \text{Salidas del producto } i + \text{Generación por reacción de } i$$

En un reactor por lotes, los reactivos se alimentan al principio, la reacción avanza sin extraer productos y los productos se extraen al final para nuevamente cargar de reactivos y continuar una operación intermitente. La suposición más importante en que se basa este modelo establece que el volumen del reactor se encuentra perfectamente agitado. Esto implica que las concentraciones y temperatura son totalmente uniformes [28].

Para el reactivo limitante se escribe el balance de masa como la ecuación 1:

$$E - S = 0 - 0$$
$$\frac{d n_{r1}}{dt} = 0 - 0 - (-r_{r1})V_R \quad (1)$$

Mientras que para el producto (i) se obtiene en la ecuación 2:

$$\frac{d n_i}{dt} = 0 - 0 + (+r_i)V_R \quad (2)$$

Debe recordarse que las velocidades de reacción  $(-r_{r1})$  y  $(+r_i)$  son cantidades positivas y que el signo se les incluye dentro de los paréntesis para enfatizar si se trata de reactivos o productos. Las dos ecuaciones anteriores son realmente la misma y se presentan de manera diferente sólo para resaltar cuando se trata de reactivos a productos [28].

### 3.9. Precipitación-adsorción

Este método de síntesis de catalizadores está conformado por dos procesos continuos: (i) la etapa de precipitación, que es la creación de un sólido a partir del volumen de la solución del precursor metálico que depende de la fuerza de gravedad (sedimentación) para traer juntas las partículas sólidas y (ii) la etapa de deposición que consiste en la interacción de las partículas precipitadas con la superficie de soporte [29].



**Figura 13.** Síntesis de catalizadores por precipitación-deposición.

### 3.10. Impregnación húmeda

En el caso de la impregnación, el método depende de una interacción que se produce entre la superficie del soporte y la especie en solución. Esta interacción puede ser como resultado del intercambio de iones con los iones hidrógeno ácidos de los grupos hidroxilo superficiales o puede ser más de naturaleza física, especialmente si la concentración de las especies de impregnación excede la concentración de los grupos hidroxilos superficiales [68].

Si el volumen de la solución de impregnación introducida es igual o menor que el volumen de los poros, la técnica se conoce como impregnación de "volumen de poro" o "seco" y el método depende más de retener las especies dentro de los poros durante el secado que en una interacción específica; sin embargo, si el volumen de solución es superior al requerido para llenar los poros, la técnica se conoce como "impregnación en húmedo" y las interacciones específicas juegan un papel mucho más importante [68].

La ventaja de la impregnación en seco es que la masa del componente añadido incorporado en el catalizador se puede controlar fácilmente. Sin embargo, el material resultante puede no ser tan uniforme como el preparado por impregnación húmeda; Por ejemplo, puede haber regiones del catalizador con poros más grandes en las que habrá mayores concentraciones de material catalíticamente activo que en otras, como se visualiza en la figura 14, los poros más grandes tomarán volúmenes mayores de solución y el resultado es que es probable que haya mayores cristalitas del precursor en estos poros. Además, si el proceso de secado no se lleva a cabo cuidadosamente, el material catalíticamente activo puede concentrarse en la boca de los poros o incluso puede moverse sobre la superficie exterior del soporte. Si se ha preformado el soporte, la distribución de los poros y por lo tanto la distribución del material activo en el catalizador calcinado también dependerá de los parámetros del proceso de formación de gránulos [68].



**Figura 14.** (a) Llenado de poro durante la impregnación y (b) efecto del calentamiento. Adaptado de Ross [68].

### 3.11. Soporte catalítico

En catálisis heterogénea es usual la utilización de soportes en reacciones como la hidrogenación catalítica. Los soportes son materiales de alta superficie específica que por lo general son óxidos metálicos (óxido de aluminio, óxido de titanio, zeolitas, etc.). Básicamente lo que se busca al elegir un soporte es dispersar el componente activo o metal sobre la superficie, así pudiendo de cierta manera reducir los costos en la utilización del metal activo (ejemplo el rutenio) y evitar el fenómeno de sinterizado. 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) [30]. Por otro lado el sinterizado o aglomeración de partículas es un fenómeno que disminuye el área superficial específica activa al someter los catalizadores a temperaturas superiores a 100 °C. En materiales que no son soportados el sinterizado se acentúa a comparación de los catalizadores soportados que pueden sufrir sinterizado a temperaturas mayores a 450°C como en el caso del Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

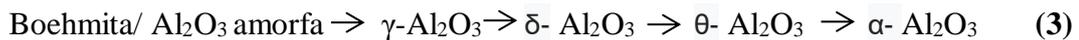
Los soportes de las especies catalíticamente activas deben poseer las siguientes cualidades [30].

- 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

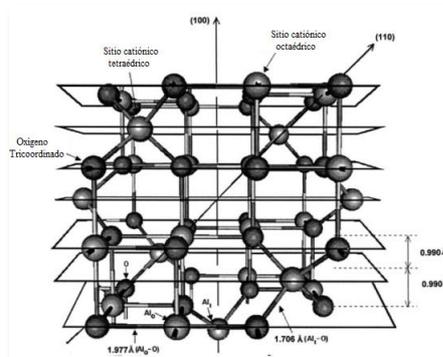
- Ser medioambientalmente adecuados
- Ser inerte a la reacción a realizar y barato

### 3.12. Alúmina

Las principales características de la microestructura de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  son usualmente reportados para el óxido obtenido por la deshidratación térmica (calcinación) de hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio. La secuencia de transformación durante este proceso se ha estudiado durante muchos años, y también proporciona otras fases metaestables de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  dependiendo de la temperatura de calcinación (Ecuación 3), además el  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  aparece a temperaturas entre 350 y 1000 °C cuando se forma a partir de precursores cristalinos o amorfos, y es estable a temperaturas tan altas como 1200 °C cuando este último se usa como material de partida [31].



La estructura de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se considera tradicionalmente como un tipo de espinela de defecto cúbico, cuya celda unidad experimental se ilustra en la figura 15. La naturaleza defectuosa se deriva de la presencia de cationes aluminio trivalente en la estructura de la espinela, es decir, los átomos de magnesio en la espinela ideal de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  se reemplazan por átomos de aluminio. La red de oxígeno se construye mediante un apilamiento cúbico compacto de capas de oxígeno, con átomos de Al ocupando los sitios octaédricos y tetraédricos, para satisfacer la estequiometría de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , algunas de las posiciones de la red permanecen vacías (vacantes), aunque su ubicación precisa sigue siendo controvertida [31].



**Figura 15.** Celda unitaria tipo espinela de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Adaptado de Ionescu *et al* [32].

La  $\gamma$ -alúmina convencional se prepara típicamente por deshidratación térmica de partículas gruesas de boehmita bien definidas a una temperatura superior a 400-450 °C. El óxido obtenido generalmente tiene un área superficial específica y un volumen de poro por debajo de 250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y 0,50 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente [31].

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Síntesis de los catalizadores y reacción de hidrogenación de palmitato

Se sintetizaron catalizadores metálicos de rutenio y níquel soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich) por el método de precipitación-adsorción (PA) y por el de impregnación húmeda (IH). En el primer caso de síntesis (PA) se ajustó el pH de la solución precursora (mediante el calculo del ZPO) y se activó los precursores soportados en flujo de H<sub>2</sub> para obtener el componente metálico. Los precursores metálicos y otros reactivos son detallados en la tabla 11. La carga metálica en porcentaje de masa de los catalizadores respecto al soporte fueron: 4% Ru/soporte, 2% Ru/soporte y 1% Ni/soporte. Los catalizadores monometálicos de rutenio y níquel fueron preparados con 4% de carga metálica nominal, mientras algunos de los bimetálicos con 4% de rutenio fijo y variando la relación metálica molar (Ru/Ni = 0.5; 2) y otros con 2% de rutenio y relación metálica molar (Ru/Ni = 0.5). Finalmente se prepararon catalizadores con 1% fijo de níquel y relación metálica molar (Ru/Ni = 0.5 ; 1) como muestra la tabla 12. La masa total del catalizador empleado fue de 1 g. La masa del soporte se calculó por la diferencia de la masa total del catalizador y la masa de la carga metálica.

**Tabla 11.** Reactivos empleados para la síntesis de catalizadores

Reactivo	Descripción	Pureza
Agua ultrapura	MiliQ®	-
Cloruro de rutenio (III) hidratado	RuCl <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O, Aldrich®	99.9%
Nitrato de níquel (II) hexahidratado	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, Aldrich®	99.9%
Hidróxido de Sodio	NaOH , Fermont®	≥ 97%
Gama alúmina	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Aldrich® (> 40 m <sup>2</sup> /g)	99.9%

**Tabla 12.** Relaciones metálicas molares de los catalizadores. de los catalizadores Ru/Ni soportados considerados en la preparación de los catalizadores.

Relación metálica molar (Ru/Ni)	Masa de RuCl <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O (g)	Masa de Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (g)
2	0.0963	0.0495
0.5	0.0963	0.1982
0.5	0.0241	0.0496
1	0.0482	0.0496
0.5	0.0963	0.1982

La ecuación 4 fue empleada para calcular la cantidad de sal precursora a utilizar:

$$W_{\text{sal}} = [ W_{\text{catalizador}} * (Q / 100) * PM_{\text{sal}} / W_{\text{metal}} ] \quad (4)$$

Donde:

$W_{\text{sal}}$  = Masa de sal metálica ,  $W_{\text{catalizador}}$  = Masa de catalizador ,  $Q$  = Carga metálica (%)\* ,

$W_{\text{metal}}$  = Masa atómica del metal,  $PM_{\text{sal}}$  = Masa molecular del precursor metálico.

(\*) Es la cantidad en masa de metal por cada gramo de soporte.

Los catalizadores evaluados en las reacciones de hidrogenación de palmitato de metilo fueron tanto monometálicos y mixtos de Ru-Ni soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como se muestra en la tabla 13. El estudio comparativo de los métodos de síntesis de precipitación-adsorción (PA) y de impregnación húmeda (IH) está basado fundamentalmente en la eliminación en gran medida de los iones cloruro del precursor de rutenio que ofrece el método PA en comparación con el IH. Existen estudios que relacionan la disminución de la actividad catalítica de reacciones de hidrogenación por el alto contenido de iones cloruro [33], por ello se busca evitar su presencia.

Los efectos que se han considerado en la preparación de catalizadores fueron los siguientes:

- El método de preparación: precipitación-adsorción e impregnación húmeda.
- La carga metálica: 1%, 2% y 4%.
- La relación metálica molar Ru/Ni del catalizador: 2, 1 y 0.5.

- El efecto de la calcinación a 400°C previo a la reducción del catalizador (activación), realizado con algunos catalizadores preparados por impregnación húmeda.

**Tabla 13.** Notación de los catalizadores Ru-Ni.

Metal	Método de síntesis	Notación	Tratamiento
Ru-Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Precipitación – adsorción (PA)	Ru/Al	Secado y reducido con H <sub>2</sub>
		Ni/Al	Secado y reducido con H <sub>2</sub>
		4% Ru <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /Al	Secado y reducido con H <sub>2</sub>
		4% Ru <sub>1</sub> Ni <sub>2</sub> /Al	Secado y reducido con H <sub>2</sub>
		1% Ru <sub>1</sub> Ni <sub>2</sub> /Al	Secado y reducido con H <sub>2</sub>
		1% Ru <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> /Al	Secado y reducido con H <sub>2</sub>
	Impregnación Húmeda (IH)	Ru/Al_CI	Secado, calcinado y reducido con H <sub>2</sub>
		4% Ru <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /Al_CI	Secado, calcinado y reducido con H <sub>2</sub>
		2% Ru <sub>1</sub> Ni <sub>2</sub> /Al_I	Secado y reducido con H <sub>2</sub>
		2% Ru <sub>1</sub> Ni <sub>2</sub> /Al_CI	Secado, calcinado y reducido con H <sub>2</sub>

#### 4.1.1. Procedimiento experimental de síntesis por el método de precipitación-adsorción (PA)

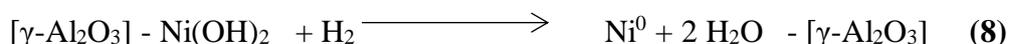
La síntesis fue realizada en base al método de Suppino [34] con algunas modificaciones. El cual consistió preliminarmente en la preparación de 25 ml de soluciones precursoras tanto para rutenio como níquel respectivamente, con las cantidades en masa requeridas para cada carga metálica. Las soluciones precursoras fueron introducidas en buretas independientes para posterior goteo en simultáneo, por otro lado el soporte catalítico fue vertido en un beaker junto con 60 ml de agua ultrapura a 80°C y en agitación magnética. Las soluciones en las buretas fueron puestas en contacto mediante goteo lento simultáneo con el soporte agitado. El pH del medio fue ajustado a 8 (de acuerdo al ZP0) con una solución de NaOH (1M) que fue agregado en gotas, alcanzando el pH deseado se mantuvo el pH=8, mediante agitación y temperatura por 15 minutos de reacción como se observa en la figura 16. El pH de trabajo fue suficiente para producir precipitados en la etapa de filtración, no se obtuvo coloración verde y/o marrón en la solución filtrada característica de las sales de nitrato de

níquel (II) hexahidratado y cloruro de rutenio (III) hidratado, respectivamente. Concluido el tiempo de reacción, inmediatamente se filtró en caliente (80°C) y se lavó el sólido varias veces con agua ultrapura hasta eliminación de Cl<sup>-</sup> (verificado con AgNO<sub>3</sub>). Las muestras fueron secadas a 85°C por 15 h y reducidas con un flujo de H<sub>2</sub> (50 ml/min) por 3 horas a 300 y 500°C (10°C/min) para los catalizadores monometálicos de rutenio y níquel respectivamente. Los catalizadores bimetálicos fueron reducidos a 300°C. Por último los catalizadores reducidos con gas H<sub>2</sub> fueron almacenados en frascos de vidrio en atmósfera de helio para evitar la oxidación por parte del aire.

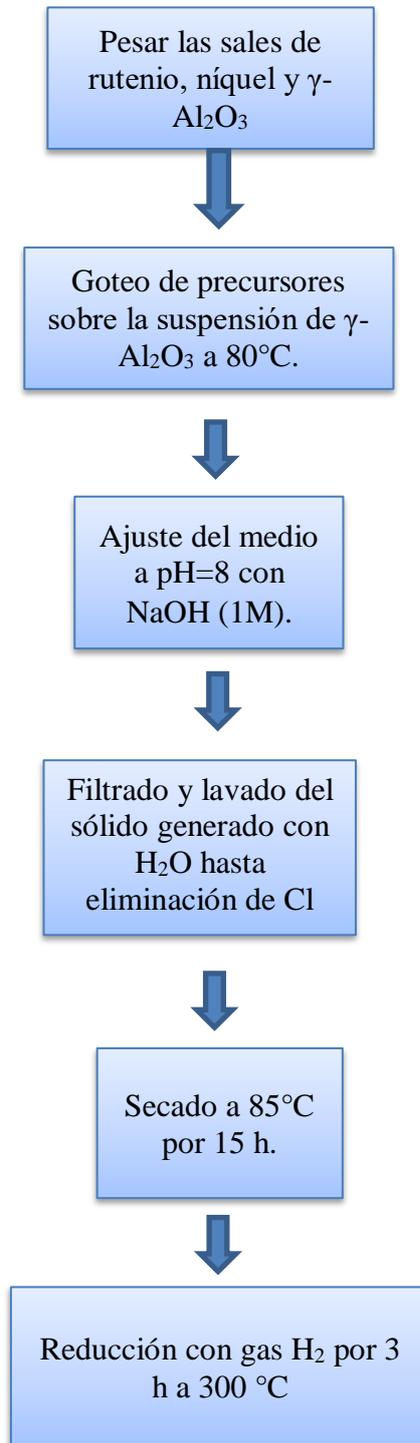


**Figura 16.** . Precipitación de precursores y adsorción con el soporte.

Las posibles reacciones en el proceso de síntesis por precipitación-adsorción de los catalizadores son mostrados en las ecuaciones 5 y 6. Los precipitados generados bajo la forma de hidróxidos en el medio acuoso son adsorbidos en la superficie del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Posteriormente son secados y sometidos a reducción con gas H<sub>2</sub> como muestran las ecuaciones 7 y 8, para realizar la reacción de hidrogenación de palmitato de metilo.



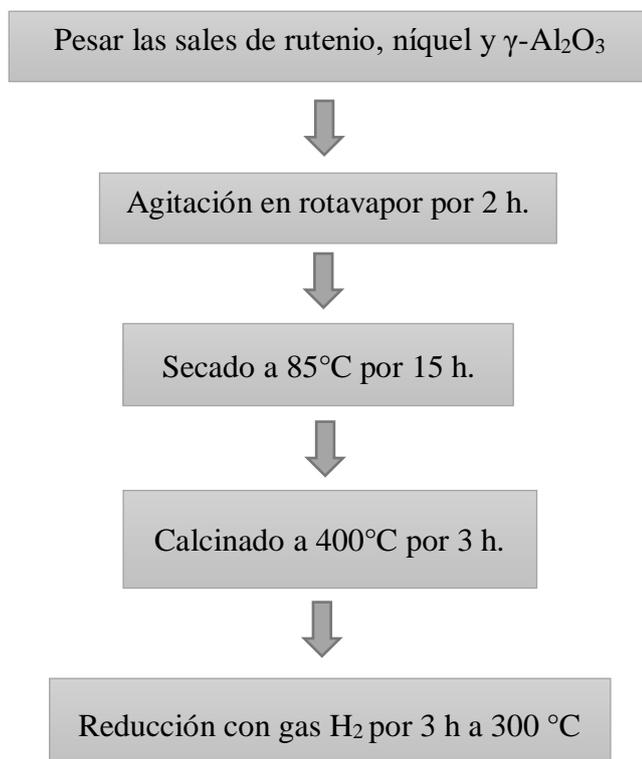
El procedimiento de preparación del catalizador es esquematizado en la figura 17.



**Figura 17.** Esquema de preparación de los catalizadores Ru-Ni soportados sobre  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  por precipitación-adsorción [34].

#### 4.1.2. Procedimiento experimental de síntesis por el método de impregnación húmeda (IH)

La preparación de los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método impregnación húmeda fue realizado por el método de Deshpande *et al* [10] con algunas modificaciones . Las soluciones de los precursores catalíticos con las concentraciones definidas fueron introducidos en un balón de 250 mL conteniendo el soporte catalítico, la suspensión obtenida se colocó en un rotavapor y fue agitada vigorosamente a temperatura ambiente por 2h, luego el agua fue extraída por evaporación hasta tener una pasta en el balón. Las muestras fueron secadas a 85°C por 15 h, y luego calcinadas a 400°C por 3h a (10°C/min) para eliminar compuestos volátiles. Finalmente las muestras fueron reducidas con gas H<sub>2</sub> a 300 °C por 3h usando una rampa de calentamiento de 10°C/min y luego fueron transferidas a un vial de vidrio sellado bajo atmósfera de helio, hasta el momento de reacción con el palmitato de metilo. El procedimiento de preparación por IH se esquematiza en la figura 18 y el reactor utilizado para activación del catalizador se muestra en la figura 19.



**Figura 18.** Esquema de la preparación de los catalizadores Ru-Ni soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por IH [10].



**Figura 19.** Detalle del reactor lecho fijo de vidrio usado para la activación de los catalizadores.

#### **4.1.3. Sistema de reacción de hidrogenación de palmitato de metilo**

Los catalizadores fueron sometidos a reacción en medio líquido dentro del reactor Batch de acero inoxidable con agitación magnética a 800 rpm, ubicado en la Facultad de Ingeniería Química y Textil de la Universidad Nacional de Ingeniería como se observa en la figura 20. Las condiciones de reacción de temperatura y presión se resumen en la tabla 14 y fueron monitoreados por un controlador de temperatura marca Autonics serie TZN4S y un manómetro marca Stiko serie EN 837-11, respectivamente.

Los experimentos catalíticos se realizaron introduciendo el catalizador junto con el palmitato de metilo en estado líquido y otros reactivos mostrados en la tabla 15 con excepción del alcohol cetílico que fue empleado como estándar de lectura en la parte cromatográfica. El dodecano fue empleado como solvente. Posteriormente se realizó 2 purgas con  $N_2$  para eliminar el oxígeno del sistema de reacción, para ello se abrió la válvula del gas  $N_2$ , presurizando el reactor y dejando escapar el gas después de unos segundos con la apertura de la válvula de venteo. Luego se cargó el reactor con el mismo gas y se aumentó la temperatura hasta  $260^\circ C$ . Alcanzada la temperatura deseada y presión con  $N_2$ , se realizó el cambio de gas del medio con  $H_2$  a una presión de 800 PSI y este instante se consideró el inicio de reacción. El tiempo de reacción fue de aproximadamente 15 h y durante el transcurso del mismo se realizó la toma de muestras desde la válvula de muestreo cada media hora en promedio, como se esquematiza en la figura 21. Las muestras extraídas son centrifugadas para posterior lectura cromatográfica por inyección manual.

**Tabla 14.** Condiciones de reacción de hidrogenación del palmitato de metilo.

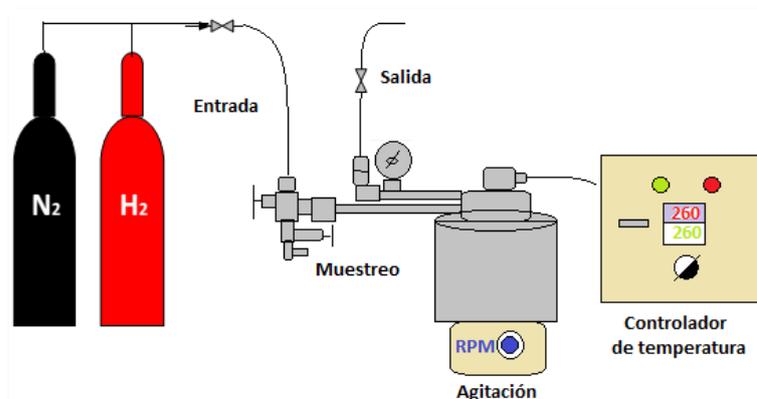
Volumen de palmitato de metilo	6 ml
Volumen de n-dodecano	80 ml
Masa del catalizador	200 mg
Presión de H <sub>2</sub>	800 PSI (54 atm)
Temperatura de reacción	260°C

**Tabla 15.** Reactivos empleados en la reacción de hidrogenación de palmitato de metilo.

Reactivo	Descripción	Pureza
Palmitato de metilo	(C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> ), Sigma-Aldrich ®	≥ 97%
n-dodecano	(C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> ), Merck®	≥ 99.0 %
Alcohol cetílico	Sigma-Aldrich ®	≥ 99.5%
Gas hidrógeno (H <sub>2</sub> )	Airgas ®.	99.99 %
Gas Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	Airgas ®.	99.8 %



**Figura 20.** Detalle del reactor Batch para hidrogenación de palmitato de metilo.



**Figura 21.** Esquema del equipo experimental del reactor Batch usado en la activación del catalizador y reacción de hidrogenación.

#### 4.1.4. Análisis de los productos de reacción

El seguimiento de los productos de reacción fue realizado mediante la inyección manual de la muestra (5µl) en un cromatógrafo de gases GC-VARIAN-450 equipado con un detector de ionización de flama (FID) que es mostrado en la figura 22 y una columna capilar Superlcowax 1 compuesto de silica (30m x 0.32 mm x 0.25 µm). Las condiciones del análisis cromatográfico de las muestras fueron indicadas en el software CompassCDS y los tiempos de retención de los analitos se detallan en el **anexo A.5**. Las determinaciones de conversión y selectividad fueron halladas en base al área integrada del cromatograma. La cuantificación de palmitato de metilo, pentadecano y alcohol cetílico fueron realizados a través de un estándar comercial.



**Figura 22.** Equipo cromatógrafo de gases usado para el análisis de los productos de reacción.

#### 4.1.5. Conversión , selectividad y rendimiento de la reacción

La conversión de palmitato de metilo se calculó por la ecuación 9 :

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{(A_{C_{17}H_{34}O_2 \text{ Inicial}} - A_{C_{17}H_{34}O_2 (t)})}{A_{C_{17}H_{34}O_2 \text{ Inicial}}} \times 100 \% \quad (9)$$

Donde:  $A_{C_{17}H_{34}O_2 \text{ Inicial}}$ : es el área de la señal de palmitato de metilo al inicio de la reacción ( $t=0$ ) y  $A_{C_{17}H_{34}O_2 (t)}$  al tiempo “t”. La selectividad fue calculada como muestra la ecuación 10.

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{A_{C_{16}H_{34}O_{(t)}}}{A_{C_{17}H_{34}O_2 \text{ Inicial}} - A_{C_{17}H_{34}O_2 (t)}} \times 100 \% \quad (10)$$

Donde:  $A_{C_{16}H_{34}O_{(t)}}$  es el área de alcohol cetílico en un tiempo “t”.  $A_{C_{17}H_{34}O_2 \text{ Inicial}}$  y  $A_{C_{17}H_{34}O_2 (t)}$  es el área de palmitato de metilo al inicio y tiempo “t” respectivamente.

El rendimiento a alcohol cetílico se calculó con la ecuación 11:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{Conversión (\%)} \times \text{Selectividad (\%)}}{100} \quad (11)$$

#### 4.1.6. Caracterizaciones de los catalizadores

##### 4.1.6.1. Determinación del punto de carga cero del soporte (ZP0)

**Información teórica.** El punto de carga cero, es un concepto asociado con el fenómeno de adsorción superficial y es un estado donde la densidad de carga eléctrica en la superficie es cero [35]. Básicamente hay una interacción entre la superficie del soporte y la especie activa. Así los oxígenos en la estructura del soporte en medio ácido se protonarán y en medio básico se cargará negativamente. Por tanto de acuerdo a la carga superficial habrá una mayor adsorción de partículas catiónicas o aniónicas que serán responsables de la actividad catalítica [36].

**Secuencia experimental.** Se utilizó un potenciómetro (Inolab, modelo pH7310). Previamente se prepararon soluciones (50 ml) ajustadas a pH 5, 6, 7, 8 y 9 con HCl (0.1M) o NaOH (0.1 M) según sea el caso. Posteriormente a cada beaker con solución, se le agregó 50 mg de soporte y se sometió a agitación magnética por 24 horas. Finalmente se filtró las soluciones y se midió el pH final de la solución filtrada, realizando una gráfica de  $\Delta\text{pH}$  vs pH inicial cuya intersección con el pH inicial fue el pH de carga cero. Los

experimentos fueron realizados por triplicado y se determinó el error absoluto de las mediciones.

#### 4.1.6.2. Sorción de N<sub>2</sub> (Método BET)

**Información teórica.** El análisis de la morfología de la isoterma (ramas de adsorción-desorción) da información acerca de la textura porosa, mientras que la superficie específica se determina por el método conocido como BET, método de Brunauer, Emmett y Teller. Este método consiste en calcular el volumen de la monocapa (V<sub>m</sub>) de adsorbato (nitrógeno en este caso) [37]. Conocido este valor, la superficie específica (BET) se puede calcular según la ecuación 12.

$$S_{BET} = \left( \frac{V_m}{M \cdot g} \right) \cdot N_A \cdot \delta \quad (12)$$

Donde V<sub>m</sub> es el volumen de la monocapa, M es el volumen molar, g es la masa de la muestra de adsorbente empleado, N<sub>A</sub> es el número de Avogadro (6.022·10<sup>23</sup> átomos mol<sup>-1</sup>) y δ es el área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa. Para el caso del nitrógeno líquido, el valor de δ es de 0.162 nm<sup>2</sup> por molécula según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [37]. El volumen de la monocapa, V<sub>m</sub> (**ecuación 13**), se obtiene a partir del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P/P_0}{V_{ads}(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P/P_0}{V_m C} \quad (13)$$

Donde P es la presión parcial del gas N<sub>2</sub> que se adsorbe, P<sub>0</sub> es su presión de vapor saturado, C es una constante que depende del calor de condensación y adsorción del adsorbato y V<sub>ads</sub> es el volumen de gas adsorbido a la presión P. Teniendo en cuenta sólo la zona en que se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de P/V<sub>ads</sub> (P-P<sub>0</sub>) frente a P/P<sub>0</sub> es una línea recta cuya pendiente y ordenada en el origen permite calcular C y V<sub>m</sub> respectivamente [37].

**Secuencia experimental.** Las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  se realizaron en un equipo Gemini VII 2390 de Micromeritics mostrado en la figura 23 a  $-196^\circ C$  en nitrógeno líquido (Praxair Perú SRL), previamente se desgasificó 50 mg de muestra en He (Linde 99%) a  $150^\circ C$  por 2 h en un sistema desgasificador FlowPrep 060 de Micromeritics mostrado en la figura 24. El área superficial específica y el volumen de poro se midieron utilizando el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET), así mismo el tamaño de poro promedio se calculó utilizando el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) utilizando los datos de la isoterma de desorción.



*Figura 23.* Equipo GEMINI VII 2390 de Micromeritics usado para la fisisorción de  $N_2$ .



*Figura 24.* Equipo Micromeritics usado para la desgasificación en ambiente inerte.

#### 4.1.6.3. Reducción a temperatura programada con $H_2$ (TPR- $H_2$ )

**Información teórica.** Esta técnica permite determinar el número de especies reducibles presentes en un sólido y revela la temperatura a la cual ocurre la reducción

[38], además permite determinar el número y tipo de especies reducibles presentes en el bulk de la muestra.

**Secuencia experimental.** Los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>) fueron medidos en un equipo ChemiSoft TPx de Micromeritics de la figura 25, equipado con un detector TCD, para ello previamente se desgasificó 50 mg de muestra en un flujo de helio (25 mL. min<sup>-1</sup>) a 250°C por 1 h. El análisis fue conducido con un flujo de 10% H<sub>2</sub> - 90% N<sub>2</sub> (Airgas Inc. 10.02% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). Los perfiles de reducción fueron registrados por calentamiento desde 25 a 800 °C a razón de 10°C/min. El consumo de H<sub>2</sub> se registró en un detector de conductividad térmica (TCD). El vapor de agua producido durante la reacción de reducción fue condensado en una trampa fría (con hielo).



*Figura 25.* Equipo ChemiSoft TPx de Micromeritics de reducción a temperatura programada (TPR).

### Curva de calibración de la TCD para TPR-H<sub>2</sub>

En la figura 26 se observa la curva de calibración de la concentración de H<sub>2</sub> en la que se utilizó como material de referencia óxido de plata Ag<sub>2</sub>O. Según la ecuación 14, se tiene que para un gramo de óxido de plata se consumen 97 mL/g de H<sub>2</sub> [69]. El cálculo respectivo es el siguiente:

$$PV = nRT \quad (14)$$

$$V_{H_2} = 1 \text{ mol} \times \frac{0.0820256 \text{ atm L}}{1 \text{ atm mol K}} \times 273.15 \text{ K}$$

$$V_{H_2} = 22414 \frac{\text{mL}}{\text{mol}} H_2 \text{ a condiciones normales}$$

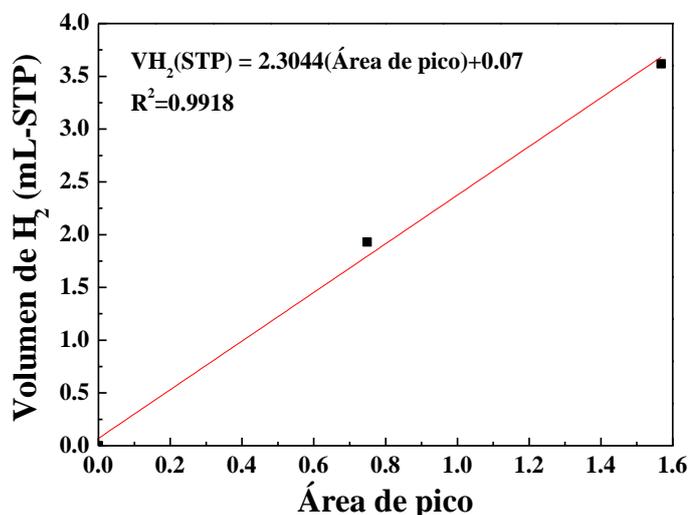
$$V_{\text{Ag,H}_2} = 0.00432 \text{ mol} \times 22414 \frac{\text{mL}}{\text{mol}} \text{H}_2$$

$$V_{\text{Ag,H}_2} = 97 \text{ mL H}_2$$

El consumo de hidrógeno del material de referencia de óxido de plata fue de  $93.5 \pm 3$  mL/g. La diferencia en el consumo de hidrógeno entre el material de referencia y el valor teórico obtenido de la ecuación 14 se debe a las impurezas del material [69]. En la tabla 16 se muestra los datos obtenidos de la curva de calibración del TPR-H<sub>2</sub>.

**Tabla 16.** Resultados para la calibración del TPR-H<sub>2</sub>. Adaptado de Hurtado [69].

Muestra	Masa (g)	Área de pico	VH <sub>2</sub> (mL-STP)
Ag <sub>2</sub> O (1)	0.0205	0.749177	1.930
Ag <sub>2</sub> O (2)	0.0385	1.567860	3.619



**Figura 26.** Curva de calibración del TPR-H<sub>2</sub>. Adaptado de Hurtado [69].

#### 4.1.6.4. Difracción de rayos X (XRD)

**Información teórica.** La difracción de rayos X es una técnica común para el estudio de las estructuras cristalinas y el espaciamiento atómico. La difracción de rayos X se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. La

interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva (y un rayo difractado) cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg (**ecuación 15**) :

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (15)$$

Donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es el espaciado interplanar que genera la difracción y  $\theta$  es el ángulo de difracción.

La ley de Bragg es una interpretación geométrica del fenómeno de difracción de los átomos dispuestos en una red, en un material donde los átomos se disponen periódicamente en el espacio, característicos de las estructuras cristalinas. Los fenómenos de difracción de rayos X se producen en las direcciones de dispersión que satisfacen la Ley de Bragg. Esta ley es una consecuencia de la periodicidad de la red y no está asociada con cada átomo en particular, o diferentes números atómicos. El haz difractado se expresa generalmente a través de picos que sobresalen del fondo (o línea base), registrados en un espectro de intensidad por segundo (c.p.s.) frente al ángulo  $2\theta$ , que constituye el patrón de difracción del difractograma. Las intensidades obtenidas en ángulos de  $2\theta$ , representados por los patrones XRD, corresponden a la difracción del haz incidente para un conjunto de planos de cristal, que tienen la misma distancia interplanar, cada uno con índices Müller  $hkl$  (reflexiones  $hkl$ ). La intensidad relativa de los picos está relacionada con el tipo de átomo en la red y su número de ocupación del átomo en la celda unidad [39]. El tamaño de cristalita se calcula a través de la ecuación de Scherrer (**ecuación 16**) a partir del valor de la anchura a media altura (FWHM, Full Width at Half Maximum) del pico de mayor intensidad en la muestra:

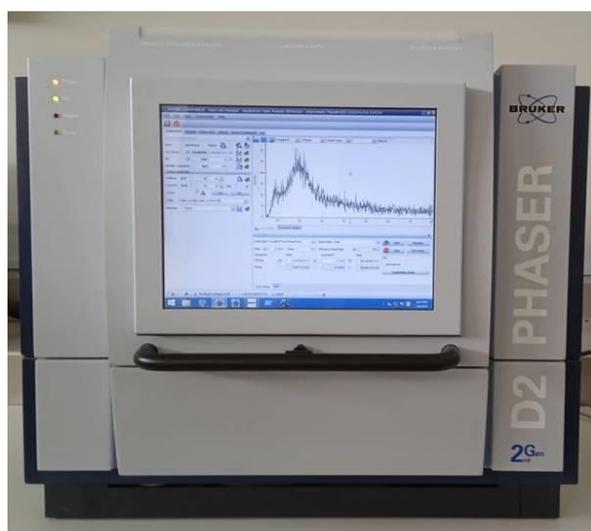
$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (16)$$

Donde  $D$  representa el tamaño del cristal,  $K$  es un factor de forma adimensional que tiene un valor de 0,9 para partículas esféricas,  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente de rayos X,  $\beta$  es el valor de FWHM (de su acrónimo en inglés, full-width at half-maximum) en radianes que se calcula con la ecuación 17 y  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de Rayos X en radianes [40].

$$\beta = \text{FWHM (M)} - \text{FWHM (I)} \quad (17)$$

Donde  $\beta$  es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra, FWHM(M) es el ancho a la altura media del pico de difracción medido en el difractómetro. FWHM(I) es la contribución del ancho a la altura media originado por el instrumento y se calcula mediante la función instrumental del equipo de rayos-X [67].

**Secuencia experimental.** Las estructuras cristalinas se identificaron a partir de patrones de difracción de rayos X en polvo de los precursores y de los catalizadores. Se utilizó un difractómetro de rayos X Bruker D2 PHASER como muestra la figura 27, equipado con una fuente de radiación  $K\alpha$  de Cu ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) con un potencial de 30 kV y una intensidad de 10 mA. Los datos generados fueron colectados bajo un rango de escaneo que comprende desde  $10$  a  $90^\circ$  con un tamaño de paso  $2\theta$  de  $0.025^\circ/s$  y fueron procesados con el software HighScore Plus.v.3.0



*Figura 27.* Difractómetro de Rayos X Bruker D2 PHASER.

#### 4.1.6.5. Desorción a temperatura programada con $\text{NH}_3$ (TPD- $\text{NH}_3$ )

**Información teórica.** TPD de amoníaco es un método ampliamente utilizado para la caracterización de densidades de sitios ácidos en sólidos debido a la simplicidad de la técnica. Su pequeño tamaño molecular permite que el amoníaco penetre en todos los poros del sólido donde las moléculas más grandes que se encuentran comúnmente en las

reacciones de craqueo y hidro craqueo sólo tienen acceso a microporos grandes y mesoporos. Además, el amoníaco es una molécula muy básica que es capaz de titular sitios ácidos débiles que pueden no contribuir a la actividad de los catalizadores.. La concentración total de los sitios ácidos y la fuerza relativas de las mismas se determinó mediante la desorción de  $\text{NH}_3$  [41].

**Secuencia experimental.** Los experimentos de desorción a temperatura programada con amoníaco (TPD- $\text{NH}_3$ ) fueron realizados en un equipo ChemiSoft TPx de Micromeritics equipado con un detector TCD. La muestra utilizada para el análisis (100 mg) fue ubicada en un reactor de tubo de cuarzo, y previamente la muestra fue desgasificada en un flujo de He ( $50 \text{ mL. min}^{-1}$ ) a  $100^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Para obtener el catalizador metálico se sometió a un flujo de  $\text{H}_2$  ( $50 \text{ mL. min}^{-1}$ ) a  $300^\circ\text{C}$  a una rampa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  por 3 h. Posteriormente la muestra fue llevada a  $100^\circ\text{C}$  en flujo de helio, seguidamente fue sometida a un flujo de  $\text{NH}_3$  ( $50 \text{ mL. min}^{-1}$ ) a  $100^\circ\text{C}$  por 30 minutos, cumplido el tiempo para eliminar las moléculas de  $\text{NH}_3$  (g) que no fueron adsorbidas se sometió a un flujo de helio por 30 minutos. Finalmente se realizó el proceso de desorción programando el horno desde  $50$  a  $550^\circ\text{C}$  a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  bajo flujo de He. La cantidad desorbida de  $\text{NH}_3$  es registrada por el detector (TCD) del equipo.

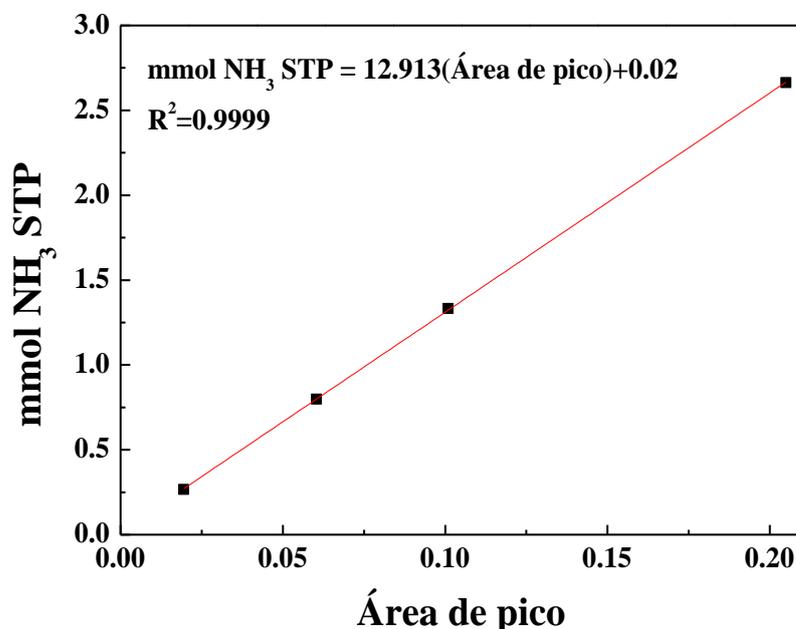
#### **Curva de calibración de la TCD para TPD- $\text{NH}_3$**

Para la calibración de la TCD no se utilizó un material de referencia. Sin embargo, se realizó mediante diferentes pulsos de  $\text{NH}_3$ . Es decir, se usó una jeringa calibrada de 1mL de volumen. Se tomaron diferentes volúmenes de 0.1, 0.3, 0.5 y 1 mL de 5.008% $\text{NH}_3/\text{He}$ . En la tabla 17 se tienen los resultados obtenidos para la calibración del  $\text{NH}_3$  [69].

**Tabla 17.** Resultados de la calibración del TPD- $\text{NH}_3$ . Adaptado de Hurtado [69].

V $\text{NH}_3$ (mL)	V-STP (mL)	Área de pico	mmol- $\text{NH}_3$ STP
0.1	0.090	0.0194463	0.266
0.3	0.271	0.0603919	0.799
0.5	0.452	0.1009140	1.332
1.0	0.904	0.2049970	2.663

La curva de calibración correspondiente a la cantidad de moles a condiciones normales de amoniaco se presenta en la figura 28. El área del pico o área de la curva del catalizador se determinó con el programa ORIGIN de los perfiles TPD-NH<sub>3</sub> obtenidos.



*Figura 28.* Curva de calibración del TPD-NH<sub>3</sub>. Adaptado de Hurtado [69].

#### 4.1.6.6. Desorción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (TPD-H<sub>2</sub>)

**Información teórica.** Según Yakovina [42], la TPD-H<sub>2</sub> es una técnica de las pocas disponibles que pueden ayudar a comprender mejor las interacciones de clústeres de hidrógeno en el catalizador. Es sensible al estado de la superficie metálica y se ha vuelto indispensable como técnica en estudios de ciencias de la superficie con películas metálicas y cristales individuales.

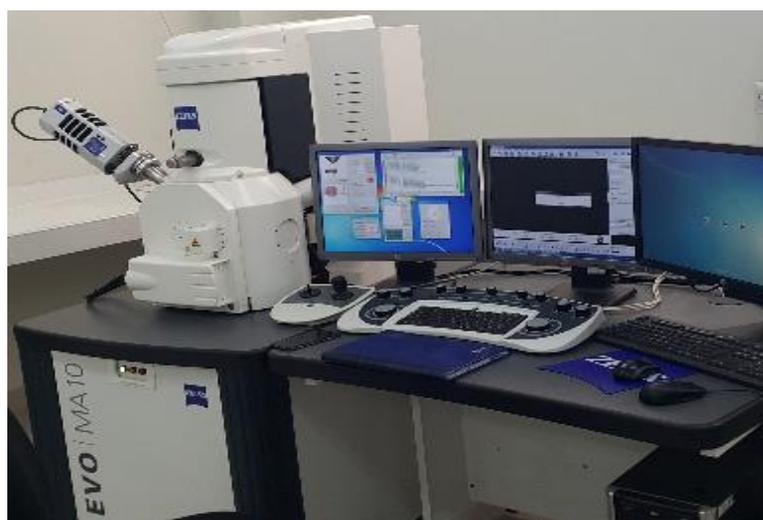
**Secuencia experimental.** Los experimentos de desorción a temperatura programada con hidrógeno (TPD-H<sub>2</sub>) fueron realizados en un equipo ChemiSoft TPx de Micromeritics. La muestra utilizada para el análisis (100 mg) fue ubicada en un reactor de cuarzo, y previamente la muestra fue desgasificada en un flujo de He (50 mL. min<sup>-1</sup>) a 100°C por 30 minutos. Para obtener el catalizador metálico se sometió a un flujo de H<sub>2</sub> (50 mL. min<sup>-1</sup>) a 300°C a una rampa de 10°C/min por 3 horas. Posteriormente la muestra fue llevada a 100°C en flujo de helio, seguidamente fue sometida a un flujo de H<sub>2</sub> (50 mL. min<sup>-1</sup>) a

100°C por 30 minutos, cumplido el tiempo para eliminar las moléculas de H<sub>2(g)</sub> que no fueron adsorbidas se sometió a un a flujo de helio por 1 hora. Finalmente se realizó el proceso de desorción desde 50 a 500°C a 10°C/min bajo flujo de He. La cantidad desorbida de H<sub>2</sub> es registrada por el detector (TCD) del equipo.

#### **4.1.6.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)**

**Información teórica.** Los electrones acelerados en un SEM transportan cantidades significativas de energía cinética, y esta energía se disipa como una variedad de señales producidas por las interacciones electrón-muestra cuando los electrones incidentes son desacelerados en la muestra sólida. Estas señales incluyen electrones secundarios (que producen imágenes SEM), electrones retrodispersados (BSE) y calor. Los electrones secundarios y electrones retrodispersados se usan comúnmente para obtener imágenes de muestras: los electrones secundarios son más valiosos para mostrar morfología y topografía en muestras y los electrones retrodispersados son más valiosos para ilustrar los contrastes en la composición en muestras multifase, es decir, para discriminación de fase rápida. A medida que los electrones excitados regresan a estados de energía más bajos, producen rayos X que tienen una longitud de onda fija (que está relacionada con la diferencia en los niveles de energía de los electrones en diferentes capas para un elemento dado). Por lo tanto, se producen rayos X característicos para cada elemento en un mineral que es "excitado" por el haz de electrones. El análisis SEM se considera "no destructivo"; es decir, los rayos X generados por las interacciones electrónicas no conducen a la pérdida de volumen de la muestra, por lo que es posible analizar los mismos materiales repetidamente [43].

**Secuencia experimental.** Las micrografías fueron tomadas en un microscopio electrónico Carl Zeiss modelo EVO MA10 mostrado en la figura 29 operado con un voltaje de aceleración de 30 kV y equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX). El equipo se encuentra en el Laboratorio de Películas Delgadas - Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.



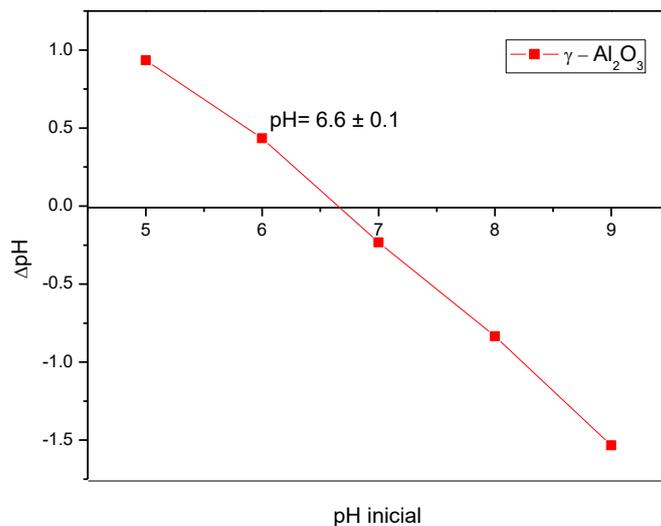
*Figura 29.* Equipo de microscopía electrónica de barrido con detector EDX.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1. Caracterización de los catalizadores

#### 5.1.1. Determinación del punto de carga cero del soporte (ZP0)

La determinación del punto de carga cero de la  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , permitió elegir el pH adecuado de la suspensión para así favorecer la atracción de los cationes  $\text{Ru}^{+3}$  y/o  $\text{Ni}^{+2}$  en la superficie del soporte. En la figura 30 se observa que el soporte tiene un valor de  $\text{ZP0} = 6.6 \pm 0.1$ . Este valor es cercano al determinado por Suppino *et al.* [44]. De la curva de ZP0 se puede inferir que ajustando el pH de la suspensión a  $\text{pH} = 8$ , se puede obtener una superficie negativa para el soporte, de modo que haya una mayor atracción entre los cationes (componentes activos en la reacción de hidrogenación) y el soporte catalítico.

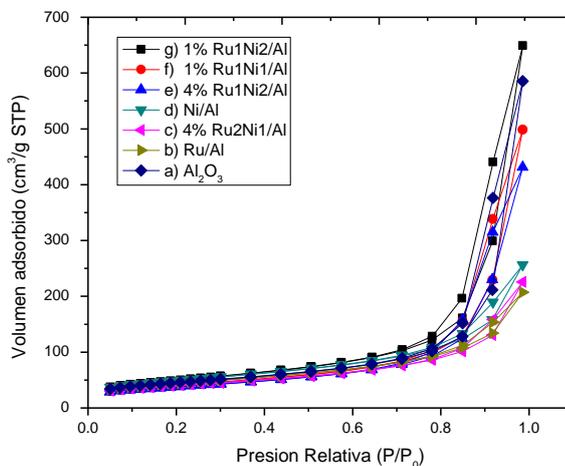


**Figura 30.** Perfil de pH del punto de carga cero (ZPO) de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 5.1.2. Isotermas de sorción de $\text{N}_2$ (BET)

Las isotermas de sorción de  $\text{N}_2$  de la figura 31, mostraron información sobre el área superficial específica y dimensión del poro. Los catalizadores 4%Ru1Ni2/Al, 1%Ru1Ni2/Al, 1%Ru1Ni1/Al así como la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mostraron isotermas de tipo IV de acuerdo a la clasificación IUPAC, característico de materiales con micro y mesoporosidad. Los catalizadores 4%Ru2Ni1/Al, Ni/Al y Ru/Al, mostraron también isotermas de tipo IV, característico de materiales mesoporosos. La tabla 18 muestra los valores asociados al área superficial de los catalizadores monometálicos Ru/Al y Ni/Al con valores de 155 y 174  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente. El primero del mismo orden que el soporte y el segundo un poco por encima debido a la formación de hidróxidos metálicos, consecuencia de la utilización de NaOH en la síntesis [45] o probablemente a la deposición de partículas metálicas fuera de los poros, producto del método de precipitación-adsorción empleado. Además en la misma tabla 18, los catalizadores 1%Ru1Ni1/Al y 1%Ru1Ni2/Al, tienen una particularidad respecto al área mesoporosa, ya que cuando disminuye la relación molar (Ru/Ni) de 1 a 0.5 hay un incremento de la mesoporosidad de 138 a 165  $\text{m}^2/\text{g}$ . Este incremento está relacionado con un aumento de selectividad del alcohol cetílico pasando de 1.5% a 16%

(tabla 36). Es decir un mayor contenido de especies de níquel en el material estaría posiblemente generando una mayor área mesoporosa que podría ser un factor contribuyente a la formación de alcohol cetílico.



**Figura 31.** Isotermas de sorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores reducidos: a)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Ru/Al, c) 4%Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al, d) Ni/Al, e) 4%Ru<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>/Al, f) 1%Ru<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/Al y g) 1%Ru<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>/Al sintetizados por PA.

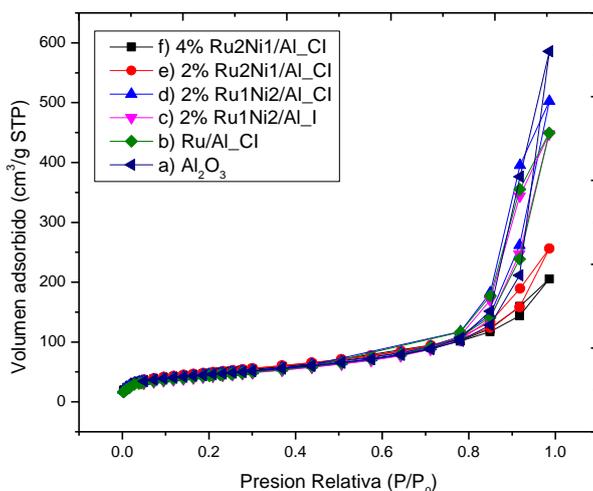
**Tabla 18.** Propiedades texturales de los catalizadores preparados por el método PA

Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>meso</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159	15	144	18.1	0.9
Ru/Al	155	14	141	10.2	0.3
4%Ru <sub>2</sub> Ni <sub>1</sub> /Al	142	15	127	11.6	0.4
4%Ru <sub>1</sub> Ni <sub>2</sub> /Al	134	10	124	15.2	0.6
Ni/Al	174	13	161	10.8	0.4
1%Ru <sub>1</sub> Ni <sub>1</sub> /Al	145	7	138	16.5	0.8
1%Ru <sub>1</sub> Ni <sub>2</sub> /Al	177	12	165	16.7	1.0

S<sub>BET</sub>: Área superficial específica , D<sub>p</sub>: diámetro de poro , V<sub>p</sub>: Volumen de poro

La isotermas de la figura 32, pertenecen a los catalizadores sintetizados por impregnación húmeda, donde se aprecia la presencia mayoritaria de isotermas tipo IV, con mayor mesoporosidad que se traduce en una relativa mayor área (Tabla 19), probablemente debido a que el material catalítico se deposita fuera de los poros del soporte. Al comparar

el área mesoporosa de los catalizadores 4%Ru2Ni1/Al (127 m<sup>2</sup>/g) y 4%Ru2Ni1/Al\_CI (157 m<sup>2</sup>/g) que fueron preparados por precipitación-adsorción e impregnación húmeda de la tabla 18 y 19 respectivamente, se puede apreciar que el incremento de la mesoporosidad una vez más conduce a un incremento de la selectividad al alcohol cetílico de 13 a 15% y por tanto del rendimiento de alcohol cetílico pasando de 3.4% a 8.5% (tabla 36). Este fenómeno se deba posiblemente a que una mayor mesoporosidad en el material, estaría generando una mayor facilidad para que las moléculas del alcohol que se forman se difundan del interior poro hacia el exterior del mismo.



**Figura 32.** Isotermas de sorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores reducidos: a)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Ru/Al\_CI, c) 2%Ru1Ni2/Al\_I, d) 2%Ru1Ni2/Al\_CI y e) 2% Ru2Ni1/Al\_CI f) 4%Ru2Ni1/Al\_CI sintetizados por IH.

**Tabla 19.** Propiedades texturales de los catalizadores preparados por el método IH.

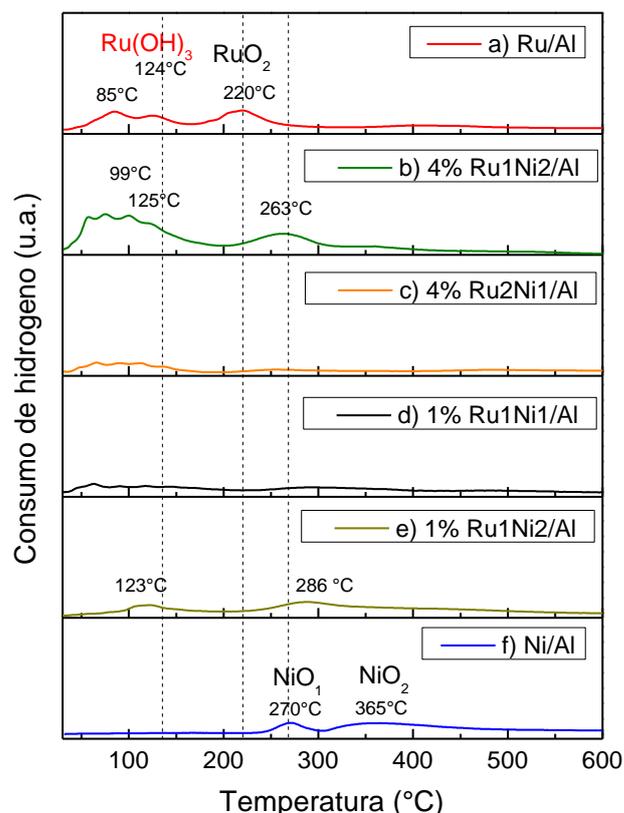
Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>meso</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159	15	144	18.1	0.9
Ru/Al_CI	154	4	150	12	0.7
4%Ru2Ni1/Al_CI	169	11	157	7.3	0.3
2% Ru2Ni1/Al_CI	175	9	166	13.5	0.7
2%Ru1Ni2/Al_I	152	2	150	14.7	0.7
2%Ru1Ni2/Al_CI	162	8	154	13	0.7

S<sub>BET</sub>: Área superficial específica , D<sub>p</sub>: diámetro de poro , V<sub>p</sub>: Volumen de poro

### 5.1.3. Reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>)

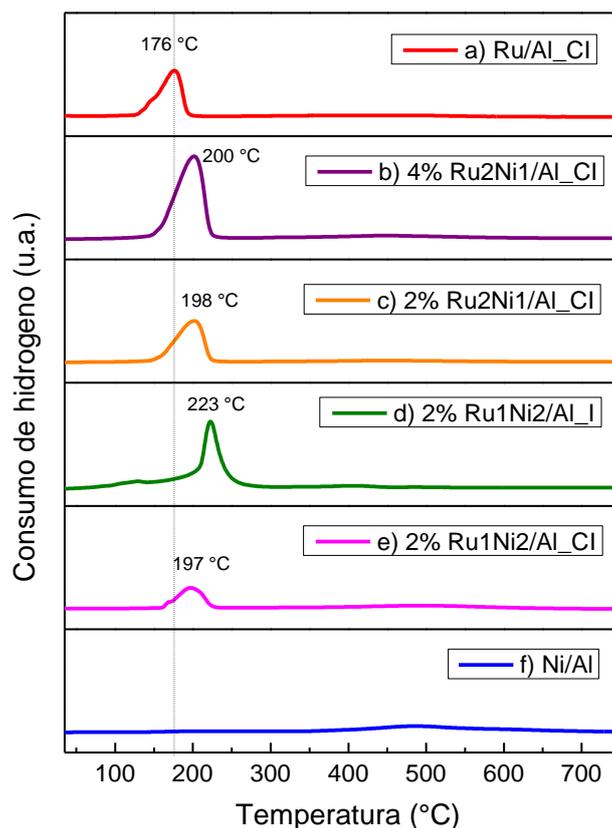
En la figura 33 se observa los perfiles de reducción de H<sub>2</sub> de los catalizadores preparados por precipitación-adsorción. En el perfil de la fig. 33f (Ni/Al) se visualizó dos bandas de reducción comprendidos entre 200 y 500°C, con máximos en 270°C y 365°C asociados probablemente a la reducción de especies de NiO con diferentes fuerzas de interacción con el soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [46]. El perfil de la figura 32a (Ru/Al) exhibió 3 bandas de reducción. Los dos primeros con máximos de consumo de H<sub>2</sub> en 86 y 125 °C son atribuidos posiblemente a la reducción de hidróxidos de rutenio Ru(OH)<sub>3</sub> interactuando en menor y mayor grado con el soporte respectivamente [47]; otra banda alrededor de 220°C asociado a la reducción de partículas superficiales de RuO<sub>2</sub> [33].

Por otro lado el perfil del catalizador 4%Ru2Ni1/Al (fig. 33c), evidenció una disminución del consumo de H<sub>2</sub> respecto a los monometálicos de Ru/Al y Ni/Al. Esta disminución podría estar atribuida a especies de rutenio que se encuentran en la región comprendida entre 50 y 300°C, que podrían estar interactuando con partículas de níquel y el soporte. Es posible también que las partículas de las especies de níquel (Ni<sup>0</sup> NiO) estarían recubriendo al rutenio, por tanto incidir en la menor absorción de H<sub>2</sub> ya que inhibe parcialmente la accesibilidad del H<sub>2</sub> al rutenio [59]. El perfil del catalizador 4%Ru1Ni2/Al (fig. 33b) cuyo consumo de H<sub>2</sub> se incrementa en la región comprendida entre 50 y 200 °C debido probablemente a un incremento de especies de níquel que se reducen a menores temperaturas respecto al Ni/Al, que podría deberse a que el rutenio metálico estaría facilitando la reducción de las especies metálicas de níquel debido a que las especies metálicas no nobles generalmente son reducidos a menores temperaturas en presencia de un metal noble debido a la fácil activación de las moléculas de H<sub>2</sub> [48]. Los perfiles de los catalizadores 1%Ru1Ni1/Al y 1%Ru1Ni2/Al mostraron poco consumo de H<sub>2</sub> debido a la poca carga metálica sobre el soporte.



**Figura 33.** Perfiles TPR de los catalizadores: a) Ru/Al, b) 4% Ru1Ni2/Al, c) 4% Ru2Ni1/Al, d) 1% Ru1Ni1/Al, e) 1% Ru1Ni2/Al y f) Ni/Al sintetizados por PA.

En la figura 34, respecto a los perfiles TPR se observa un mayor consumo de H<sub>2</sub> de los catalizadores sintetizados por IH respecto a PA, que podría atribuirse a que las partículas de los catalizadores preparados por PA con ajuste de pH no han permitido buen acceso del H<sub>2</sub>, disminuyendo el grado de reducibilidad. El perfil de la fig. 34a del catalizador monometálico Ru/Al\_CI exhibió un sólo pico de reducción a 176°C asociado a la reducción de RuO<sub>2</sub> [33], cuya temperatura de reducción es menor al del catalizador Ru/Al (220°C) de la figura 33a, lo que indicaría posiblemente una fácil reducción de las partículas de RuO<sub>2</sub> debido a una menor interacción con el soporte [64]. El catalizador Ni/Al\_CI de la figura 34e, no se alcanza a visualizar alguna banda asociada a la reducción de especies NiO como en el caso del catalizador Ni/Al (figura 33f), por tanto no es mostrado su consumo de H<sub>2</sub> en la tabla 20.



**Figura 34.** Perfiles TPR de los catalizadores: a) Ru/Al\_CI, b) 4%Ru2Ni1/Al\_CI, c) 2% Ru2Ni1/Al\_CI, d) 2%Ru1Ni2/Al\_I , e) 2%Ru1Ni2/Al\_CI y f) Ni/Al\_CI sintetizados por IH.

El perfil de la figura 34c del catalizador 2%Ru1Ni2/Al\_I preparado por IH, exhibe un pico bien definido en 223°C que podría atribuirse a la co-reducción simultánea y mayor interacción entre el Ru y el Ni [30]. En la tabla 20 se aprecia que el catalizador 2%Ru1Ni2/Al\_CI tiene un consumo de 8.8 ml/g frente al 11.9 ml/g para el 2%Ru1Ni2/Al\_I , es decir que al someter a calcinación hay una disminución del consumo de H<sub>2</sub> en un 26%. Esto posiblemente es debido a la disminución de los iones cloruro y/o nitrato presentes en los precursores, es decir una remoción incompleta de los mismos, luego de la calcinación a 400°C [33, 62] , que podrían estar sujetos a reducción con H<sub>2</sub>. Por otro lado, la tabla 20 muestra que el catalizador 4%Ru2Ni1/Al\_CI exhibe consumo de 23.8 ml/g en 200 °C frente al mismo sintetizado por PA de la figura 33c, con un consumo de 2.7 ml/g en 100°C, que indicaría una posible interacción metal-soporte en el catalizador preparado por precipitación-adsorción y, por tanto, la influencia del método de preparación en la reducción de las especies soportadas de rutenio y níquel ha sido sustancial. El catalizador 2% Ru2Ni1/Al\_CI mantiene el pico de reducción en 198°C (figura 34c) con un

menor consumo de H<sub>2</sub> respecto al de 4%Ru2Ni1/Al\_CI, esto sucede debido a una menor cantidad de especies reducibles en el catalizador, a consecuencias de una menor carga metálica.

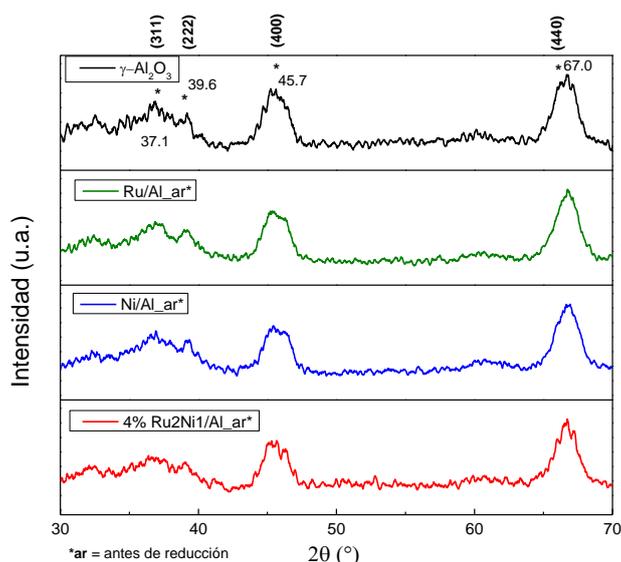
**Tabla 20.** Temperatura de los picos y consumo de H<sub>2</sub> a partir de los perfiles TPR de los catalizadores Ru/Ni soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizadores	Temperaturas de consumo de H <sub>2</sub> (°C)	Volumen consumido de H <sub>2</sub> experimental por masa de muestra (ml-STP*/g)
Ru/Al	85, 124 y 220	8.0
4%Ru2Ni1/Al	100	2.7
4%Ru1Ni2/Al	99, 125, 263	11.9
Ni/Al	270 y 365	7.6
1%Ru1Ni2/Al	123 y 286	5.4
1%Ru1Ni1/Al	-	4.1
2%Ru1Ni2/Al_I	223	11.9
2%Ru1Ni2/Al_CI	197	8.8
4%Ru2Ni1/Al_CI	200	23.8
2% Ru2Ni1/Al_CI	198	14.7
Ru/Al_CI	176	8.6

(\*) STP : Temperatura y presión estándar

#### 5.1.4. Difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas de los hidróxidos precipitados y soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados por PA antes de ser reducidos son mostrados en la figura 35, donde se puede apreciar que no hay picos de difracción asociados a especies de rutenio o níquel en forma de hidróxidos, debido posiblemente a que se encuentren bien dispersas, producto del método de precipitación-adsorción empleado[49]. Mientras tanto en los difractogramas sólo se visualiza la presencia de picos de difracción de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleado como soporte, localizados en  $2\theta = 37.1^\circ, 39.6^\circ, 45.7^\circ, 67.0^\circ$ , adscritos a los planos (311), (222), (400), (440) respectivamente en concordancia con la carta cristalográfica (JCPDS N° 10-0425).

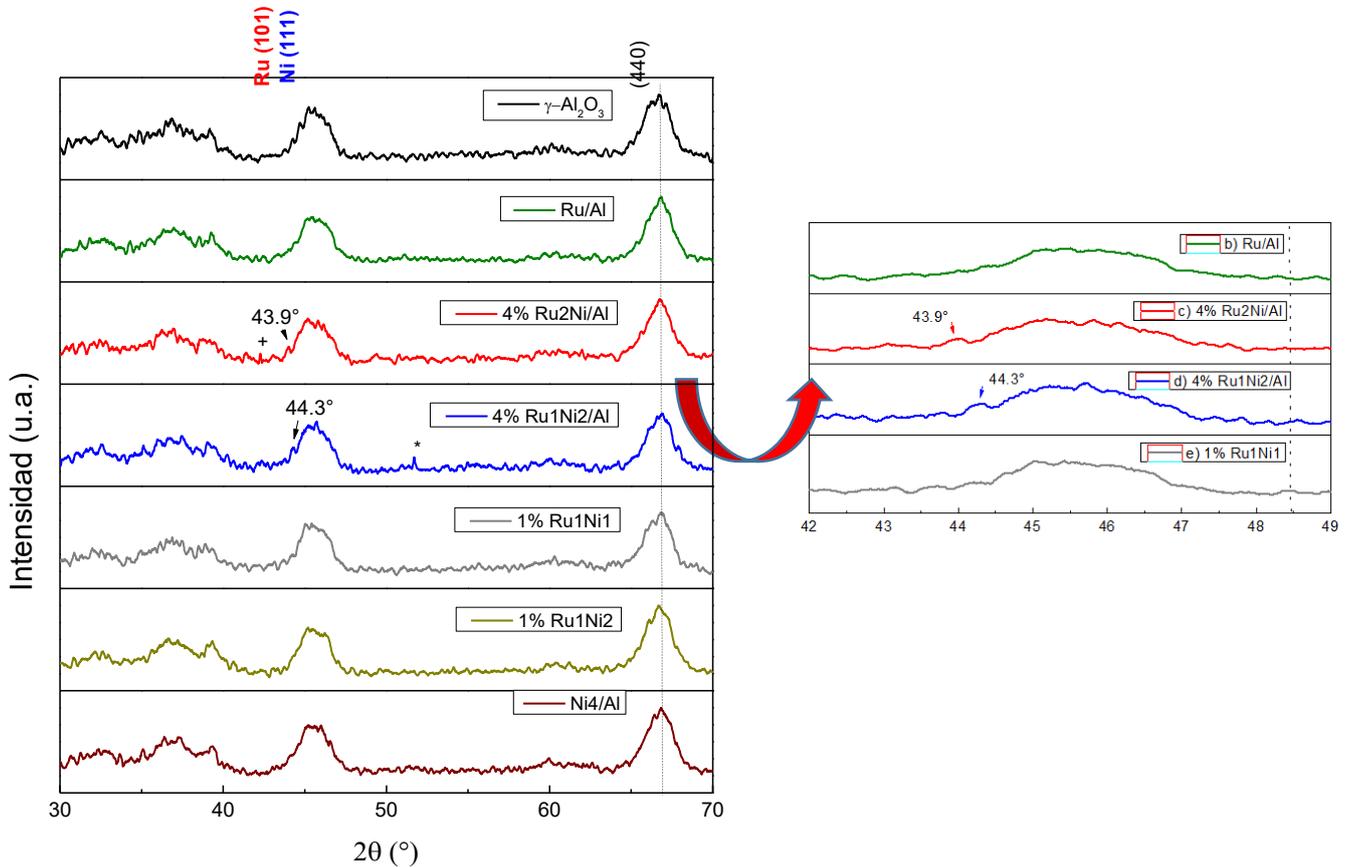


**Figura 35.** Difractogramas de los precursores y soporte:  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ru/Al, Ni/Al y 4% Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al sintetizados por PA.

La figura 36 muestra los difractogramas de los precursores reducidos (activados) en  $\text{H}_2$  por 3 h. En el catalizador Ru/Al de la figura 36b, no se alcanza a visualizar picos de difracción de rutenio metálico, lo que podría indicar que las partículas de rutenio serían pequeñas con alta dispersión [11,50], mientras que el difractograma del catalizador 4%Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al (fig. 36c) mostró un pico muy pequeño en la posición  $2\theta = 43.9^\circ$  asociado posiblemente a Ru<sup>0</sup> (JCPDS N° 06-0663) con estructura hexagonal empacada (hcp) y plano cristalino (101), lo que indicaría que el níquel agregado generaría una ligera menor dispersión de las partículas de rutenio. El pico en  $2\theta = 43.9$  del Ru<sup>0</sup> podría ser comparado con el pico del catalizador sin soporte del anexo A.1 (figura A.1\_C), el cual presenta un pico de mayor intensidad en esa misma posición lo cual reforzaría lo mencionado.

En el difractograma del catalizador Ni/Al (fig. 36g) no se alcanza a visualizar la presencia de picos pertenecientes a Ni<sup>0</sup>, lo que también daría un indicio de partículas dispersas pequeñas, que se generarían probablemente producto del método de preparación empleado. Sin embargo, en la muestra 4%Ru<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>/Al (fig. 36d) se observa la presencia de un pico pequeño en  $44.3^\circ$  perteneciente posiblemente a Ni<sup>0</sup> (JCPDS N° 4-850) con estructura cúbica centrada en la caras (FCC) y asociado al plano (111). Este mismo pico aparece en el catalizador sin soporte del anexo A.1 (figura A.1\_D). Por tanto es probable que exista una menor dispersión de partículas de Ni<sup>0</sup> como consecuencia de un mayor contenido de níquel que estaría permitiendo una mayor dispersión de las partículas de Ru<sup>0</sup> [71], así disminuyendo la intensidad del pico del Ru<sup>0</sup> en posición  $43.9^\circ$ .

Los dos catalizadores másicos (sin soporte) monometálicos de rutenio y níquel fueron únicamente caracterizados por DRX a manera de referencia y no con las demás técnicas debido al bajo “performance” de los mismos en la reacción de hidrogenación posiblemente a consecuencia del sinterizado de las partículas.

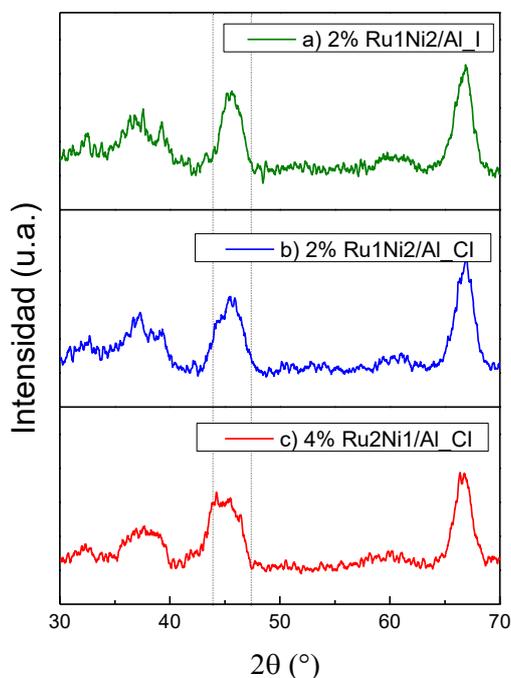


**Figura 36.** Izquierda: difractogramas de los catalizadores reducidos y soporte: a)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b) Ru/Al, c) Ni/Al, d) 4%Ru<sub>2</sub>Ni/Al y e) 4%Ru<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>/Al sintetizados por PA, derecha: ampliación de difractogramas b, c, d y e.

En el caso de los difractogramas de los catalizadores 1%Ru<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/Al y 1%Ru<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>/Al de las figuras. 36e y 36f respectivamente, no se alcanza a visualizar la presencia de picos de difracción asignados a Ru<sup>0</sup> ni de Ni<sup>0</sup>, lo que podría dar un indicio de una alta dispersión metálica de las partículas en el soporte o a una baja carga metálica en el soporte, que no permite su detección por el equipo [51].

Por otro lado, el difractograma del catalizador 2%Ru1Ni2/Al\_I (fig. 37a) no muestra características resaltantes, mientras que el difractograma del catalizador 2%Ru1Ni2/Al\_CI (fig. 37b) que fue calcinado y reducido a partir de la muestra 2%Ru1Ni2/Al\_I (fig. 37a), muestra un ensanchamiento del pico entre 44° y 47° de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta región de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podría ensancharse debido posiblemente al aumento de intensidad de los picos del Ru<sup>0</sup> y especies de níquel (metal y óxido). El ensanchamiento del pico podría estar asociado con la aglomeración de las partículas metálicas producto de la calcinación del catalizador [52-53]. En el caso del difractograma de la figura 37c del catalizador 4%Ru2Ni1/Al\_CI, sucede también un ensanchamiento pero de mayor intensidad respecto al 2%Ru1Ni2/Al\_CI (fig. 37b) en la zona de la señal de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, esto estaría relacionado posiblemente con una disminución de la dispersión metálica a consecuencia de una mayor carga metálica y/o calcinación.

El catalizador Ru/Al\_CI mostrado en la figura A.1 del anexo, muestra un ensanchamiento de los picos de la gama alúmina en las posiciones 38.1, 42.2 y 44.0°, asociado posiblemente al rutenio metálico, esta presencia de picos estaría relacionado a un aumento del tamaño de partícula del Ru<sup>0</sup> y por tanto a una menor conversión de palmitato de metilo en comparación con el sintetizado por precipitación - adsorción.



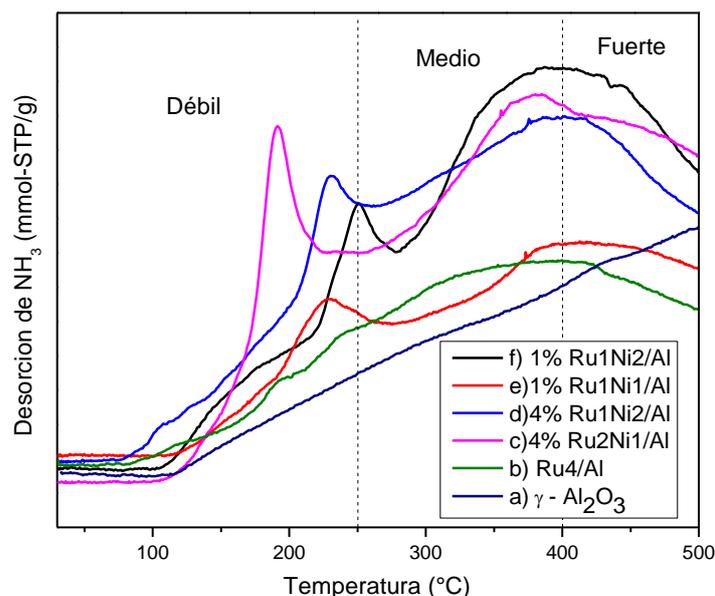
**Figura 37.** Difractogramas de los catalizadores reducidos: a) 2%Ru1Ni2/Al\_I, b) 2% Ru1Ni2Al\_CI y c) 4%Ru2Ni1/Al\_CI sintetizados por IH.

### 5.1.5. Desorción a temperatura programada con amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>)

La fuerza de los sitios ácidos están clasificados como débil en el rango que comprende (25 - 250°C); medio (250 - 400°C) y fuerte (400 - 450°C) según Valdés-Martínez *et al* [54]. La figura 38a, muestra que la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no posee picos definidos de acidez en ninguna de las 3 regiones. En el catalizador Ru/Al de la figura 38b hay un ligero incremento de la acidez total de 14.9 a 16.4 mmol/g respecto al soporte. En el perfil TPD-NH<sub>3</sub> se observa que la presencia de níquel en el catalizador 4%Ru2Ni1/Al (fig 38c) genera la formación de un pico de desorción en 190°C en la región de acidez débil y a su vez el incremento de la acidez débil en un 65% respecto al Ru/Al, con casi el doble de sitios ácidos totales (33.3 mmol/g) que el catalizador monometálico.

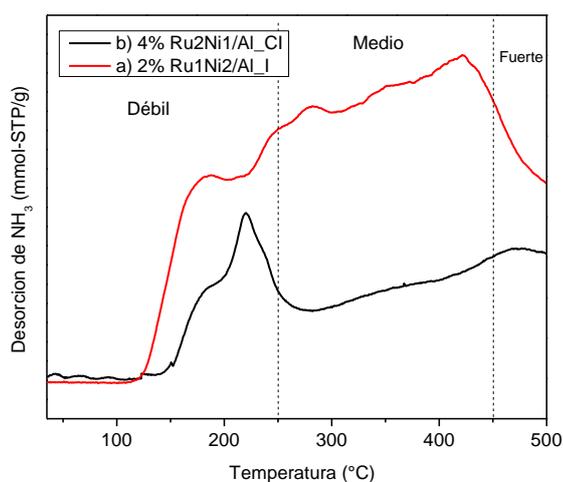
Por otro lado, el perfil del catalizador 4%Ru1Ni2/Al (fig. 38d) muestra un pico en 230°C con una disminución de los sitios ácidos totales de 33.3 a 30.8 mmol/g respecto a 4%Ru2Ni1/Al (fig. 38c), acentuándose la disminución en región de sitios ácidos débiles. Esta disminución de los sitios débiles (alrededor de 16%), podría ser un indicio de la casi no selectividad a alcohol cetílico que muestra el catalizador 4%Ru1Ni2/Al. Tomando en cuenta que las reacciones de hidrogenación catalítica son realizadas a 260°C, esta temperatura es cercana a la región de acidez débil-media, es decir que habría la posibilidad que a mayor cantidad de sitios ácidos en esa región, mayor sería la producción del alcohol cetílico.

El catalizador 1%Ru1Ni1/Al (fig. 38e), presenta una disminución significativa de las sitios ácidos totales de 30.5 a 17.4 mmol/g comparado con 1%Ru1Ni2/Al (fig. 38f), como se observa en la tabla 21. Éste efecto es notorio en la región de acidez media y fuerte, dónde se reducen en casi un 47% respectivamente. Este incremento en la composición molar de rutenio estaría relacionado a la adjudicación del catalizador de una mayor cantidad de sitios activos hidrogenantes que facilitarían la reducción de las especies de níquel (NiO<sub>x</sub>) de esta manera disminuyendo la acidez. Además, como sugiere Braos-García *et al* [55], los cationes de níquel incrementarían la acidez total por tener menor grado de reducibilidad, como se observó en la tabla 21.



**Figura 38.** Perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> de los catalizadores reducidos: a)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Ru/Al, c) 4% Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al, d) 4% Ru<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>/Al, e) 1% Ru<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>/Al, f) 1% Ru<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/Al sintetizados por PA.

El perfil del catalizador 2% Ru<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>/Al\_I preparado por IH mostrado en la figura 39a fue el que exhibió un mayor consumo de NH<sub>3</sub> (66.2 mmol/g) respecto a los preparados por PA, con mayor énfasis en los sitios débiles y medios como se observa en la figura 39 y Tabla 21, que jugaría un rol promordial en la hidrogenación selectiva del alcohol cetílico. El perfil TPD-NH<sub>3</sub> del catalizador 2% Ru<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>/Al\_CI, no se realizó debido a que el rendimiento a alcohol cetílico fue similar al del catalizador 2% Ru<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>/Al\_I.



**Figura 39.** Perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> de los catalizadores reducidos: a) 2% Ru<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>/Al\_I y b) 4% Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al\_CI, sintetizados por IH.

**Tabla 21.** Propiedades ácidas de los catalizadores RuXNiY soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizadores	Distribución de sitios ácidos (mmol NH <sub>3</sub> -STP/g)			Cantidad de sitios ácidos (mmol NH <sub>3</sub> - STP/g)*
	< 250 °C	250 - 400 °C	400 – 450 °C	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.7	8.3	3.9	14.9
Ru/Al	3.1	9.8	3.5	16.4
4%Ru2Ni1/Al	8.9	17.5	6.9	33.3
4%Ru1Ni2/Al	7.7	16.8	6.3	30.8
1%Ru1Ni2/Al	5.5	17.5	7.5	30.5
1%Ru1Ni1/Al	4.1	9.3	4.0	17.4
2%Ru1Ni2/Al_I	14.7	28.2	10.7	53.6
4%Ru2Ni1/Al_CI	6.8	8.5	3.7	19.0

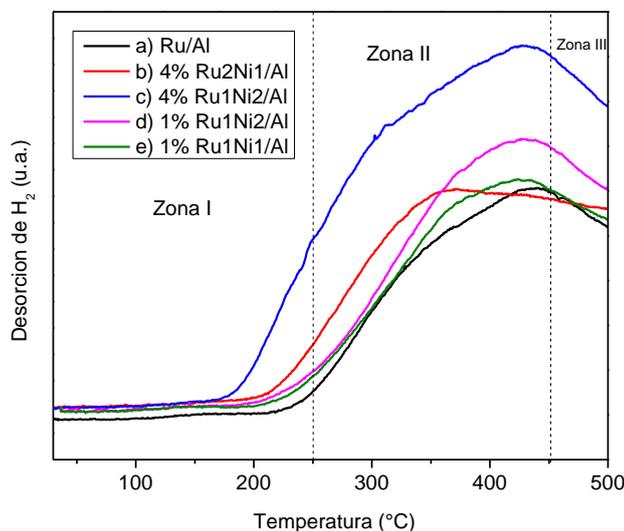
(mmol NH<sub>3</sub>-STP/g)\* = Representa la cantidad de sitios ácidos totales en el bulk del material.

### 5.1.6. Desorción a temperatura programada con hidrógeno (TPD-H<sub>2</sub>)

La figura 40, muestra los perfiles de desorción de H<sub>2</sub> de los catalizadores. Según la temperatura de los picos de desorción, pueden estar clasificados en: menores de 250°C asociado a la desorción de H<sub>2</sub> por parte de partículas metálicas en la superficie del catalizador (zona I), entre 250 y 450°C para la desorción de H<sub>2</sub> adsorbida en la interfase metal-soporte (zona II) y finalmente mayores de 450°C, característico del fenómeno de spillover de H<sub>2</sub> en el soporte (zona III) como sugiere Molina AI *et al* [56]. Los perfiles de los catalizadores muestran en general picos de desorción a temperaturas mayores de 200°C con una tendencia al incremento de sitios de desorción de partículas metálicas (zona I) conforme se le agrega níquel a las especies metálicas de rutenio.

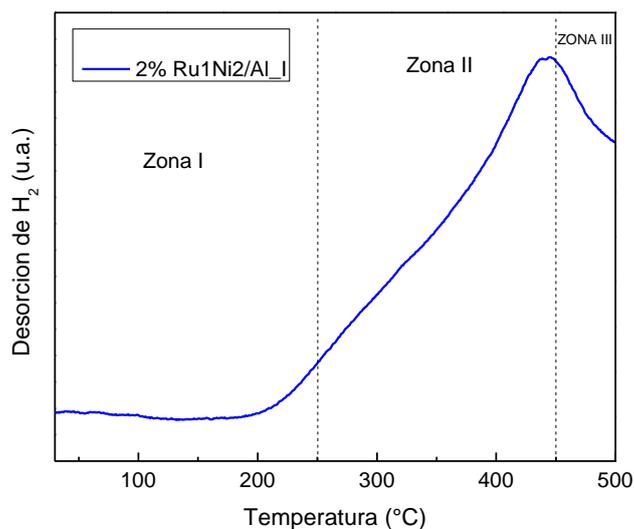
En el perfil TPD-H<sub>2</sub> del catalizador 4%Ru2Ni1/Al se observa un ligero incremento de la cantidad desorbida correspondiente a la zona I y II con la sola presencia de níquel respecto al Ru/Al. Mientras que el catalizador 4%Ru1Ni2/Al muestra un aumento significativo de la desorción de H<sub>2</sub> en todas las zonas en comparación de los demás catalizadores, atribuido posiblemente a un aumento composicional de níquel metálico en el material. En este catalizador es notable la cantidad desorbida de H<sub>2</sub>, indicativo de una mayor dispersión de las partículas metálicas, así como una mayor interacción metal – soporte como menciona

Braos-García *et al* [55]. El incremento de níquel estaría generando un proceso de mayor dispersión metálica, este fenómeno sería parecido al que menciona [55], dónde el incremento de un componente metálico genera la dispersión metálica del otro. Así mismo, tomando en cuenta que la aglomeración de partículas metálicas produce menos sitios de quimisorción fuerte de H<sub>2</sub>, ya que la densidad electrónica de la superficie metálica de los átomos se incrementa debilitándose el enlace metal – hidrógeno por tanto habiendo mayor desorción de gas , [55]. Esta idea del incremento de la dispersión podría ser reforzado con el difractograma de la figura 36d, dónde la señal del Ru<sup>0</sup> en 43.9° disminuye producto del incremento del níquel y la señal de Ni<sup>0</sup> aparece en 44.3°. Además en la tabla 21, se observa una disminución de los sitios ácidos desde 33.3 a 30.8 mmol NH<sub>3</sub>-STP/g, a consecuencia del incremento de níquel en la composición del catalizador 4%Ru1Ni2/Al.



**Figura 40.** Perfiles de TPD-H<sub>2</sub> de los catalizadores reducidos a) Ru/Al, b) 4%Ru2Ni1/Al, c) 4%Ru1Ni2/Al, d) 1%Ru1Ni2/Al, e) 1%Ru1Ni1/Al sintetizados por PA.

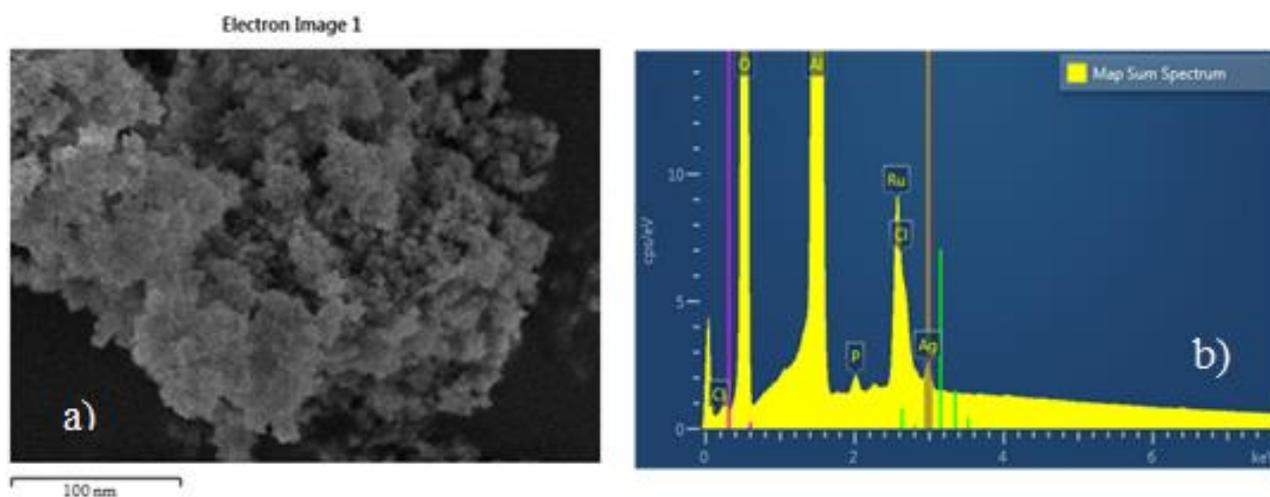
Por otro lado, el perfil TPD-H<sub>2</sub> del catalizador 2%Ru1Ni2/Al\_I (figura 41) preparado por impregnación, muestra un incremento de la desorción de H<sub>2</sub> en las zonas adscritas en la interfase metal-soporte y la zona III, respecto a los preparados por precipitación con excepción del 4%Ru1Ni2/Al , por lo que un aumento en la desorción de H<sub>2</sub> de los catalizadores no sería atribuible al rutenio sino al níquel, que tendría un rol importante en la hidrogenación selectiva del alcohol cetílico. El perfil TPD-H<sub>2</sub> del catalizador 2%Ru1Ni2/Al\_CI no fue mostrado en la figura 41, debido a la similitud de rendimiento de alcohol cetílico con su predecesor sin calcinar.



**Figura 41.** Perfil de TPD-H<sub>2</sub> del catalizador reducido 2%Ru<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>/Al<sub>I</sub> sintetizado por IH.

### 5.1.7. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)

La microscopia electrónica de barrido del catalizador Ru/Al se muestra en la figura 42, dónde morfológicamente hay presencia de zonas con pequeñas partículas en forma de esfera, cuya composición química elemental se muestra en la tabla 22, dónde se observa una disminución del contenido de rutenio de 4 a 3.2%, es decir una disminución de un 20%, esto debido posiblemente a la pérdida del precursor de rutenio en la solución al momento de la precipitación, ya que es posible que no se llegó a pH =8, este evento ocurrido durante la preparación suele ocurrir como indica Suppino *et al* [34].

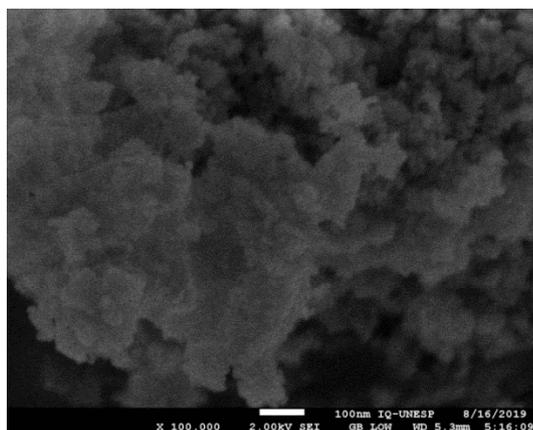


**Figura 42.** a) Micrografía SEM y b) Espectro EDX del catalizador Ru/Al. Escala 100 nm y aumento x 100,000.

**Tabla 22.** Composición química del catalizador Ru/Al.

Composición	Aluminio	Oxígeno	Rutenio	Níquel
% Masa	45	51	3.2	-

Por otro lado, la figura 43 muestra de igual manera pequeñas partículas en forma de esfera, mientras que en la tabla 23 se muestra los valores de porcentaje de masa para el catalizador 4%Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al, en cuanto a rutenio y níquel los valores reportados son 4.2 y 1.2% respectivamente que son cercanos a los teóricos para cada metal. Estos valores de Ru y Ni son ligeramente mayores a los teóricos, este efecto de aumento de carga es similar al obtenido por Suppino RS et al [57], que podría deberse a que el método de síntesis incorpora eficientemente el metal en el soporte.

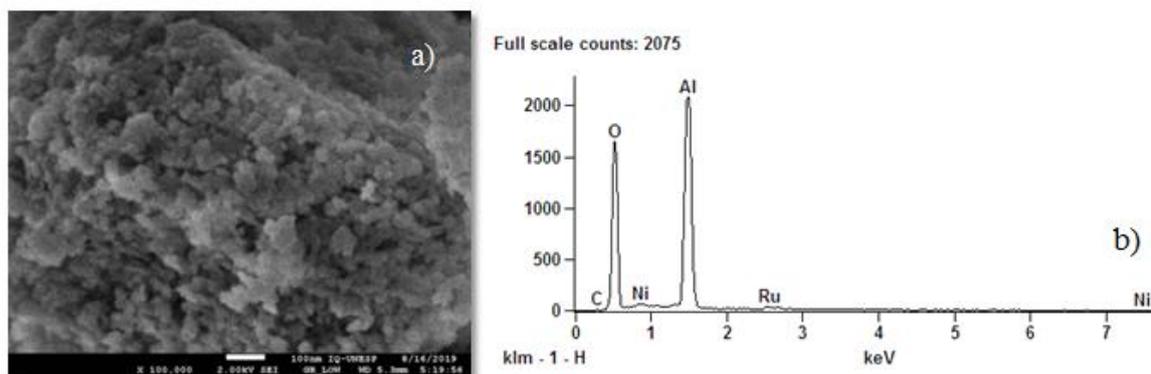


**Figura 43.** a) Micrografía SEM del catalizador 4%Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al. Escala 100 nm y aumento x 100,000.

**Tabla 23.** Composición química del catalizador 4%Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al.

Composición	Aluminio	Oxígeno	Rutenio	Níquel
% Masa	40	54	4.2	1.2

Las micrografía SEM del catalizador 1%Ru<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/Al es mostrado en la figura 44, muestra también una morfología similar a sus predecesores, la composición química es mostrada en la tabla 24, donde se puede apreciar que la composición nominal del catalizador 1%Ru<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>/Al coincide con el reportado por SEM-EDX tanto para rutenio como para níquel.

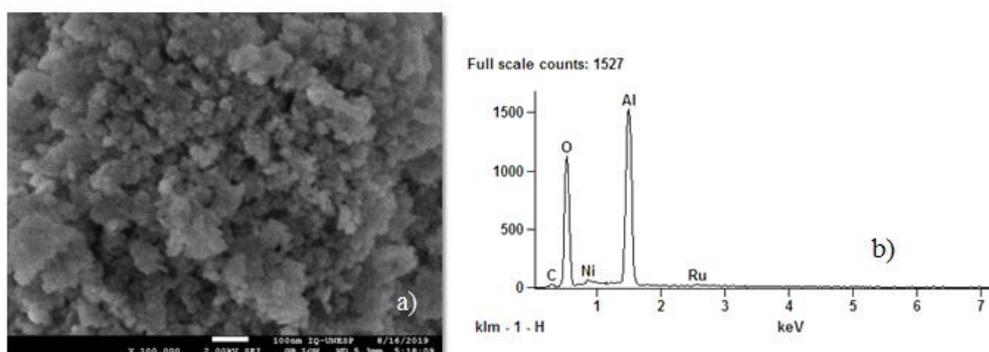


**Figura 44.** a) Micrografía SEM y b) Espectro EDX del catalizador 1%Ru1Ni1/Al. Escala 100 nm y aumento x 100,000.

**Tabla 24.** Composición química del catalizador 1%Ru1Ni1/Al.

Composición	Rutenio		Níquel	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
% Masa	2	1.9	1	0.95

La figura 45 muestra la imagen SEM del catalizador 1%Ru1Ni2/Al con una morfología de pequeñas esferas en toda la extensión de la superficie, por otro lado en el espectro EDX se nota la presencia de rutenio, níquel, aluminio y oxígeno perteneciente al producido por oxidación del metal así como al del propio soporte. La tabla 25, detalla que la composición nominal del catalizador 1%Ru1Ni2/Al es cercana a los valores reportados por SEM-EDX

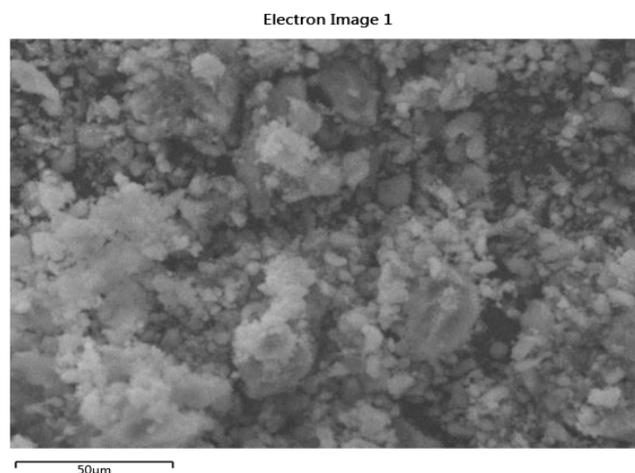


**Figura 45.** a) Micrografía SEM y b) Espectro EDX del catalizador 1%Ru1Ni2/Al. Escala 100 nm y aumento x 100,000.

**Tabla 25.** Composición química del catalizador 1%Ru1Ni2/Al.

Composición	Rutenio		Níquel	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
% Masa	2	1.9	2	2.0

El análisis SEM del catalizador 4%Ru1Ni2/Al\_CI (figura 46), sintetizado por impregnación húmeda muestra una superficie más heterogénea en comparación con los catalizadores preparados por precipitación-adsorción. Es posible que el tratamiento de calcinación a 400°C genere la aglomeración de las partículas de rutenio y níquel, como se puede corroborar en el difractograma de la figura 37c, donde se observa la aparición de picos prominentes posiblemente adscritos a estos metales, lo que daría un indicio de partículas agregadas más grandes y una menor distribución de la fase metálica en el soporte como lo menciona Echeverri *et al* [59]. La tabla 26, detalla que la composición es cercana a los valores teóricos para los metales.



**Figura 46.** Micrografía SEM del catalizador 4%Ru1Ni2/Al\_CI. Escala 50 μm y aumento x 100,000.

**Tabla 26.** Composición química del catalizador 4%Ru1Ni2/Al\_CI.

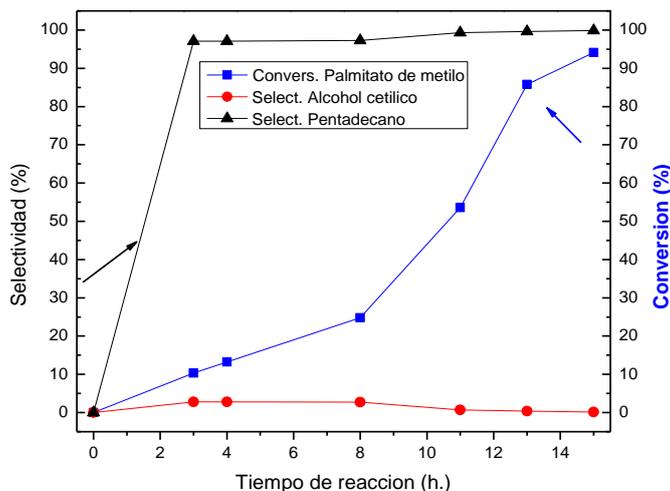
Composición	Aluminio	Oxígeno	Rutenio	Níquel
% Masa	39	53	3.8	3.6

## 5.2. Desempeño catalítico en la hidrogenación del palmitato de metilo

Los catalizadores de Ru-Ni soportados en alumina preparados por los métodos PA e IH fueron aplicados en la hidrogenación del palmitato de metilo y se estudiaron considerando diferentes efectos experimentales que se exponen a continuación.

### 5.2.1. Efecto de la relación molar de los catalizadores sintetizados por precipitación.

En la curva de conversión y selectividad del catalizador Ru/Al, se observó una alta conversión de palmitato de metilo, cuyo valor se encuentra entre (95 - 98%) a partir de la segunda hora de reacción, pero poca selectividad a alcohol cetílico (<3%) y mayor a pentadecano como muestra la figura 47. Esta baja producción de alcohol coincide con otras investigaciones [10,59], donde las curvas de avance de reacción para catalizadores de Ru<sup>0</sup> si bien muestran altas conversiones, no son selectivas para la hidrogenación del éster en la posición carbonílica. El Ru/Al es el más activo en la conversión de palmitato de metilo, esto podría atribuirse a la presencia de Ru<sup>0</sup> con alta dispersión, como se observa en el difractograma XRD de la figura 36b, el cual podría tener relación con el método de precipitación empleado, que generaría partículas pequeñas y dispersas. Los productos de reacción obtenidos fueron pentadecano, alcohol cetílico, además de otros alcanos de cadena larga en menor porcentaje (<0.1%) como hexadecano (no mostrado).



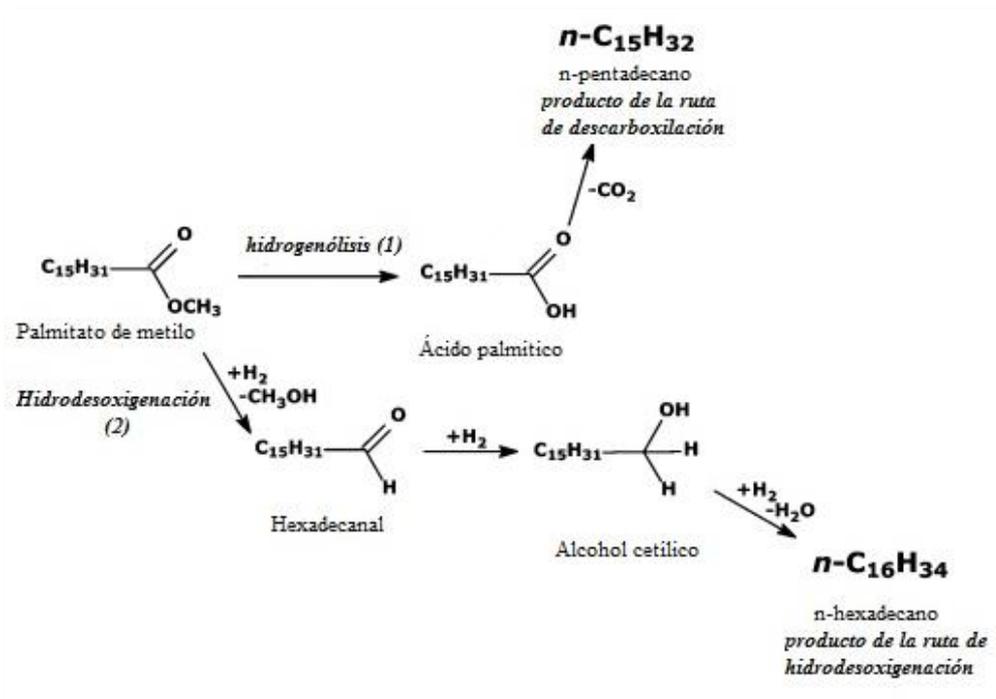
**Figura 47.** Curva de conversión y selectividad versus tiempo de reacción de Ru/Al en la hidrogenación del palmitato de metilo.

En la tabla 27 se observa una mayor selectividad a pentadecano en la decimoquinta hora de reacción del catalizador Ru/Al, con una disminución progresiva de la selectividad al alcohol. En la figura 47 se observa que pasada la octava hora de reacción, la conversión de palmitato de metilo se incrementa de 24.8% a 53.6%, mientras que la selectividad a pentadecano de 97.3% a 99.3%. Esta mayor formación a pentadecano podría deberse a que los centros activos de Ru<sup>0</sup> del catalizador tendrían una preferencia a la hidrogenólisis del palmitato de metilo, seguido de una descarboxilación hasta la generación de pentadecano. Es decir, la reacción de hidrogenación de palmitato, podría estar experimentando dos rutas competitivas de reacción como lo menciona Deliy *et al* [58], por un lado la hidrogenólisis del palmitato seguido de una descarboxilación (rompiendo el enlace C-C del ácido palmítico) conduciendo a la generación de pentadecano (C<sub>15</sub>) y por otro lado la hidroxidación del palmitato (rompiendo el enlace C-O) para la formación del hexadecanal seguido de la hidrogenación del aldehído produciendo alcohol cetílico. Las partículas de Ru<sup>0</sup> en el catalizador que son muy reactivas pueden ocasionar la descarboxilación del alcohol cetílico formado, como lo menciona Martínez-Prieto *et al* [70], generando pentadecano (C<sub>15</sub>). Esta descarboxilación del alcohol cetílico es difícil de evitar, debido a la alta reactividad de las partículas de Ru<sup>0</sup>, es por ello que tenemos una ligera presencia de alcohol cetílico, sin embargo cualquiera de las dos rutas nos conduce a la generación de pentadecano en este catalizador monometálico como se observa en la figura 48[58]. El catalizador Ru/Al\_CI, presentó una menor conversión de palmitato de metilo respecto al Ru/Al, y baja selectividad a alcohol cetílico, debido a esto no se muestra la curva de conversión, selectividad y la tabla de conversión para este catalizador.

**Tabla 27.** Conversión y selectividad del catalizador Ru/Al en la hidrogenación del palmitato de metilo.

Tiempo (h)	Conversión	Selectividad	Selectividad
	Palmitato de metilo (%)	Al. Cetílico (%)	Pentadecano (%)
3	10.3	2.8	97.1
4	13.2	2.8	97.1
8	24.8	2.7	97.3
11	53.6	0.7	99.3
13	85.8	0.4	99.6
15	94.1	0.1	99.9

**Condiciones de reacción:**  $W_{\text{cata}} = 0.2 \text{ g}$ , vol. de PM = 6 ml, vol. de dodecano = 80 ml, temp. = 260°C, presión = 800 PSI de  $\text{H}_2$ , agitación = 800 rpm, tiempo de reacción = 15 h.



**Figura 48.** Posibles vías de reacción para las reacciones HDO de palmitato de metilo sobre catalizadores. Adaptado de [58]

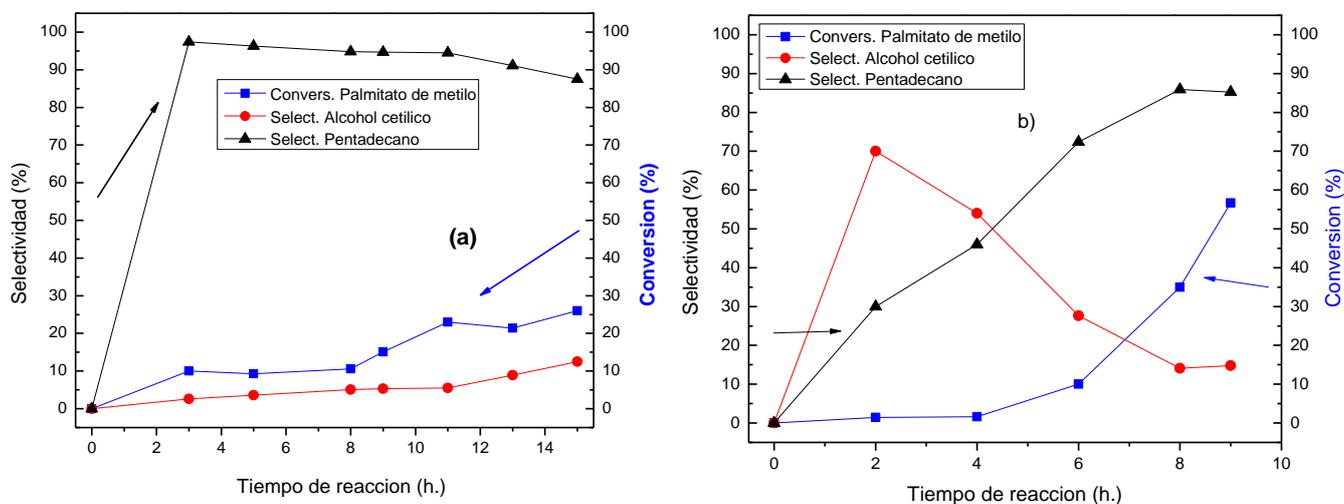
La tabla 28 y figura 49-A, muestran el avance de conversión de palmitato de metilo y la selectividad a alcohol cetílico del catalizador 4%Ru2Ni1/Al. La selectividad al alcohol se incrementa a 12.5% luego de 15 h de reacción, sin embargo la conversión máxima decae a 26%. Este comportamiento de disminución de la conversión también se presentó en los estudios de Echeverri *et al.*[59] y Pouilloux *et al.*[8] y está asociado a una deposición del promotor en los sitios activos de rutenio. El catalizador se hace selectivo al alcohol cetílico con sólo agregar níquel, y con la relación molar (Ru/Ni =2) aún hay producción de pentadecano. Esta mayor formación de alcohol en comparación con el Ru/Al podría deberse a la interacción entre el  $\text{Ru}^0$  y las especies de níquel, como muestra el perfil de TPR de la figura 33c, cuyo consumo de  $\text{H}_2$  disminuye considerablemente al agregar níquel. Esta disminución de consumo de  $\text{H}_2$  podría estar relacionada con el bloqueo de las partículas de hidróxido de rutenio por parte de las especies de níquel, lo que significaría una disminución de los sitios de adsorción disociativa de  $\text{H}_2$  y, por consiguiente, menor grado de reducibilidad. Esto corroboraría lo mencionado por Luo *et al* [46], respecto a que

el Ru<sup>0</sup> se encargaría de activar las moléculas de H<sub>2</sub> y las especies de níquel funcionarían como ácidos de Lewis interactuando con el carbonilo del palmitato de metilo.

**Tabla 28.** Conversión y selectividad del catalizador 4%Ru2Ni1/Al en la hidrogenación del palmitato de metilo.

Tiempo (h)	Conversión		Selectividad	
	Palmitato de metilo (%)	Alcohol cetílico (%)	Alcohol cetílico (%)	Pentadecano (%)
5	9.3		3.6	96.3
8	10.6		5.1	94.8
9	15.1		5.3	94.7
11	23.0		5.5	94.5
13	21.4		8.9	91.1
15	26.0		12.5	87.5

**Condiciones de reacción:** W<sub>cata</sub> = 0.2 g, vol. de PM = 6 ml, vol. de dodecano = 80 ml, temp. = 260°C, presión = 800 PSI de H<sub>2</sub>, agitación = 800 rpm, tiempo de reacción = 15 h



**Figura 49.** Curva de conversión y selectividad versus tiempo de reacción de:

(a) 4%Ru2Ni1/Al y (b) 4%Ru2Ni1/Al\_CI.

### 5.2.2. Efecto del método de síntesis en la reacción de hidrogenación

El efecto del método de preparación fue evaluado para los catalizadores: 4%Ru2Ni1/Al y 4%Ru2Ni1/Al\_CI que son aquellos con la misma carga y relación molar, pero que fueron preparados por precipitación-adsorción y por impregnación húmeda representados por la

figura 49-A y 49-B, respectivamente. En la tabla 29 se puede observar que la conversión máxima del 4%Ru2Ni1/Al\_CI es 57% con una selectividad a alcohol cetílico de 15%, en las 9 h de reacción, mientras que según la tabla 28 para el 4%Ru2Ni1/Al la conversión llegó a 26% con una selectividad de 12.5% al alcohol después de 15 h de reacción. Expresando en función del rendimiento a alcohol cetílico en el caso del método de impregnación húmeda hay un mayor rendimiento a alcohol cetílico con 8.5% para el caso del catalizador 4%Ru2Ni1/Al\_CI en menor tiempo en comparación al sintetizado por precipitación 4%Ru2Ni1/Al (3.4%). El catalizador sintetizado por el método de impregnación condujo a mejores rendimientos posiblemente debido a una mayor área mesoporosa con 157 m<sup>2</sup>/g frente a 127 m<sup>2</sup>/g del sintetizado por PA (tabla 18) , lo que facilitaría la difusión del alcohol cetílico producido desde el poro hacia el medio de reacción.

En los perfiles TPR, se pudo observar que el pico asociado a la reducción del óxido de rutenio y níquel del catalizador 4%Ru2Ni1/Al\_CI se encuentra a una menor temperatura (200°C) respecto al sintetizado por PA (263°C) en las figuras 34b y 33c respectivamente, es decir habría una menor interacción de las partículas metálicas con el soporte. En cuanto a los análisis de DRX se puede observar que el difractograma del 4%Ru2Ni1/Al\_CI muestra un incremento de los picos asociados al Ru<sup>0</sup> y especies de níquel, producto del proceso de calcinado (figura 37c), lo que generaría posiblemente un mayor tamaño de partícula, ello concordaría con el análisis de SEM de las figuras 46, donde se puede apreciar una morfología más heterogénea para el catalizador sintetizado por impregnación, lo que daría a inferir que habría un mayor contacto entre estas partículas tanto de rutenio como níquel.

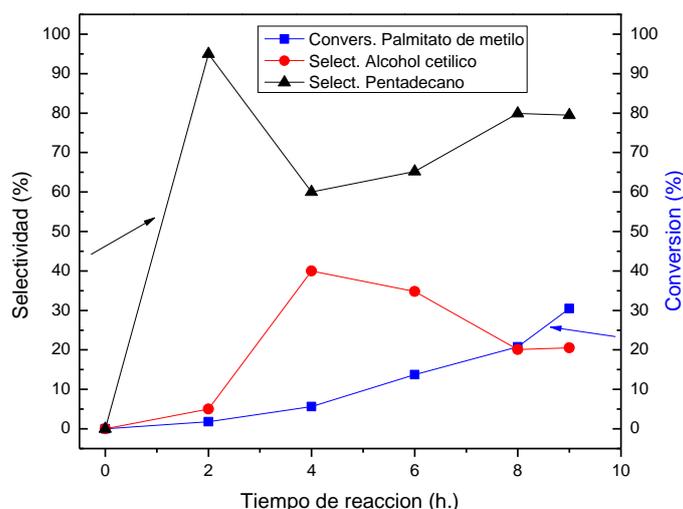
En el análisis de TPD-NH<sub>3</sub> se observa en la tabla 21 que el catalizador 4%Ru2Ni1/Al\_CI pese a tener una menor cantidad de sitios ácidos 26.8 mmol NH<sub>3</sub>/g frente al 30.8 mmol NH<sub>3</sub>/g del sintetizado por precipitación, tiene mayor rendimiento a alcohol cetílico. Este fenómeno podría ser debido a que por un lado el proceso de calcinación estaría reduciendo la cantidad de sitios ácidos, por otro lado estaría incrementando el grado de interacción entre las partículas de rutenio y níquel como muestra el TPR de la figura 34b.

**Tabla 29.** Conversión y selectividad del catalizador 4%Ru2Ni1/Al\_CI en la hidrogenación del palmitato de metilo.

Tiempo (h)	Conversión	Selectividad	
	Palmitato de metilo (%)	Alcohol cetílico (%)	Pentadecano (%)
4	1.6	54.0	84.6
6	10.0	27.6	85.1
8	35.0	14.1	84.1
9	56.7	14.8	89.2

**Condiciones de reacción:**  $W_{\text{cata}} = 0.2$  g, vol. de PM = 6 ml, vol. de dodecano = 80 ml, temp. = 260°C, presión = 800 PSI de H<sub>2</sub>, agitación = 800 rpm, tiempo de reacción = 9 h.

La figura 50 y tabla 30, muestran que en la curva de conversión y selectividad del catalizador 2% Ru2Ni/Al\_CI una disminución en general de la conversión de palmitato llegando a un 30.5%, en comparación al catalizador 4% Ru2Ni/Al\_CI, Por otro lado hay un incremento de la selectividad de alcohol cetílico luego de 9 horas de reacción, llegando a 20.5 % comparado con el mismo. La evaluación de la cantidad de catalizador sobre el soporte nos da un indicio que a mayor carga metálica, es mayor la conversión de palmitato de metilo pero menor selectividad a alcohol cetílico, es decir al incrementar el rutenio de 2% a 4% hay una disminución de la selectividad. Estos resultados concordarían con los obtenidos por Deshpande *et al* [10], donde lo relacionan con una competición de sitios selectivos y no selectivos, estos últimos son los que generan mayor producción de alcanos.



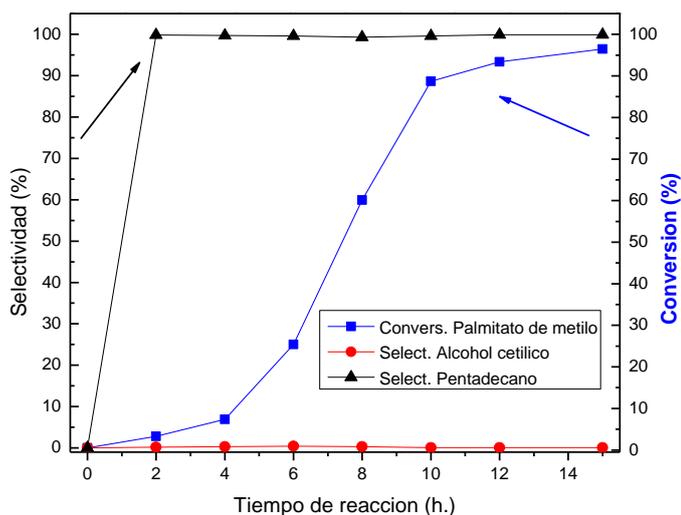
**Figura 50.** Curva de conversión y selectividad versus tiempo de reacción de 2% Ru2Ni/Al\_CI en la hidrogenación del palmitato de metilo.

**Tabla 30.** Conversión y selectividad del catalizador 2% Ru<sub>2</sub>Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación del palmitato de metilo.

Tiempo (h)	Conversión Palmitato de metilo (%)	Selectividad Alcohol cetílico (%)	Selectividad Pentadecano (%)
2	1.8	5.2	94.8
4	5.6	40.0	60.0
6	13.7	34.8	65.2
8	20.8	20.1	79.9
9	30.5	20.5	79.5

**Condiciones de reacción:** W<sub>cata</sub> = 0.2 g, vol. de PM = 6 ml, vol. de dodecano = 80 ml, temp. = 260°C, presión = 800 PSI de H<sub>2</sub>, agitación = 800 rpm, tiempo de reacción = 9 h.

La figura 51, muestra que la curva de conversión y selectividad del catalizador 4%Ru<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>/Al tuvo un incremento gradual de la conversión a partir de la sexta hora de reacción con una conversión de 25%, sin embargo aún es más selectivo a pentadecano. La relación molar (Ru/Ni = 0.5), estaría generando una mayor conversión en menor tiempo comparado con el Ru/Al y 4%Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al.



**Figura 51.** Curva de conversión y selectividad versus tiempo de reacción de 4%Ru<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>/Al en la hidrogenación del palmitato de metilo.

En la tabla 31, se observa una conversión cercana al 60% (octava hora de reacción) del catalizador 4%Ru1Ni2/Al. Este valor de conversión es mayor a los obtenidos en los catalizadores Ru/Al y 4%Ru2Ni1/Al (tabla 27 y 28 respectivamente) para el mismo intervalo de ocho horas de reacción. El fenómeno podría estar relacionado con un mayor contenido de níquel con relación molar (Ru/Ni=0.5) en el catalizador, cuya presencia estaría incrementando los centros activos para adsorción de H<sub>2</sub>, así generando un mayor disponibilidad de hidrógeno en el catalizador, y por tanto una mayor actividad catalítica. Los TPD-H<sub>2</sub> de la figura 40, muestran una mayor desorción de hidrógeno en las zonas I y II que podría apoyar lo mencionado.

Por otro lado, el perfil de TPR de la figura 33 muestra que las especies de Ru y Ni podrían estar reduciéndose a Ru<sup>0</sup> y Ni<sup>0</sup>, de esta manera quimisorbiendo H<sub>2</sub> y disminuyendo los sitios ácidos de 33.3 mmol-NH<sub>3</sub>/g para el 4%Ru2Ni1/Al a 30.8 mmol-NH<sub>3</sub>/g para el 4%Ru1Ni2/Al.

**Tabla 31.** Conversión y selectividad del catalizador 4%Ru1Ni2/Al en la hidrogenación del palmitato de metilo.

Tiempo (h)	Conversión	Selectividad	Selectividad
	Palmitato de metilo (%)	Al. Cetílico (%)	Pentadecano (%)
2	2.8	0.2	99.8
4	6.9	0.3	99.7
6	25.0	0.4	99.6
8	59.9	0.3	99.3
10	88.6	0.1	99.6
12	93.3	0.1	99.9
15	96.4	0.1	99.9

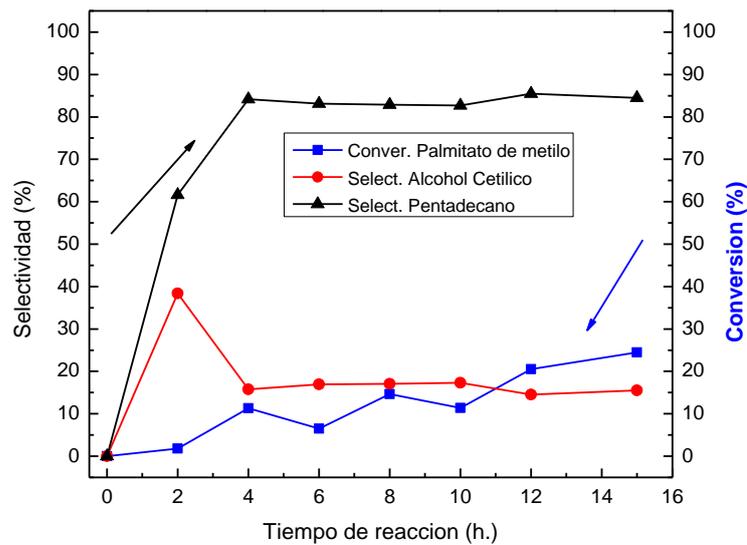
**Condiciones de reacción:** W<sub>cata</sub> = 0.2 g, vol. de PM = 6 ml, vol. de dodecano = 80 ml, temp. = 260°C, presión = 800 PSI de H<sub>2</sub>, agitación = 800 rpm, tiempo de reacción = 15 h.

Por otro lado, en la curva de conversión y selectividad del catalizador Ni/Al no se observó conversión ni selectividad al alcohol (no mostrado), esto podría ser debido a una baja capacidad para quimisorber  $H_2$  por sí solo. El catalizador 1%Ru1Ni2/Al muestra en la tabla 32 y figura 52, una conversión máxima de 24.5% y selectividad al alcohol cetílico de 15.5%. Esta menor conversión de palmitato de metilo respecto al catalizador 1%Ru1Ni1/Al, podría estar relacionada con una menor cantidad de centros activos de  $Ru^0$  disponibles en la superficie catalítica o un bloqueo de estos centros por especies de níquel que cubrirían los centros activadores de  $H_2$ , ya que la relación molar del catalizador estaría en proporción  $Ru/Ni = 0.5$ , y al haber menor cantidad de  $Ru^0$ , se estaría generando una mayor proporción de especies de níquel, que estarían activando el grupo carbonilo del palmitato, así facilitando la formación del alcohol. Los rendimientos a alcohol cetílico de los catalizadores 1%Ru1Ni2/Al y 1%Ru1Ni1/Al son 4 y 1.2 % respectivamente, y están relacionados con la cantidad de sitios ácidos 30.5 y 17.4 mmol- $NH_3/g$  respectivamente (tabla 21), es decir una disminución de la acidez generaría un menor rendimiento a alcohol cetílico, en estos catalizadores de baja carga metálica.

**Tabla 32.** Conversión y selectividad del catalizador 1%Ru1Ni2/Al en la hidrogenación del palmitato de metilo.

Tiempo (h)	Conversión	Selectividad	Selectividad
	Palmitato de metilo (%)	Al. Cetílico (%)	Pentadecano (%)
2	1.8	38.4	61.6
4	11.3	15.8	84.2
6	6.5	16.9	83.1
8	14.7	17.1	82.9
10	11.4	17.3	82.7
12	20.5	14.5	85.5
15	24.5	15.5	84.5

**Condiciones de reacción:**  $W_{cata} = 0.2$  g, vol. de PM = 6 ml, vol. de dodecano = 80 ml, temp. = 260°C, presión = 800 PSI de  $H_2$ , agitación = 800 rpm, tiempo de reacción = 15 h.



**Figura 52.** Curva de conversión y selectividad versus tiempo de reacción de 1% Ru1Ni2/Al en la hidrogenación del palmitato de metilo.

### 5.2.3. Efecto de la temperatura en la reacción de hidrogenación

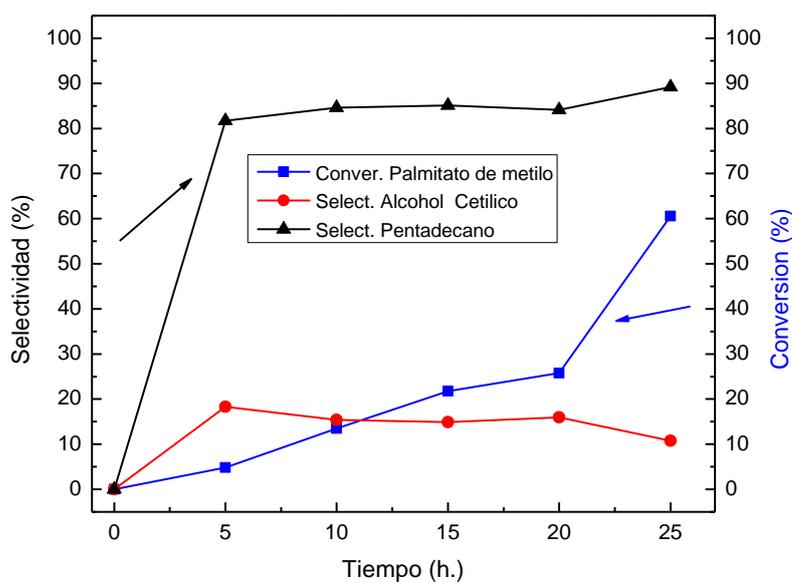
El catalizador 1% Ru1Ni1/Al fue sometido excepcionalmente a reacción a 220°C, respecto a todos los demás realizados a 260°C, manteniendo los demás parámetros de reacción sin modificar. La elección del catalizador fue con la intención de evaluar el rendimiento a alcohol cetílico con una carga metálica menor al 4%, además de determinar si ésta carga y relación molar podría tener rendimiento igual o mejor que los de 4%, así disminuyendo el contenido de sales metálicas precursoras, además la elección de 220°C como temperatura mínima de reacción fue debido a que según los estudios de Huang *et al* [62], los ésteres son hidrogenados a temperaturas más altas a 200°C.

La tabla 33 muestra la conversión y selectividad de 1% Ru1Ni1/Al a 220°C, dónde se observa un mayor tiempo de reacción para obtener conversiones mayores al 50% que cuando se realiza la reacción a 260°C representado este último por la tabla 34 y figura 54. Finalizada las 15 primeras horas de reacción a 220°C, la conversión es 21.7% y selectividad al alcohol de 15%, luego con 10 horas de reacción más, la conversión llega a 60% y una selectividad de 10.8% hacia alcohol cetílico como se observa en la figura 53.

**Tabla 33.** Conversión y selectividad del catalizador 1%Ru1Ni1/Al a 220°C

Tiempo (h)	Conversión	Selectividad	Selectividad
	Palmitato de metilo (%)	Al. Cetílico (%)	Pentadecano (%)
6	4.8	18.3	81.7
10	13.5	15.4	84.6
15	21.7	14.9	85.1
20	25.8	15.9	84.1
25	60.6	10.8	89.2

**Condiciones de reacción:**  $W_{\text{cata}} = 0.2$  g, vol. de PM = 6 ml, vol. de dodecano = 80 ml, temp. = 220°C, presión = 800 PSI de  $H_2$ , agitación = 800 rpm, tiempo de reacción = 25 h.

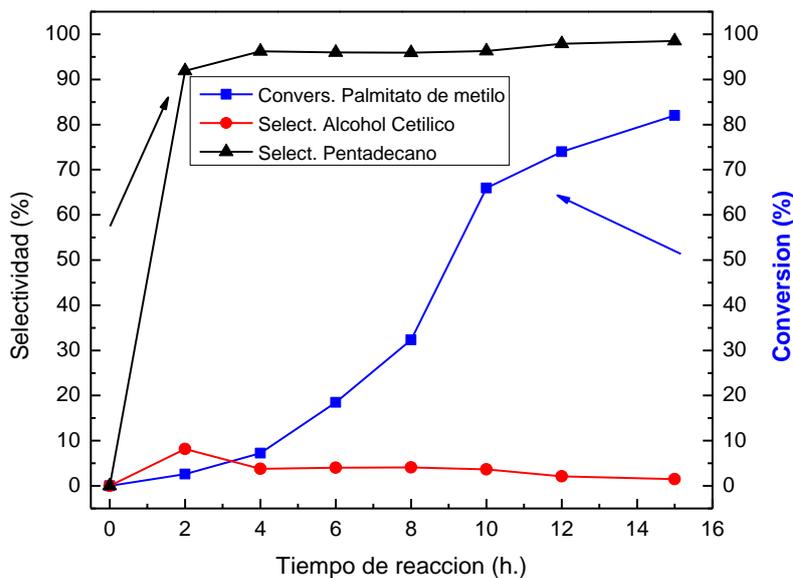


**Figura 53.** Curva de conversión y selectividad vs. tiempo de reacción de 1%Ru1Ni1/Al a 220 °C.

**Tabla 34.** Conversión y selectividad del catalizador 1%Ru1Ni1/Al en la hidrogenación del palmitato de metilo a 260°C.

Tiempo (h)	Conversión	Selectividad	Selectividad
	Palmitato de metilo (%)	Al. Cetílico (%)	Pentadecano (%)
2	2.6	8.1	91.9
4	7.2	3.8	96.2
6	18.5	4.0	96.0
8	32.3	4.1	95.9
10	65.9	3.7	96.3
12	74.0	2.1	97.9
15	82.0	1.5	98.5

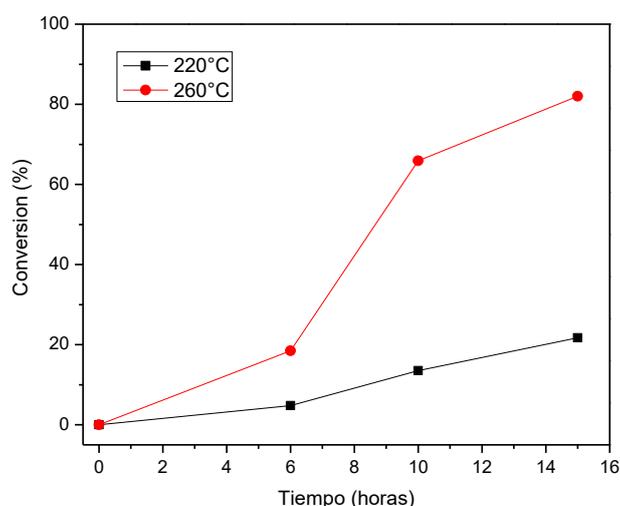
**Condiciones de reacción:**  $W_{\text{cata}} = 0.2$  g, vol. de PM = 6 ml, vol. de dodecano = 80 ml, temp. = 260°C, presión = 800 PSI de  $H_2$ , agitación = 800 rpm, tiempo de reacción = 15 h.



**Figura 54.** Curva de conversión y selectividad versus tiempo de reacción de 1%Ru1Ni1/Al a 260°C en la hidrogenación del palmitato de metilo.

La figura 55 muestra la curva de variación de la temperatura de reacción y su incidencia en la conversión de palmitato, así cuando la temperatura es elevada de 220 a 260°C, durante el transcurso de las 6 primeras horas reacción, no hay una gran diferencia en la conversión,

acentuándose ésta diferencia a las 10 horas, dónde a 260°C llega a un 66 % mientras que a 220°C se produce sólo un 14%. Sólo a 260°C se puede alcanzar un 80% de conversión en las 15 horas de reacción. De las tablas 31 y 32, se podría inferir que la conversión del sustrato se incrementa con el aumento de temperatura como muestra Sanchez *et al* [62] en la hidrogenación de ácido oleico. El fenómeno anterior podría deberse a la mayor solubilidad de H<sub>2</sub>, es decir a 260°C hay una mayor aceleración a la transferencia de masa en el medio líquido de reacción, compuesto por palmitato de metilo y dodecano, lo que generaría una mayor velocidad en la reacción. Sin embargo a 260°C habría una mayor preferencia a pentadecano, este resultado concordaría con el estudio de Huang *et al* [62] que al incrementar la temperatura de reacción hasta 300°C, se incrementa la conversión de palmitato de metilo, mientras que la selectividad al alcohol cetílico disminuye. Por otro lado a 220°C, la ruta de reacción posiblemente sea la formación de hexadecanal como intermediario y luego el alcohol cetílico, con una selectividad que se encuentra entre 11 y 19 %.



**Figura 55.** Curva de variación de la temperatura y su influencia en la reacción de hidrogenación de palmitato de metilo del catalizador 1%Ru1Ni1/Al.

El catalizador 2%Ru1Ni2/Al\_I fue uno de los preparados por impregnación húmeda, con el fin de realizar una comparación en la metodología de síntesis y su relación con la conversión y selectividad. La tabla 35 muestra el aumento gradual de conversión de palmitato, llegando a un máximo de conversión de 54% con una selectividad máxima de 13% al alcohol luego de 15 horas de reacción. Lo relevante en el catalizador

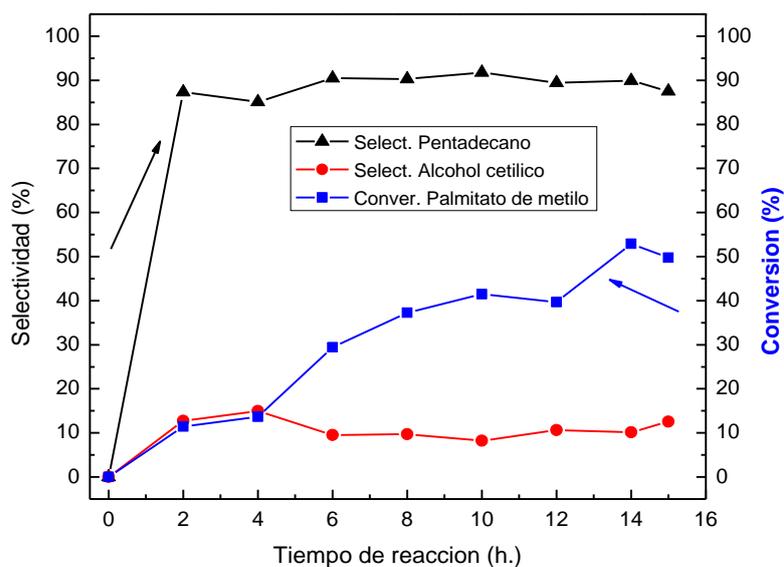
2%Ru1Ni2/Al\_I, fue su capacidad en mantener aproximadamente constante la selectividad a alcohol cetílico en el transcurso de las horas de reacción (figura 56), ya que todos los demás mostraron una disminución progresiva del alcohol a excepción de 4%Ru2Ni1/Al. El fenómeno anterior podría ser asociado a la interacción de las partículas de rutenio y níquel como muestra el perfil TPR de la figura 33c que realizan un trabajo en conjunto para la formación del alcohol. En el perfil TPD-NH<sub>3</sub> de la figura 39a, se puede apreciar una gran cantidad de sitios ácidos que podría estar favoreciendo a la atracción del carbonilo del palmitato de metilo.

Por otro lado el catalizador 2%Ru1Ni2/Al\_I presentó mayor consumo de H<sub>2</sub> (12 ml/g) respecto al calcinado, esto podría ser debido a la reducción no sólo de rutenio y níquel, sino también a los iones cloruro o nitrato posiblemente presentes en el catalizador sin calcinar.

**Tabla 35.** Conversión y selectividad del catalizador 2%Ru1Ni2/Al\_I en la hidrogenación del palmitato de metilo.

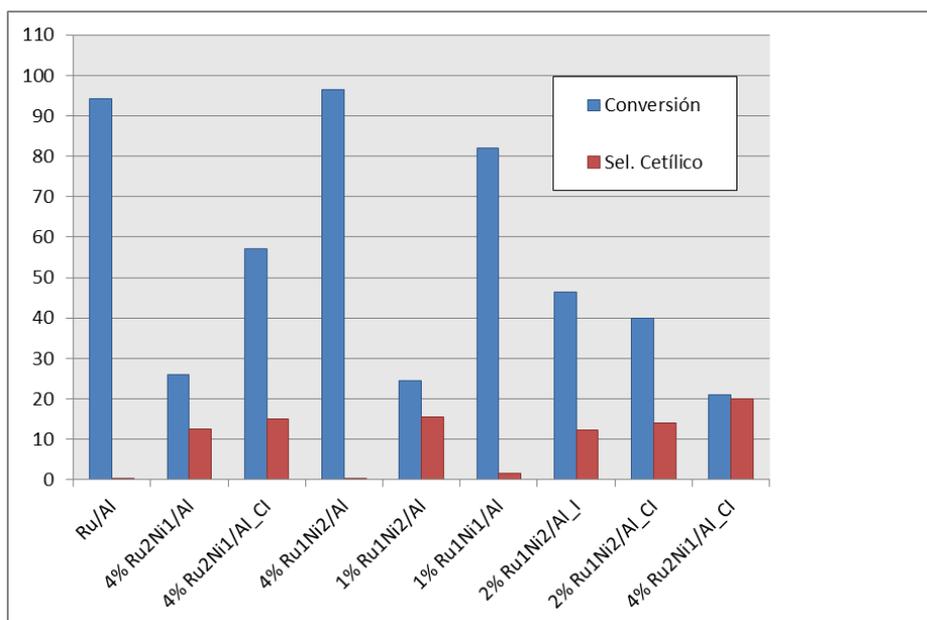
Tiempo (h)	Conversión	Selectividad	Selectividad
	Palmitato de metilo (%)	Al. Cetílico (%)	Pentadecano (%)
2	11.4	12.5	87.5
4	15.5	14.7	85.3
6	30.1	9.4	90.6
8	36.7	9.6	90.4
10	40.2	8.1	91.9
12	39.4	10.4	89.6
14	53.8	10.0	86.5
15	46.4	12.4	87.6

**Condiciones de reacción:** W<sub>cata</sub> = 0.2 g, vol. de PM = 6 ml, vol. de dodecano = 80 ml, temp. = 260°C, presión = 800 PSI de H<sub>2</sub>, agitación = 800 rpm, tiempo de reacción = 15 h.



**Figura 56.** Curva de conversión y selectividad versus tiempo de reacción de 2%Ru1Ni2/Al\_I en la hidrogenación del palmitato de metilo.

La figura 57 muestra el performance de los catalizadores a las 8 horas de reacción de iniciada la reacción, dónde los catalizadores que muestran mayor selectividad de alcohol cetílico son aquellos con carga metálica de rutenio menor a 4% y relación molar Ru/Ni menor a 1.



**Figura 57.** Perfil de conversión y selectividad de los catalizadores Ru-Ni/Al a 8 horas de iniciada la reacción.

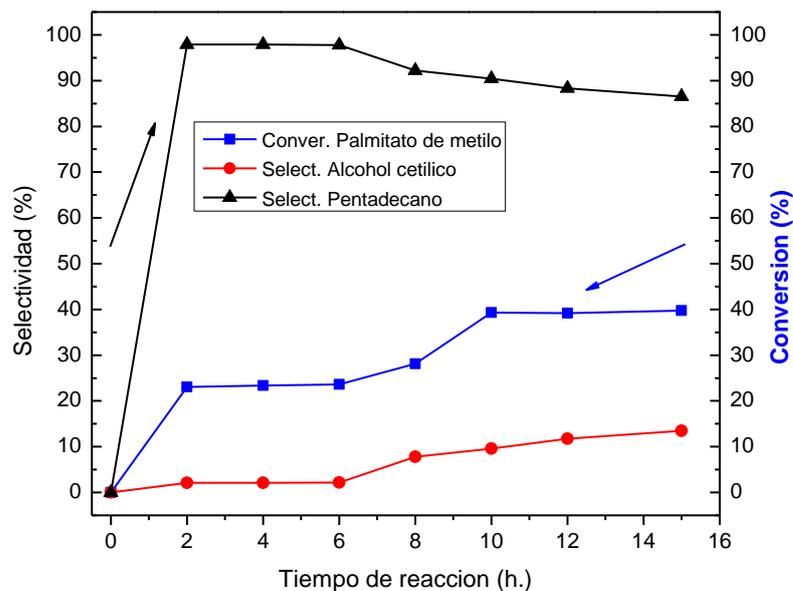
La tabla 36, muestra que el catalizador 2%Ru1Ni2/Al\_CI, tuvo una conversión máxima de 40% luego de 15 horas de reacción y una selectividad a alcohol cetílico de 14%. Además hay un aumento progresivo de la formación del alcohol y disminución del pentadecano, lo que podría dar un indicio que un mayor tiempo de reacción podría aumentar la obtención del alcohol, como muestra la figura 58.

Se observó también una ligera disminución de la conversión en el catalizador 2%Ru1Ni2/Al\_CI (calcinado a 400°C) respecto al no calcinado. Este fenómeno podría estar relacionado con la aparición del pico de difracción en 44° perteneciente a Ru<sup>0</sup> en la figura 36, que ensancha el pico de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Abudukelimu *et al* [63] señalaron que la disminución de la conversión podría estar relacionada a un aumento del tamaño de partícula producto de la calcinación, es decir se generaría una aglomeración de las partículas, así disminuyendo la probabilidad de reacción por tanto una menor conversión de palmitato de metilo.

**Tabla 36.** Conversión y selectividad del catalizador 2%Ru1Ni2/Al\_CI en la hidrogenación del palmitato de metilo.

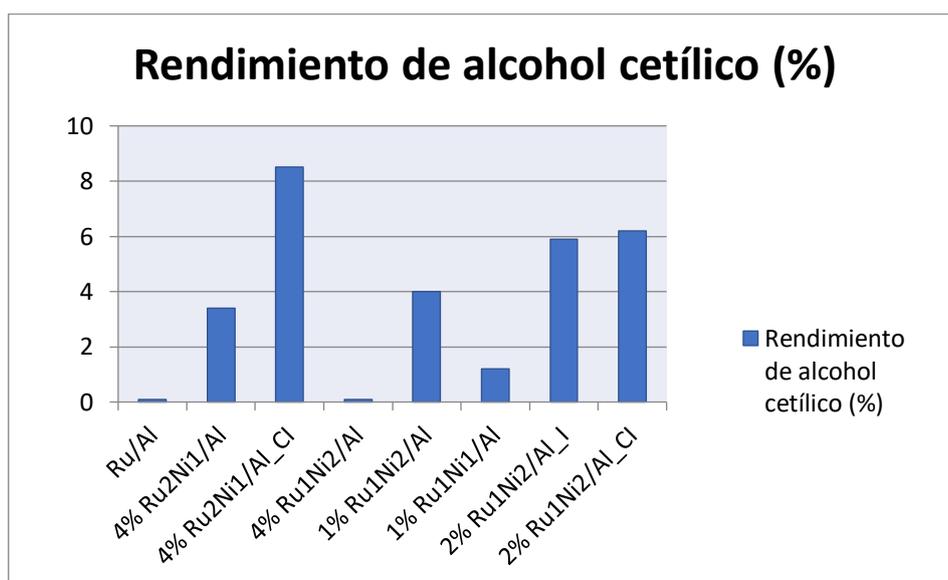
Tiempo (h)	Conversión	Selectividad	Selectividad
	Palmitato de metilo (%)	Al. Cetílico (%)	Pentadecano (%)
2	23.1	2.1	97.9
4	23.3	2.1	97.9
6	23.6	2.2	97.8
8	28.1	7.8	92.2
10	39.3	9.6	90.4
12	39.2	11.7	88.3
15	39.8	13.5	86.5

**Condiciones de reacción:** W<sub>cata</sub> = 0.2 g, vol. de PM = 6 ml, vol. de dodecano = 80 ml, temp. = 260°C, presión = 800 PSI de H<sub>2</sub>, agitación = 800 rpm, tiempo de reacción = 15 h.



**Figura 58.** Curva de conversión y selectividad versus tiempo de reacción del catalizador 2%Ru1Ni2/Al-Cl en la hidrogenación del palmitato de metilo.

La figura 59 muestra que la selectividad a alcohol cetílico obtenido por los catalizadores Ru-Ni es mayor que Ru/Al, justificando el rol del Ni como agente promotor en la hidrogenación selectiva del enlace carbonílico. Sin embargo hay presencia pentadecano en todos los catalizadores.



**Figura 59** Rendimiento de los catalizadores Ru/Al y Ru-Ni/Al.

Para poder dilucidar el mecanismo que sigue la reacción de la figura 48, se tendría que determinar la presencia de CH<sub>4</sub> en la hidrogenólisis del palmitato de metilo, sin embargo el sistema de muestreo del reactor Batch dificulta la determinación del gas, en comparación a un sistema continuo de lecho fijo que tanto gas como líquido son cuantificados en el cromatógrafo. En el caso que la reacción siga la hidredesoxigenación del palmitato, debería haber la presencia de hexadecanal como intermediario para la obtención de alcohol cetílico. Según Chen *et al* [64] las especies acil formadas del ácido palmítico pueden ser transformados hacia la hidrogenación de C=O y/o descarboxilación del mismo, dónde es claro que ambas reacciones son competitivas. La capacidad de promoción de la hidrogenación de C=O es definida como la selectividad hacia alcohol y aldehído que en la presente investigación sería alcohol cetílico y hexadecanal respectivamente. Finalmente mencionan que es importante la formación de sitios bifuncionales metal-ácido, porque estos sitios no sólo mejorarían la hidrogenación de las especies acil, sino también inhiben la descarboxilación del ácido palmítico debido a la disminución de sitios de rutenio solitarios.

#### **5.2.4. Comparativa de los resultados de rendimiento catalítico con otras publicaciones**

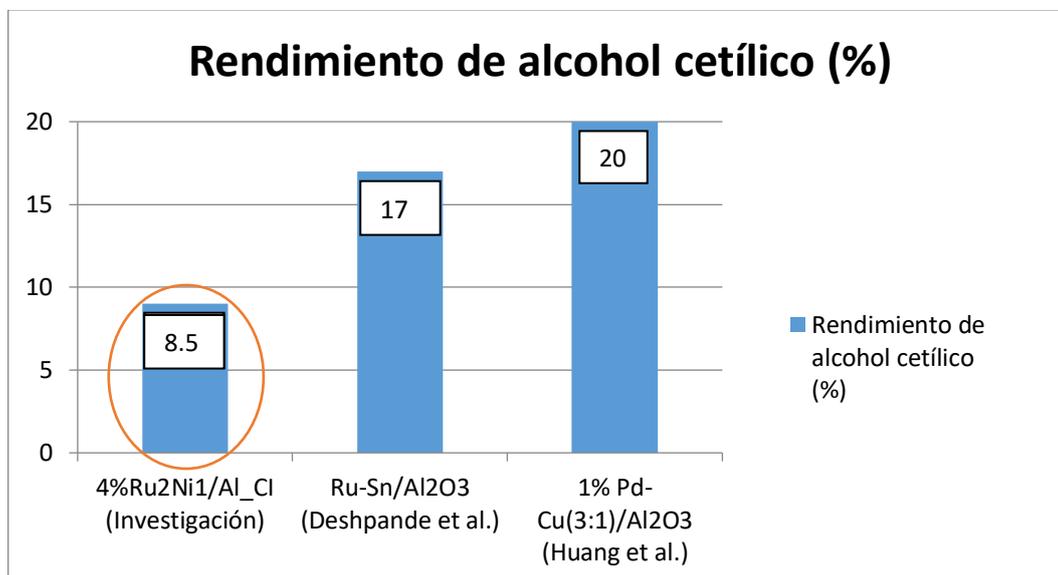
En la literatura se tiene pocos trabajos en la hidrogenación de palmitato y conversión de alcohol cetílico pues la mayoría se enfoca en la hidrogenación de oleato de metilo. Por ejemplo el estudio de Deshpande *et al* [10], quienes sintetizaron el catalizador bimetalico Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por impregnación obteniendo una conversión y selectividad de 30 y 57% respectivamente y un rendimiento de 17% frente al catalizador 4%Ru2Ni1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de ésta investigación, con una conversión y selectividad de 57% y 17% respectivamente y un rendimiento de un 8.5 %, como muestra la figura 60. El catalizador de esos autores, denominado Ru-Sn-B/Al incrementó aún más el rendimiento de alcohol cetílico, sin embargo el realizar un sistema ternario sería materia de investigación en un futuro para los catalizadores Ru-Ni soportados ya que se analizaron otros factores en lugar de ello.

En el caso de la investigación de Huang *et al* [11] con nanocatalizadores Pd-X (M= Cu, Co, Ni) soportados en diatomita, prepararon catalizadores con rendimientos a alcohol cetílico superiores al 50% para todos los catalizadores soportados en diatomita, este tipo de soporte tiene carácter más ácido que la alúmina, tanto así que al ser puesto a reacción de hidrogenación sin ningún tipo de catalizador produjo un 5% de rendimiento a alcohol, es

por ello la justificación de altos rendimientos a alcohol cetílico, no obstante el catalizador 1% Pd-Cu(3:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no obstante el catalizador 1% Pd-Cu(3:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produjo un 20% de rendimiento y además se detectaron pentadecano y hexadecano en los productos de reacción, comparable a los hidrocarburos formados en la presente investigación.

Finalmente, Lin *et al* [12] investigaron catalizadores de Ru-Y/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnación, observándose que el perfil del catalizador Ru-2%Y/TiO<sub>2</sub> mostró una conversión de 93.4% y una selectividad de 99 %, mencionando al itrio como con buen promotor. Es importante el rendimiento de éste catalizador, sin embargo en la investigación desarrollada sobre catalizadores Ru-Ni soportados se propuso emplear un promotor relativamente barato y accesible en el mercado como es el níquel.

Estas son las investigaciones para producción de alcohol cetílico hasta la fecha, es necesario aclarar que la conversión y selectividad, no sólo depende de la preparación del catalizador sino también del diseño del reactor (volumen del reactor, velocidad de agitación, temperatura) que al modificarse podrían mejorar el rendimiento al alcohol.



**Figura 60.** Comparación del rendimiento de alcohol cetílico con otras investigaciones.

### 5.3. RESUMEN DE LOS RESULTADOS

- Se determinó previamente el punto de carga cero ZP0 de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cuyo pH se encuentra alrededor de  $6.6 \pm 0.1$  para la preparación de los catalizadores sintetizados por PA. A pH mayores al ZP0, la superficie estaría cargada negativamente para la mayor adsorción de los cationes metálicos ( $\text{Ru}^{+3}$  y/o  $\text{Ni}^{+2}$ ) en el soporte y disminución de la pérdida de material activo como es reflejado en los análisis EDX.
- Se sintetizaron catalizadores metálicos de rutenio y níquel soportados en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  por el método de precipitación-adsorción (PA) y por impregnación húmeda (IH). En el primer método se sintetizaron monometálicos y bimetálicos que fueron precipitados, secados y reducidos en  $\text{H}_2$ , además se modificó la carga metálica (1 y 4% región de formación de una monocapa metálica) y la relación molar de los metales (Ru/Ni de 0,5 a 2) sobre el soporte. Por otro lado, en la síntesis por IH se realizó la calcinación a  $400^\circ\text{C}$  (para eliminar los componentes volátiles) previo a la reducción en flujo de  $\text{H}_2$ .
- En las isothermas de sorción se observó que los catalizadores sintetizados por PA: 4%Ru1Ni2/Al, 1%Ru1Ni2/Al, 1%Ru1Ni1/Al, así como la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  exhibieron isothermas de tipo IV de acuerdo a la clasificación IUPAC, característico de materiales con micro y mesoporosidad, mientras que las isothermas de los catalizadores 4%Ru2Ni1/Al, Ni/Al y Ru/Al, exhibieron isothermas de tipo IV, característico de materiales mesoporosos. Se pudo detectar que el aumento de la carga metálica generó una disminución del área superficial. Por otro lado, los catalizadores impregnados no mostraron un cambio significativo del área, sin embargo la calcinación a  $400^\circ\text{C}$  aumentó el área superficial específica del catalizador 2%Ru1Ni2/Al\_I, debido probablemente a una aglomeración de partículas en la superficie externa de los poros. Al comparar el área mesoporosa de los catalizadores 4%Ru2Ni1/Al (127  $\text{m}^2/\text{g}$ ) y 4%Ru2Ni1/Al\_CI (157  $\text{m}^2/\text{g}$ ) que fueron preparados por precipitación-adsorción e impregnación húmeda, se puede apreciar que el incremento de la mesoporosidad una vez más conduce a un incremento de la selectividad al alcohol cetílico de 13 a 15% y por tanto del

rendimiento de alcohol cetílico pasando de 3.4% a 8.5%. Este fenómeno se deba posiblemente a una mayor mesoporosidad en el material, que facilitaría la difusión de las moléculas de alcohol cetílico desde el interior del poro hacia el exterior del mismo, es decir ayuda a disminuir las limitaciones a la transferencia de masa.

- En los perfiles TPR de los catalizadores sintetizados por PA se observó picos de reducción de especies de  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  entre 86 y 125°C y de  $\text{RuO}_2$  alrededor de 220°C respectivamente. El perfil del Ni/Al exhibió un pico en 270°C y en 365°C asociados probablemente a la reducción de especies de NiO con diferentes fuerzas de interacción con el soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Mientras que los catalizadores bimetálicos de carga metálica 1% mostraron menor consumo de  $\text{H}_2$  respecto a los de 4%. En el caso de catalizadores IH se observó un mayor consumo de  $\text{H}_2$  que los sintetizados por PA, esto se podría atribuir a que las partículas de los catalizadores preparados por PA no estarían permitiendo el acceso al  $\text{H}_2$ , disminuyendo la reducibilidad. El perfil del catalizador 2%Ru1Ni2/Al\_I exhibió un pico en 223°C que podría atribuirse a la co-reducción simultánea y mayor interacción entre el Ru y el Ni. El catalizador similar 2%Ru1Ni2/Al\_CI tuvo un consumo de 8.8 ml/g frente a 11.9 ml/g para 2%Ru1Ni2/Al\_I, es decir que al someter a calcinación hay una disminución del consumo de  $\text{H}_2$  en un 26%. Esto posiblemente es debido a la disminución de iones cloruro y nitrato presentes en los precursores luego de la calcinación, que podrían estar sujetos a reducción con  $\text{H}_2$ . Por otro lado, el catalizador 4%Ru2Ni1/Al exhibió un consumo de 23.8 ml/g a 200 °C frente al sintetizado por PA, con un consumo de 2.7 ml/g a 100°C, que indicaría una mayor interacción metal-soporte en el primero y, por tanto, la influencia del método de preparación en la reducción de las especies soportadas de rutenio y níquel ha sido sustancial.
- Los análisis por XRD muestran que el precipitado formado en la síntesis por PA, no generó picos de difracción, sólo se visualizaron picos para la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  empleada como soporte. En los difractogramas de los catalizadores reducidos en  $\text{H}_2$  como el Ru/Al y Ni/Al, no se visualizaron picos debido posiblemente a una alta dispersión, mientras que en el difractograma del catalizador 4%Ru2Ni1/Al se observó un pico pequeño en la posición  $2\theta = 43.9^\circ$  asociado posiblemente a  $\text{Ru}^0$ , que indicaría que

el níquel agregado generaría una ligera menor dispersión de las partículas de rutenio. En la muestra 4%Ru1Ni2/Al se observó también la presencia de un pico pequeño en  $44.3^\circ$  perteneciente a  $\text{Ni}^0$ , posiblemente a una menor dispersión de estas partículas como consecuencia de un mayor contenido de níquel que permitiría un contacto con las partículas de  $\text{Ru}^0$ , facilitando así la reducción. Por último, en el difractograma del catalizador 2%Ru1Ni2/Al\_CI se muestra un ensanchamiento del pico de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  entre  $44$  y  $47^\circ$ . Esta región de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  podría ensancharse debido posiblemente al aumento de intensidad de los picos del  $\text{Ru}^0$  y especies de níquel (metal y óxido). Este ensanchamiento podría ser debido a la aglomeración de las partículas metálicas producto de la calcinación. El catalizador Ru/Al\_CI, muestra un ensanchamiento de los picos de la gama alúmina en las posiciones  $38.1$ ,  $42.2$  y  $44.0^\circ$ , asociado posiblemente al rutenio metálico, esta presencia de picos estaría relacionado a un aumento del tamaño de partícula del  $\text{Ru}^0$  y por tanto a una menor conversión de palmitato de metilo en comparación con el sintetizado por precipitación - adsorción

- En los perfiles de TPD- $\text{NH}_3$  se visualizó que la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no presenta picos definidos de acidez. La incorporación de Ru al soporte en el catalizador Ru/Al generó un ligero aumento en la desorción de  $\text{NH}_3$  de  $14.9$  a  $16.4$  mmol/g. El perfil del catalizador 4%Ru2Ni1/Al exhibió la formación de un pico de desorción en  $190^\circ\text{C}$  en la región de acidez débil con la presencia de níquel, mientras que el perfil del catalizador 4%Ru1Ni2/Al mostró un pico en  $230^\circ\text{C}$  con una ligera disminución de sitios ácidos de  $33.3$  a  $30.8$  mmol/g respecto a 4%Ru2Ni1/Al, mientras que hay una ligera disminución de los sitios débiles, medios, y fuertes de acidez. Por otro lado, el catalizador 1%Ru1Ni1/Al, generó una disminución significativa de los sitios ácidos totales de  $30.5$  a  $17.4$  mmol/g comparado con 1%Ru1Ni2/Al en la región de acidez media y fuerte, donde se reducen en casi en  $50\%$ , debido probablemente al incremento en composición de rutenio, así presentaría una mayor cantidad de sitios activos hidrogenantes que facilitarían la reducción de las especies de níquel así disminuyendo la acidez. Finalmente el perfil TPD- $\text{NH}_3$  del catalizador 2%Ru1Ni2/Al\_I fue el que exhibió un mayor consumo de  $\text{NH}_3$  ( $66.2$  mmol/g) respecto a los preparados por PA, con mayor énfasis en los sitios débiles y medios.

- Los perfiles de TPD-H<sub>2</sub> de los catalizadores muestran en general picos de desorción a temperaturas mayores de 200°C con una tendencia al incremento de sitios de desorción de partículas metálicas (zona I) conforme se le agrega níquel a las especies metálicas de rutenio. En el perfil TPD-H<sub>2</sub> del catalizador 4%Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al se observa un ligero incremento de la cantidad desorbida correspondiente a la zona I y II con la sola presencia de níquel respecto al Ru/Al. Mientras que el catalizador 4%Ru<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>/Al muestra un aumento significativo de la desorción de H<sub>2</sub> en todas las zonas en comparación de los demás catalizadores, atribuido posiblemente a un aumento composicional de níquel metálico en el material. En este catalizador es notable la cantidad desorbida de H<sub>2</sub>, indicativo de una mayor dispersión de las partículas metálicas, así como una mayor interacción metal – soporte. El incremento de níquel estaría generando un proceso de mayor dispersión metálica. Tomando en cuenta que la aglomeración de partículas metálicas produce menos sitios de quimisorción fuerte de H<sub>2</sub>, ya que la densidad electrónica de la superficie metálica de los átomos se incrementa debilitándose el enlace metal – hidrógeno por tanto habiendo mayor desorción de gas. Esta idea del incremento de la dispersión podría ser reforzada con el difractograma de la figura 36d, donde la señal del Ru<sup>0</sup> en 43.9° disminuye producto del incremento del níquel y la señal de Ni<sup>0</sup> aparece en 44.3°. Además hay una disminución de los sitios ácidos desde 33.3 a 30.8 mmol NH<sub>3</sub>-STP/g, a consecuencia del incremento de níquel en la composición del catalizador 4%Ru<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>/Al.
- La microscopia electrónica de barrido del catalizador Ru/Al, morfológicamente muestra que hay presencia de zonas con pequeñas partículas en forma de esfera, cuya composición química elemental disminuye de 4 a 3.2% para el rutenio, es decir una disminución de un 20%, esto debido posiblemente a la pérdida del precursor de rutenio en la solución al momento de la precipitación. De igual manera para el catalizador 4%Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al hay presencia de pequeñas partículas en forma de esfera, mientras que los valores de porcentaje de masa para el rutenio y níquel reportados son 4.2 y 1.2% respectivamente que son cercanos a los teóricos para cada metal. Estos valores de Ru y Ni son ligeramente mayores a los teóricos, este efecto de aumento de carga, podría deberse a que el método de síntesis incorpora eficientemente el metal en el soporte. Por otro lado, los catalizadores 1%Ru<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub>/Al

y 1%Ru1Ni2/Al muestran también una morfología similar a sus predecesores, la composición química de ambos coinciden a los reportados teóricamente tanto para rutenio como para níquel. Finalmente el análisis SEM del catalizador 4%Ru1Ni2/Al\_CI sintetizado por impregnación húmeda muestra una superficie más heterogénea en comparación con los catalizadores preparados por precipitación-adsorción. Es posible que el tratamiento de calcinación a 400°C genere la aglomeración de las partículas de rutenio y níquel, como se puede corroborar en su respectivo difractograma.

- La curva de conversión y selectividad muestra una alta conversión del catalizador Ru/Al, sin embargo no es selectivo a alcohol cetílico. La presencia del Ni en el sistema bimetalico Ru-Ni permitió la formación de alcohol cetílico y pentadecano así como posiblemente otros hidrocarburos. La generación de estos compuestos esta asociada a dos vias de reacción como son la hidrogenólisis - descarboxilación conduciendo a la generación de pentadecano (C<sub>15</sub>) y por otro lado la hidredesoxigenación - hidrogenación produciendo alcohol cetílico y subsiguiente trazas de hexadecano (C<sub>16</sub>). La temperatura es un factor importante en la selectividad al alcohol cetílico, ya que el catalizador 1%Ru1Ni1/Al sometido a 220°C presentó una mayor selectividad a alcohol cetílico llegando a un 11% comparado con 260°C donde apenas alcanza un 1.5% de alcohol cetílico como muestra la tabla 37, por ello se podría decir que a 220°C favorece a la ruta de hidrogenólisis – descarboxilación, en comparación a 260°C que generó mayor contenido de pentadecano.
- El método de preparación del catalizador 4%Ru2Ni1/Al fue determinante en la obtención del alcohol cetílico, ya que por PA e IH se obtuvieron rendimientos de 3.4% y 8.5% respectivamente, mostrados en la tabla 37, esto podría deberse a que por PA habría una mayor dispersión de las mismas como muestra el DRX, por tanto es más probable que las partículas de rutenio y el níquel trabajen de forma independiente frente al sintetizado por IH que tendrían partículas superficialmente más expuestas en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una co-reducción simultánea, por tanto mayor interacción entre el Ru y el Ni como muestra el perfil de TPR. Por otro lado una menor dispersión estaría permitiendo la formación de sitios selectivos a la

hidrogenación de C=O facilitando el proceso de reacción - transferencia del hidrógeno adsorbido en el Ru<sup>0</sup> y la adsorción electrónica del oxígeno del carbonilo con las especies ácidas de níquel y formando de esta manera alcohol cetílico.

**Tabla 37.** Resultados de reacción de los catalizadores Ru-Ni soportados.

<b>Catalizador</b>	<b>Método de prep.</b>	<b>Tiempo (h.)</b>	<b>Conversión (%)</b>	<b>Selectividad Al. Cetílico (%)</b>	<b>Rendimiento Al. Cetílico (%)</b>
Ru/Al	PA	15	94	1 < *	0.1
4%Ru2Ni1/Al	PA	15	26	13	3.4
4%Ru2Ni1/Al_CI	IH	9	57	15	8.5
2% Ru2Ni1/Al_CI	IH	9	30	20	6.2
4%Ru1Ni2/Al	PA	15	96	1 < *	0.1
1%Ru1Ni2/Al	PA	15	25	16	4
1%Ru1Ni1/Al_220	PA	25	60	11	6.6
1%Ru1Ni1/Al	PA	15	82	1.5	1.2
2%Ru1Ni2/Al_I	IH	15	46	13	5.9
2%Ru1Ni2/Al_CI	IH	15	40	14	5.6

(\*) Selectividad menor al 1 %

## 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 6.1. CONCLUSIONES

- De los resultados obtenidos, hay evidencia de la conversión de palmitato de metilo y selectividad a alcohol cetílico, así como pentadecano en los catalizadores preparados por precipitación-adsorción (PA) e impregnación húmeda (IH). El níquel empleado en los catalizadores cumple la función de promover la selectividad a alcohol cetílico probablemente bajo la forma no metálica. La selectividad a alcohol cetílico se hace efectiva cuando está interactuando con los centros activos de rutenio metálico. Esto se comprobó para ambos métodos de preparación aplicados. Por ejemplo, en los catalizadores 4% Ru/Al y 4% Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al (ambos preparados por PA) la selectividad aumenta de < 1% a 13% y en los catalizadores 4% Ru/Al\_CI y 4% Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al\_CI (ambos preparados por IH) la selectividad aumenta de 1 a 15%.
- La reducción de la carga de rutenio de 4% a 2%, condujo a mejores selectividades a alcohol cetílico como se muestra en los catalizadores 4% Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al\_CI y 2% Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al\_CI (ambos preparados por IH), la selectividad aumentó de 15 a 20%. El aumento en la composición de Ni, por ejemplo, en los catalizadores 4% Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al y 4% Ru<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>/Al, condujeron a una disminución de la selectividad a alcohol cetílico de 13% a menos de 1%. El método de IH permitió potenciar la conversión y el rendimiento a alcohol cetílico, como se observó al comparar los catalizadores 4% Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al (preparado por PA) y 4% Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al\_CI (preparado por IH) donde la conversión creció de 26 a 57 y el rendimiento aumentó de 3.4 a 8.5%.
- La temperatura de reacción a 220 °C comparada con 260°C permitió una hidrogenación más selectiva a alcohol cetílico. En general, los efectos favorables a la selectividad a alcohol cetílico se relacionan probablemente con la mayor presencia de especies reducidas, que se refleja en una mejor adsorción de H<sub>2</sub> verificado por la técnica TPD-H<sub>2</sub>. así como la mayor presencia de sitios ácidos medios monitoreada por la técnica TPD-NH<sub>3</sub>.

## 6.2. RECOMENDACIONES

1. Realizar análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (XPS) a los catalizadores, con el objetivo de confirmar superficialmente el estado químico del rutenio y níquel en sus formas metálica, óxido o hidróxido.
2. Sintetizar nuevos catalizadores soportados en  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por impregnación húmeda, introduciendo algún promotor como el boro, como lo señalan algunas publicaciones.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Mazzieri, Vanina A., Sad, Mario R., Vera, Carlos R., Pieck, Carlos L., & Grau, Ricardo. (2010). Preparation and characterization of Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the hydrogenation of fatty acid methyl esters. *Química Nova*, 33(2), Disponible de: <https://doi.org/269-272.10.1590/S0100-40422010000200007>
2. Miyake, Takanori & Makino, Takahiko & Taniguchi, Shin-ichi & Watanuki, Hiroko & Niki, Tomohiro & Shimizu, Shizuka & Kojima, Yuki & Sano, Makoto. (2009). Alcohol synthesis by hydrogenation of fatty acid methyl esters on supported Ru-Sn and Rh-Sn catalysts. *Applied Catalysis A-general - APPL CATAL A-GEN.* 364.108-112. Disponible de: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.036>
3. Chemicalsafetyfacts.org. Alcohol cetílico, usos y beneficios. Recuperado de: <https://www.chemicalsafetyfacts.org/es/alcohol-cetilico/>
4. Shen X, Garces LJ, Ding Y, Laubernds K, Zerger RP, Aindow M, et al. Behavior of H<sub>2</sub> chemisorption on Ru/TiO<sub>2</sub> surface and its application in evaluation of Ru particle sizes compared with TEM and XRD analyses. *Appl Catal A Gen.* 2008; 335(2):187–95. Disponible de: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.11.017>
5. S.M. Santos, A.M. Silva, E. Jordao, M.A. Fraga. Hydrogenation of dimethyl adipate over bimetallic catalysts, *Catalysis Communications* 5 (2004) 377–381. Disponible de: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.05.002>
6. A. da S. Corradini, G.G. Lenzi, M.K. Lenzi, C.M.F. Soares, O.A.A. Santos, Characterization and hydrogenation of methyl oleate over Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru-Sn/TiO<sub>2</sub> catalysts, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 4865–4870. Disponible de: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.040>
7. M.J. Mendes, O.A.A. Santos, E. Jordão, A.M. Silva, Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts, *Applied Catalysis A: General* 217 (2001) 253–262. Disponible de: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00613-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00613-5)
8. Y. Pouilloux, F. Autin, C. Guimon; Hydrogenation of Fatty Esters over Ruthenium–Tin Catalysts; Characterization and Identification of Active Centers; Volume 176, Issue 1, 15 May 1998, Pages 215-224. Disponible de: <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2044>
9. David A. Echeverri, Juan M. Mari'n, Gloria M. Restrepo, Luis A. Rios; Characterization and carbonylic hydrogenation of methyl oleate over Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

Effects of metal precursor and chlorine removal; *Applied Catalysis A: General* 366 (2009) 342–347. Disponible de: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.029>

10. Deshpande VM, Ramnarayan K, Narasimhan CS. Studies on ruthenium-tin boride catalysts II. Hydrogenation of fatty acid esters to fatty alcohols. *J Catal.* 1990;121(1):174–82. Disponible de: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90227-B](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90227-B)
11. Huang C, Zhang H, Zhao Y, Chen S, Liu Z. Diatomite-supported Pd-M (M=Cu, Co, Ni) bimetal nanocatalysts for selective hydrogenation of long-chain aliphatic esters. *J Colloid Interface Sci.* 2012; 386(1):60–5. Disponible de: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.032>
12. Lin, Q., Zheng, H.R., Zheng, G.C., Li, X.Z. and Lou, B.Y. (2014) Effects of Yttrium Doping on the Performance of Ru-Based Catalysts for Hydrogenation of Fatty Acid Methyl Ester. *International Journal of Organic Chemistry*, 4, 219-224. Disponible de: <https://doi.org/10.4236/ijoc.2014.44025>
13. Kluson P, Cerveny L. Selective hydrogenation over ruthenium catalysts. *Appl Catal A, Gen.* 1995;128(1):13–31. Disponible de: [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00046-1](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00046-1)
14. Kluson P, Had J, Belohlav Z, Lambert CK. Selective hydrogenation of toluene over ruthenium catalysts prepared by the sol-gel method. *Appl Catal A, Gen.* 1997;149(2):331–9. Disponible de: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00278-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00278-5)
15. Ong, A.S.H.Cheah, K.Y.Choo YM. Oleochemicals from palm oil and palm kernel oil.pdf. 1989.
16. European Committee for Standardisation. Automotive Fuels. Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for Diesel Engines. Requirements and Test Methods. European Standard EN 14214 (2003).
17. Bart, J.C.J.; Palmeri, N.; Cavallaro, S. Biodiesel science and technology: from soil to oil. Woodhead Publishing Ltd. (2010).
18. Biodiesel. Disponible de : [http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web\\_sites/02-03/biofuels/what\\_biodiesel.htm](http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/02-03/biofuels/what_biodiesel.htm).

19. Leung DYC, Wu X, Leung MKH. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl Energy*. 2010; 87(4):1083–95. Disponible de: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>
20. Metil palmitato, Pubchem, open chemistry database. Disponible de [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methyl\\_palmitate#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methyl_palmitate#section=Top).
21. Abdelmoez W, Mustafa A. Oleochemical Industry Future through Biotechnology. *J Oleo Sci*. 2014;63(6):545–54. Disponible de: <https://doi.org/10.5650/jos.ess14022>
22. Monick, J A; Fatty alcohols; *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 1982. 56; 853A – 861A.
23. Nordegren, Thomas; *The A-Z Encyclopedia of Alcohol and Drug Abuse*. Universal Publishers; 2002 p. 165.
24. Smolinske, Susan C; *Handbook of Food, Drug, and Cosmetic Excipients*. CRC Press; 1992 p. 75–76.
25. Pritchard J, Filonenko GA, Van Putten R, Hensen EJM, Pidko EA. Heterogeneous and homogeneous catalysis for the hydrogenation of carboxylic acid derivatives: History, advances and future directions. *Chem Soc Rev*. 2015; 44(11):3808–33. Disponible de: <https://doi.org/10.1039/C5CS00038F>
26. Donati G, Paludetto R. Batch and semibatch catalytic reactors (from theory to practice). *Catal Today*. 1999; 52(2–3):183–195. Disponible de: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00075-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00075-9)
27. Marco Mazzotti, *Introduction to Chemical Engineering: Chemical Reaction Engineering*. ETH Swiss Federal Institute of Technology Zurich Separation Processes Laboratory. 2015.
28. Fernando Tiscareño Lechuga. *Reactor por lotes*. Editorial Reverté. Reactores químicos con multireacción. 1<sup>era</sup> edición. México D.F. 2008. 153-154.
29. Deraz NM. The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: II. Deposition-precipitation and adsorption methods. *J Ind Environ Chem*. 2018;2(2):1-3
30. María Amparo Sánchez. *Obtención de alcoholes grasos insaturados mediante hidrogenación selectiva de ácidos y ésteres en catalizadores de Ru-Sn y Ru-Ge soportados*. Tesis de doctorado. Instituto de investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE).

31. Trueba M, Trasatti SP.  $\gamma$ -alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects. *Eur J Inorg Chem.* 2005;(17):3393–403. Disponible de: <https://doi.org/10.1002/ejic.200500348>
32. A. Ionescu, A. Allouche, J. P. Aycard, M. Rajzmann, F.Hutschka, Study of  $\gamma$ -Alumina Surface Reactivity: Adsorption of Water and Hydrogen Sulfide on Octahedral Aluminum Sites. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 9359–9366. Disponible de: <https://doi.org/10.1021/jp020145n>
33. Mazzieri, Vanina & Coloma-Pascual, Fernando & Arcoya, A. & L'Argentière, P. & Fígoli, N.. (2003). XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Surface Science.* 210. 222-230. Disponible de: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00146-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00146-6).
34. Suppino R. S. Hidrogenação de compostos aromáticos em fase líquida com catalisadores à base de metais do grupo VIII suportados em alumina via impregnação úmida. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2014. Tese de Doutorado.
35. Russel, W.B., Saville, D.A., and Schowalter, W.R. (1989). *Colloidal Dispersions.* Cambridge University Press. Disponible de: <https://doi.org/10.1002/jctb.280540216>
36. Augustine, R. L. (1996). *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist.* New York: M. Dekker.
37. Gonzalez Carballo JM. Diseño de catalizadores de rutenio para la síntesis fischer - tropisch. Universidad Autónoma de Madrid; 2012.
38. N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, B.D. McNicol, Temperature programmed reduction, *Catalysis Reviews*, 24 (1982) 233-309. Disponible de: <https://doi.org/10.1080/03602458208079654>
39. Bunaciu AA, Udriștioiu E gabriela, Aboul-Enein HY. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Crit Rev Anal Chem.* 2015;45(4):289–99. Disponible de: <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
40. Burton AW, Ong K, Rea T, Chan IY. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009;117(1–2):75–90. Disponible de: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.06.010>

41. Temperature-Programmed Desorption (TPD) For Characterizing The Acid Sites On Oxide Surfaces. Disponible de <<https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1475>>.
42. Muhler M, Nielsen LP, Törnqvist E, Clausen BS, Topsøe H. Temperature-programmed desorption of H<sub>2</sub> as a tool to determine metal surface areas of Cu catalysts. *Catal Letters*. 1992; 14(3–4):241–9. Disponible de: <https://doi.org/10.1007/BF00769661>
43. Scanning Electron Microscopy (SEM). S. Swapp, University of Wyoming. Disponible de [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html).
44. Suppino RS, Landers R, Cobo AJG. Influence of noble metals (Pd, Pt) on the performance of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts for toluene hydrogenation in liquid phase. *Appl Catal A*. 2016; 525: 41–9. Disponible de: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.06.038>
45. Li LJ, Yi WJ, Liu TW, Huang C, Chao ZS. Hydrogenation of 3-hydroxypropanal into 1,3-propanediol over bimetallic Ru-Ni catalyst. *RSC Adv*. 2017; 7(51):32027–37. Disponible de: <https://doi.org/10.1039/C7RA01184A>
46. Luo Z, Zheng Z, Li L, Cui YT, Zhao C. Bimetallic Ru-Ni Catalyzed Aqueous-Phase Guaiacol Hydrogenolysis at Low H<sub>2</sub> Pressures. *ACS Catal*. 2017;7(12):8304–13. Disponible de: <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02317>
47. Ganzaroli, D. R.; hidrogenação do tolueno em fase líquida com catalisadores de Ni e Ru suportados em alumina: efeitos do pH e da natureza do agente redutor empregados na preparação dos sólidos por impregnação úmida. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2014. Tese de Mestrado.
48. Bodong Li, Juan Wang, Youzhu Yuan, Hiroko Ariga, Satoru Takakusagi, and Kiyotaka Asakura. Carbon Nanotube-Supported RuFe Bimetallic Nanoparticles as Efficient and Robust Catalysts for Aqueous-Phase Selective Hydrogenolysis of Glycerol to Glycols. *ACS Catalysis* 2011 1 (11), 1521-1528. Disponible de: <https://doi.org/10.1021/cs200386q>
49. Abudukelimu N, Xi H, Gao Z, Zhang Y, Ma Y, Mamat X, et al. Preparation and Characterization of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts by adsorption-precipitation-activation method and Selective Hydrogenation of Dimethyl Maleate to Dimethyl Succinate. *Mater Sci Eng with Adv Res*. 2015;1(1):37. Disponible de: <https://doi.org/10.24218/msear.2015.05>

50. Lazaridis PA, Karakoulia S, Delimitis A, Coman SM, Parvulescu VI, Triantafyllidis KS. D-Glucose hydrogenation/hydrogenolysis reactions on noble metal (Ru, Pt)/activated carbon supported catalysts. *Catal Today*. 2015;257(Part 2):281–90. Disponible de: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.12.006>
51. Wang L, Abudukelimu N, Ma Y, Qing S, Gao Z, Eli W. Enhanced Ru/Alumina catalyst via the adsorptionprecipitation (AP) method for the hydrogenation of dimethyl maleate. *React Kinet Mech Catal*. 2014; 112(1):117–29. Disponible de: <https://doi.org/10.1007/s11144-014-0680-8>
52. Nawdali M, Bianchi D. The impact of the Ru precursor on the adsorption of CO on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: amount and reactivity of the adsorbed species (2002) *Appl Catal A* 231:45–54. Disponible de: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00922-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00922-X)
53. Wang S, Yin Q, Guo J, Ru B, Zhu L. Improved Fischer-Tropsch synthesis for gasoline over Ru, Ni promoted Co/HZSM-5 catalysts. *Fuel*. 2013;108:597–603. Disponible de: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.021>
54. Valdés-Martínez OU, Suárez-Toriello VA, Reyes JA d. los, Pawelec B, Fierro JLG. Support effect and metals interactions for NiRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> catalysts in the hydrodeoxygenation of phenol. *Catal Today*. 2017; 296:219–27. Disponible de: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.007>
55. Braos-García P, García-Sancho C, Infantes-Molina A, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A. Bimetallic Ru/Ni supported catalysts for the gas phase hydrogenation of acetonitrile. *Appl Catal A Gen*. 2010; 381(1–2):132–44. Disponible de: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.061>
56. Molina AI, Gralberg E, A, Cecilia JA, Finocchio E, Rodríguez-Castellón E. Nickel and Cobalt phosphide as effective catalysts for oxygen-removal of dibenzofuran: Role of contact time, hydrogen pressure and hydrogen/feed molar ratio. *Catal Sci Technol*. 2015; 5:967 –78. Disponible de: <https://doi.org/10.1039/C5CY00282F>
57. Suppino RS, Landers R, Cobo AJG. Partial hydrogenation of benzene on Ru catalysts: Effects of additives in the reaction medium. *Appl Catal A Gen*. 2013;452:9–16. Disponible de: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.034>
58. Deliy I V., Vlasova EN, Nuzhdin AL, Gerasimov EY, Bukhtiyarova GA. Hydrodeoxygenation of methyl palmitate over sulfided Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *RSC Adv*. 2014;4(5):2242–50. Disponible de: <https://doi.org/10.1039/C3RA46164E>

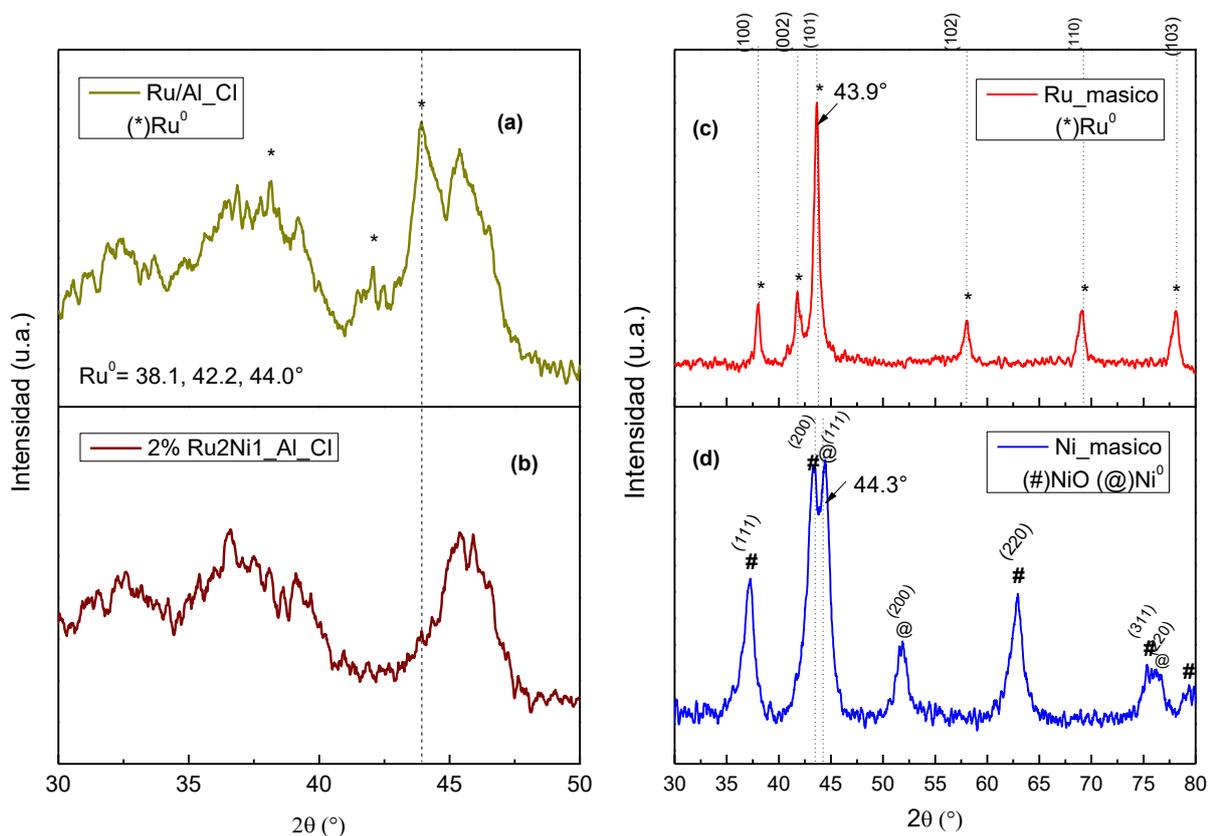
59. Echeverri DA, Rios LA, Marin JM. Hidrogenación de metil oleato con catalizadores de Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Método sol-gel vs. impregnación. *Inf Tecnol.* 2010;21(3):77–86.
60. V. O. Rodina, D. Y. Ermakov, A. A. Saraev, S. I. Reshetnikov, and V. A. Yakovlev, “Influence of reaction conditions and kinetic analysis of the selective hydrogenation of oleic acid toward fatty alcohols on Ru-Sn-B/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the flow reactor,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 209, pp. 611–620, 2017. Disponible de: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.012>
61. S. I. Taniguchi, T. Makino, H. Watanuki, Y. U. Kojima, M. Sano, and T. Miyake, “Effect of Pt addition to Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on hydrogenation of methyl laurate,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 397, no. 1–2, pp. 171–173, 2011. Disponible de: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.02.024>
62. Sánchez MA, Pouilloux Y, Mazzieri VA, Pieck CL. Influence of the operating conditions and kinetic analysis of the selective hydrogenation of oleic acid on Ru-Sn-B/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl Catal A Gen.* 2013;467:552–8. Disponible de: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.014>.
63. Nuermaimaiti Abudukelimu, Hongjuan Xi, Zhixian Gao, Yagang Zhang, Yubo Ma, et al. (2015) Preparation and Characterization of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts by adsorption-precipitation-activation method and Selective Hydrogenation of Dimethyl Maleate to Dimethyl Succinate. *Mater. Sci. Eng. Adv. Res* 1(1): 31-37. Disponible de: <https://doi.org/10.24218/msear.2015.05>.
64. Chen L, Li Y, Zhang X, Zhang Q, Wang T, Ma L. Mechanistic insights into the effects of support on the reaction pathway for aqueous-phase hydrogenation of carboxylic acid over the supported Ru catalysts. *Appl Catal A Gen.* 2014;478:117–28. Disponible de: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.038>.
65. Venta de Alcohol cetílico, Mercado libre Argentina. Recuperado de: [https://articulo.mercadolibre.com.ar/MLA-623461332/cetilico\\_JM?quantity=1&variation=39322671265](https://articulo.mercadolibre.com.ar/MLA-623461332/cetilico_JM?quantity=1&variation=39322671265)
66. Romero A, Nieto-Márquez A, Alonso E. Bimetallic Ru:Ni/MCM-48 catalysts for the effective hydrogenation of D-glucose into sorbitol. *Appl Catal A Gen.* 2017;529:49–59. Disponible de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2016.10.018>
67. Luisa Ramón García, Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5. Centro de Investigación en Energía. Universidad Nacional Autónoma de México. Septiembre 2007. México. Recuperado de: <http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/ManualJade65.pdf>

68. Julian R.H. Ross, *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications*, Elsevier, 2012.
69. Mario Hurtado Cotillo, *Catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel (II) y hierro (III) soportados sobre TiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la deshidrogenación oxidativa del etano a etileno*. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. 2017. Tesis de maestría.
70. Martínez-Prieto LM, Puche M, Cerezo-Navarrete C, Chaudret B. Uniform Ru nanoparticles on N-doped graphene for selective hydrogenation of fatty acids to alcohols. *J Catal.* 2019;377:429–37. Disponible de: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.07.040>
71. Da-Silva JW, Cobo AJG. The role of the titania and silica supports in Ru-Fe catalysts to partial hydrogenation of benzene. *Appl Catal A Gen.* 2003;252(1):9–16. . Disponible de: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00364-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00364-8).

## ANEXOS

### A.1. Análisis por difracción de rayos X

Los difractogramas de la figura A.1 (c y d) corresponden a catalizadores másicos (no soportados) sintetizados por precipitación- adsorción, los cuales no se caracterizaron con otras técnicas debido al bajo “performance” y a la desactivación del mismo durante la reacción de hidrogenación. El tamaño de cristalita del rutenio metálico es 16.4 nm. No se pudo determinar el tamaño de cristalita para los catalizadores soportados debido a que los picos del rutenio y níquel son enmascarados por los picos de difracción del soporte o son pequeños para poder calcularlo.



**Figura A.1** Difractogramas de los catalizadores: a) Ru/Al-Cl, b) 2% Ru<sub>2</sub>Ni/Al-Cl, c) Ru másico y (d) níquel másico.

## A.2. Componentes del reactor Batch

El reactor consta de:

- El vaso reactor de acero inoxidable de 500 ml. Tapa de reactor incluye el empaque.
- Abrazadera de seguridad
- Cuatro pernos de ajuste de las abrazaderas
- Ocho pernos de ajustes de la tapa
- Termocupla
- Manómetro
- Válvula de seguridad,
- Dos asas para manipular el reactor.
- Línea de alimentación al reactor, con válvula de cierre
- Tubería de conexión al tanque de suministro de gases (nitrógeno e hidrogeno) Caja de control (suministro de eléctrico y control de temperatura)

## A.3. Procedimiento para el armado del reactor de hidrogenación

1. Estando desarmado el reactor (sin tapa y sin pernos), para armar el reactor con los materiales a reaccionar, se inicia colocando la tapa del reactor, teniendo cuidado que debe encajar la tapa, esta puede girar sobre su radio, esto demuestra que está alineada.



2. Colocar las abrazaderas alrededor del reactor, las abrazaderas deben coger la tapa y el borde del reactor. La orientación de las abrazaderas es tal que se debe hacer coincidir las dos letras "A" marcadas en la parte superior de ambas abrazaderas con las otras dos marcadas en la tapa. En las orejas de las abrazaderas están los orificios para los pernos, allí colocar las asas y poner los pernos con sus tuercas. Ajustar los pernos con las manos.



3. Colocar los ocho pernos de la tapa, ajustar con la mano, aplicar un ajuste suave con la llave de boca. El orden de ajustes es aplicando ajustes en cruz respecto al primer perno. Ajustar completo los pernos de las abrazaderas y terminar ajustando los pernos de la tapa.

4. Para la alimentación de gases, primero colocar la manguera de suministro de gas nitrógeno, ajustar las conexiones, abrir las válvulas para permitir el ingreso de nitrógeno al reactor, descargar el nitrógeno. El objetivo es retirar oxígeno del reactor. Repetir el lavado.



Desconectar la manguera de nitrógeno y colocar la manguera de hidrogeno, ajustar las conexiones, abrir las válvulas para permitir el ingreso de hidrogeno al reactor, descargar el hidrogeno. Nuevamente llenar el reactor con hidrogeno y llevarlo a la presión de inicio **Po**.

Cerrar las válvulas. Esta es la presión con la que inicia el trabajo del reactor antes de iniciar el calentamiento a la temperatura de operación.

#### **A.4. Programación del controlador de temperatura Autonics modelo TCN4S**

1. Abrir el tablero eléctrico con la manija color plomo ubicada en la parte media del lado izquierdo del mismo. Verificar que dentro del tablero eléctrico las dos llaves termomagnéticas ubicadas en la parte superior se encuentren apagadas (posición hacia abajo "OFF").
2. Ubicar el cable de alimentación (cable con enchufe color amarillo) a una fuente de 220 V.



3. Activar el suministro eléctrico al tablero colocando las dos llaves termomagnéticas en posición "ON"), luego cerrar el tablero.
4. Encender el tablero ubicando la perrilla color negro en la ubicación 1 de encendido.



5. Programar el controlador de temperatura a la temperatura (OC) que se desea mantener el reactor, para ello se marca las flechas izquierda, derecha, arriba para subir, bajar la temperatura luego marca la opción "mode" para salir de la programación.

**Importante:** Al programar el calentamiento debe hacerlo en rampas a medida que va aumentando la presión se va elevando la temperatura.



6. Luego oprimir el botón de color verde que se encuentra en la parte inferior del tablero eléctrico para que empiece el ascenso de la temperatura hasta el valor programado.



**Importante:** Tener en consideración que la luz verde indica la alimentación de corriente al tablero por tanto el funcionamiento del mismo, y la luz roja indica el ascenso de temperatura a la cual se programa, una vez que llegue a la temperatura programada o en su defecto ya no ascienda más la temperatura (estabiliza la temperatura) la luz roja dejará de encender.



7. Terminada la reacción se pone en OFF el suministro de corriente eléctrica al calentador y se deja enfriar. Se puede ayudar aplicando un flujo de aire. Dejar bajar la presión interna del reactor. Llegada a la temperatura ambiente, desconectar la manguera de suministro de gas, abrir la válvula ligeramente, dejar que baje la presión.

### A.5. Tiempos de retención del $C_{12}H_{26}$ , $C_{15}H_{32}$ , $C_{17}H_{34}O_2$ , $C_{16}H_{34}O$ y condiciones de análisis del cromatógrafo de gases Varian.

Los tiempos de retención de los analitos dodecano, pentadecano, palmitato de metilo y alcohol cetílico en el detector FID son mostrados en la tabla A.1.

**Tabla A.1.** Tiempos de retención de los productos de reacción.

Analito	FID
Dodecano ( $C_{12}H_{26}$ )	0.93
Pentadecano ( $C_{15}H_{32}$ )	2.01
Palmitato de metilo ( $C_{17}H_{34}O_2$ )	7.50
Alcohol cetílico ( $C_{16}H_{34}O$ )	9.50

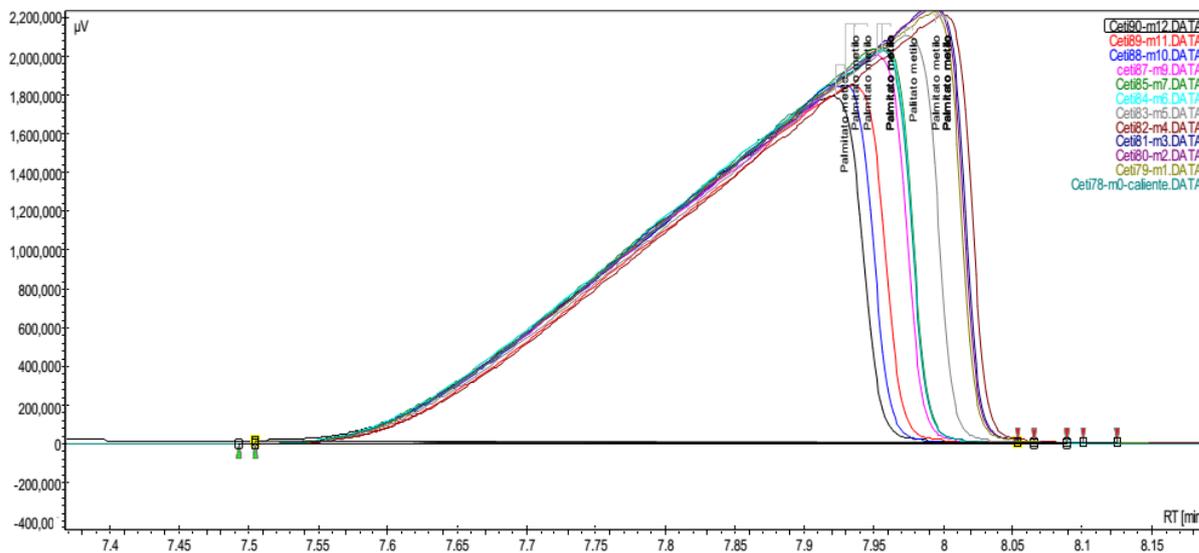
Las condiciones de análisis empleadas en el cromatógrafo de gases para identificar y cuantificar los productos de reacción son mostradas en la tabla A.2.

**Tabla A.2.** Condiciones de análisis cromatográfico.

Parámetro	Condición
Columna	Superlcowax 1 (30m x 0.32 mm x 0.25 $\mu$ m)
Detector	FID
Gas carrier	Helio (2 mL/min)
Vol. de inyección	5 $\mu$ L
Temp. del inyector	180°C
Temp. del FID	220°C
Temp. del horno	100 °C (1 min) 15 °C/min a 180, (15 min)

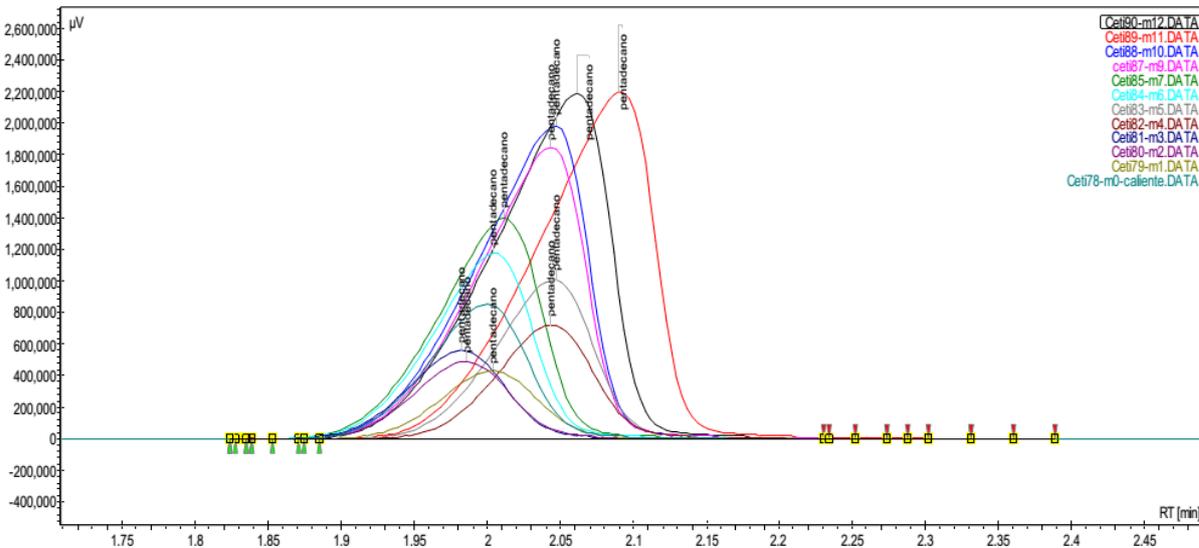
### A.6. Cromatogramas del catalizador 4%Ru2Ni1/Al a diferentes tiempos de reacción

A continuación se muestra los cromatograma de palmitato de metilo utilizando como detector el FID (Figura A.2)



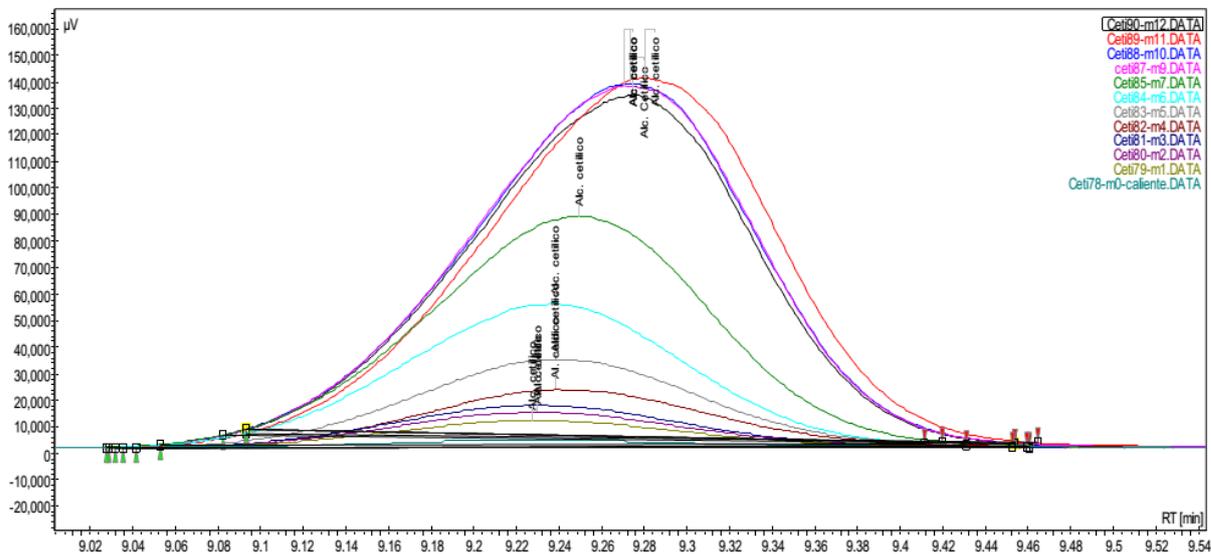
**Figura A.2** Cromatogramas de conversión del palmitato de metilo del catalizador 4% Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al.

Los siguientes cromatogramas muestran uno de los productos de reacción como el pentadecano que incrementa el área con el tiempo utilizando como detector el FID (Figura A.3)



**Figura A.3** Cromatogramas de selectividad a pentadecano del catalizador 4% Ru<sub>2</sub>Ni<sub>1</sub>/Al.

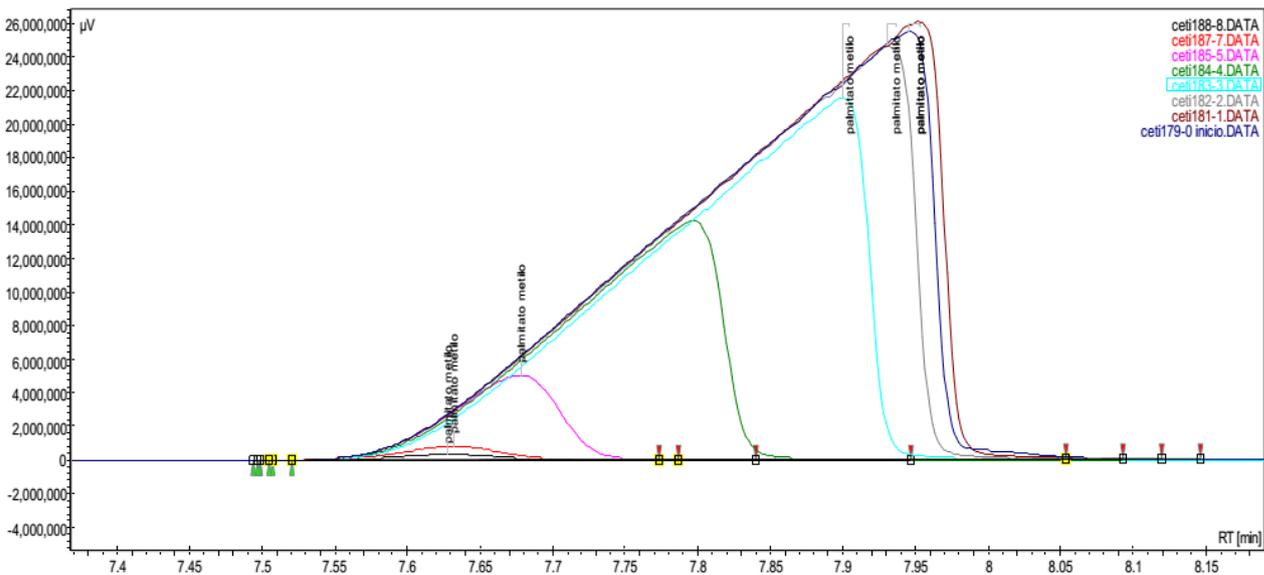
Los cromatogramas de la Figura A.4 exhiben el incremento del producto de interés como es el alcohol cetílico utilizando como detector el FID.



**Figura A.4** Cromatogramas de selectividad a alcohol cetílico del catalizador 4% Ru2Ni1/Al.

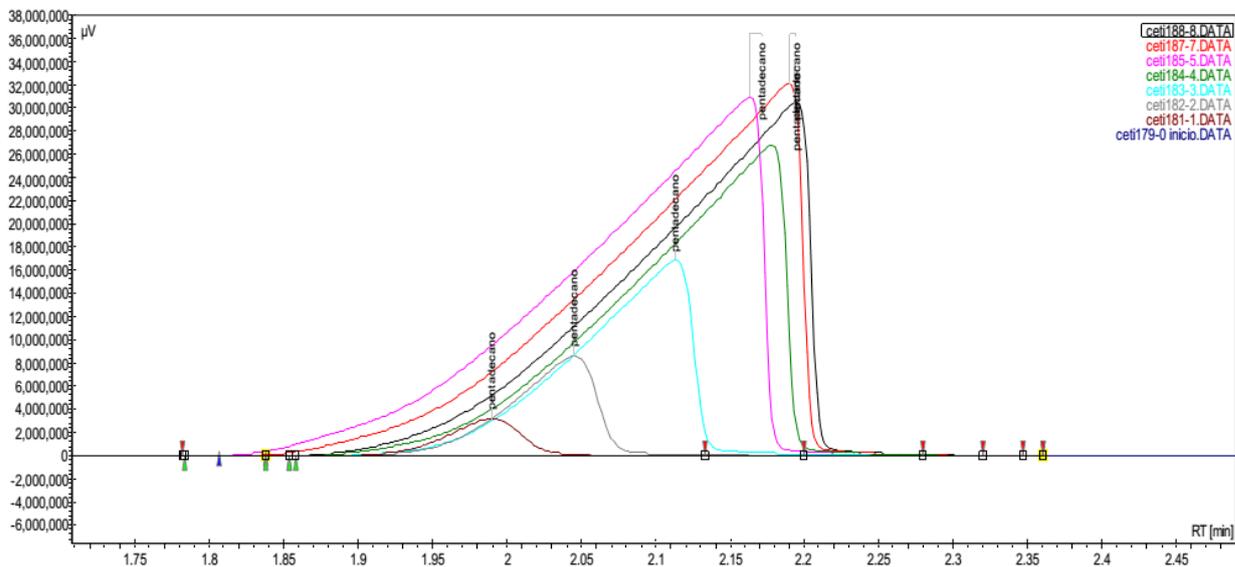
#### A.7. Cromatogramas del catalizador 4% Ru1Ni2/Al a diferentes tiempos de reacción

La figura A.5 muestra los cromatogramas de conversión del palmitato de metilo utilizando como detector el FID, dónde se puede apreciar la rápida conversión con el tiempo.



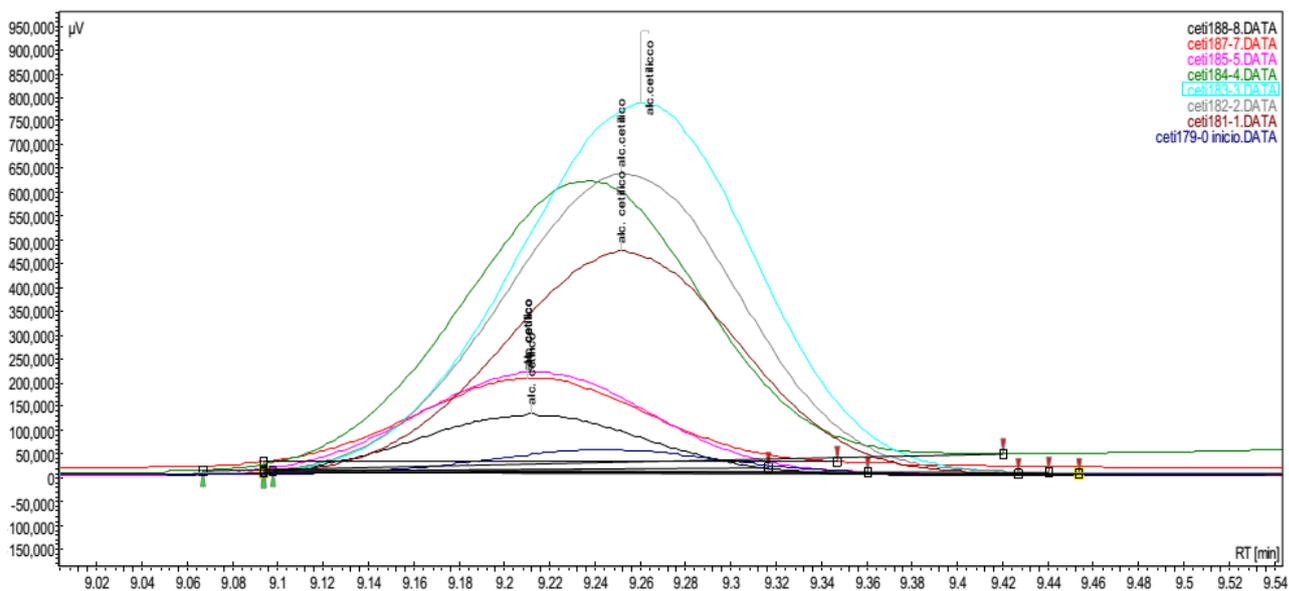
**Figura A.5** Cromatogramas de conversión del palmitato de metilo del catalizador 4% Ru1Ni2/Al.

A continuación se muestra los cromatogramas del pentadecano utilizando como detector el FID (Figura A.6)



**Figura A.6** Cromatogramas de selectividad a pentadecano del catalizador 4% Ru1Ni2/Al.

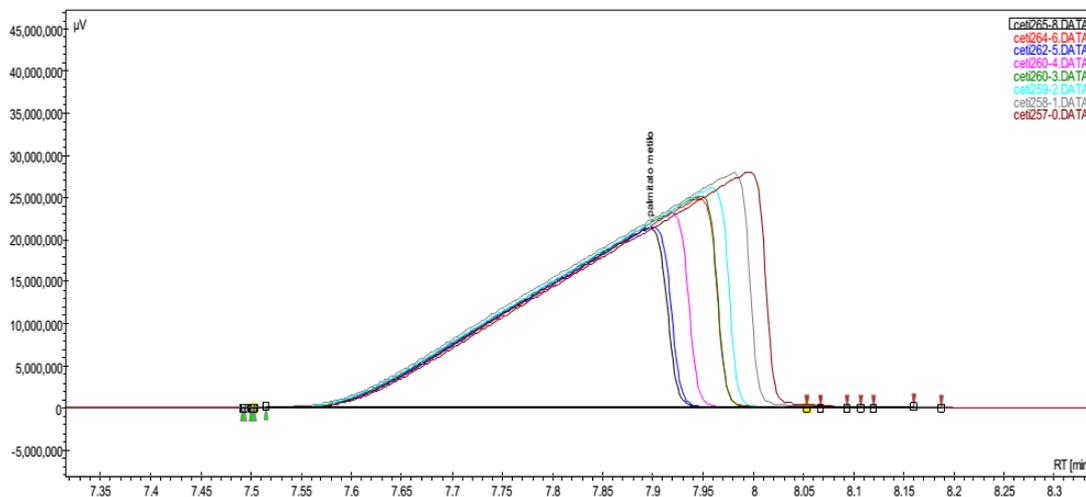
Por último los cromatogramas de la **Figura A.7** muestran el incremento del producto de interés como es el alcohol cetílico utilizando como detector el FID.



**Figura A.7** Cromatogramas de selectividad a alcohol cetílico del catalizador 4% Ru1Ni2/Al.

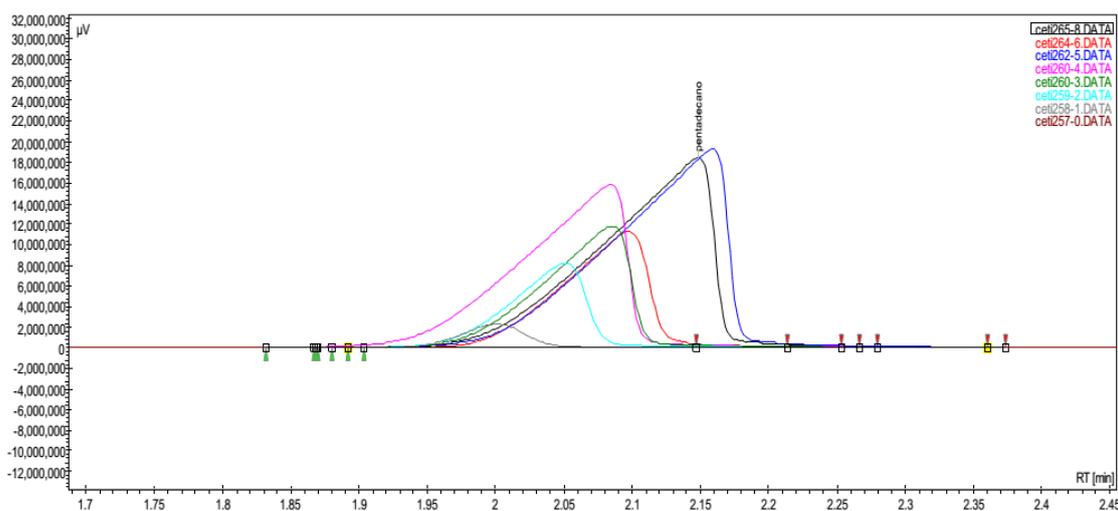
### A.8. Cromatogramas del catalizador 1%Ru1Ni2/Al a diferentes tiempos de reacción

A continuación se muestra los cromatograma de palmitato de metilo utilizando como detector el FID (Figura A.8)



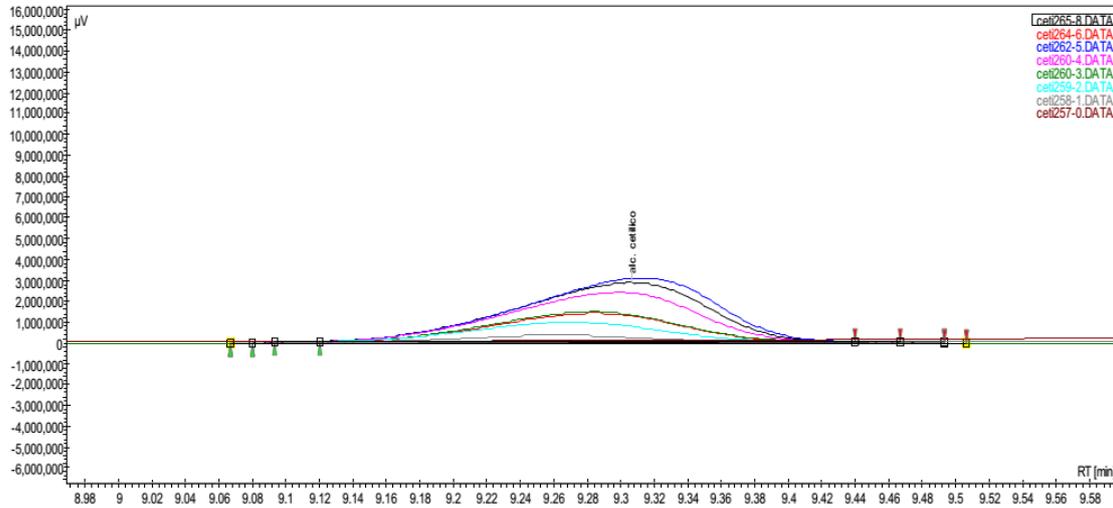
**Figura A.8** Cromatogramas de conversión del palmitato de metilo del catalizador 1%Ru1Ni2/Al.

Los siguientes cromatogramas muestran uno de los productos de reacción como el pentadecano que incrementa el área con el tiempo utilizando como detector el FID (Figura A.9)



**Figura A.9** Cromatogramas de selectividad a pentadecano del catalizador 1%Ru1Ni2/Al.

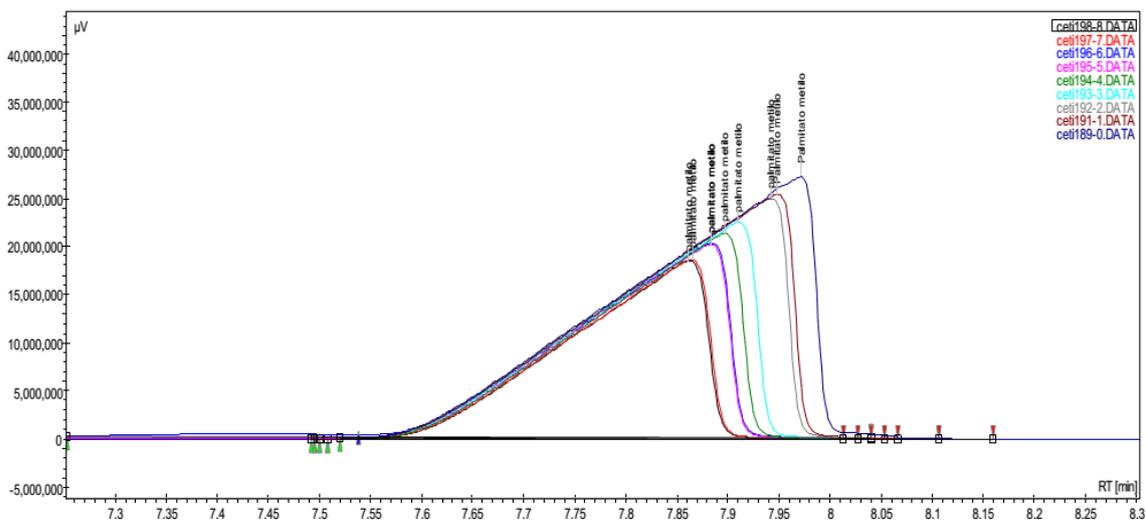
Los cromatogramas de la figura A.10 muestran el incremento del producto de interés como es el alcohol cetílico utilizando como detector el FID.



**Figura A.10** Cromatogramas de selectividad a alcohol cetílico del catalizador 1%Ru1Ni2/Al.

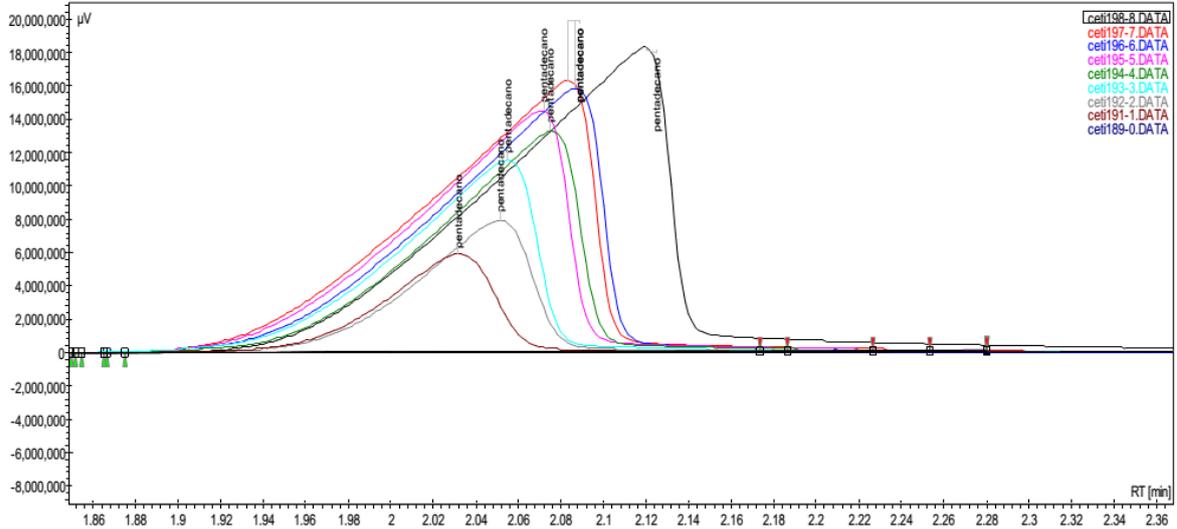
### A.9. Cromatogramas del catalizador 2%Ru1Ni2/Al\_I a diferentes tiempos de reacción

La figura A.11 muestra los cromatogramas de conversión del palmitato de metilo utilizando como detector el FID, dónde se puede apreciar la rápida conversión con el tiempo.



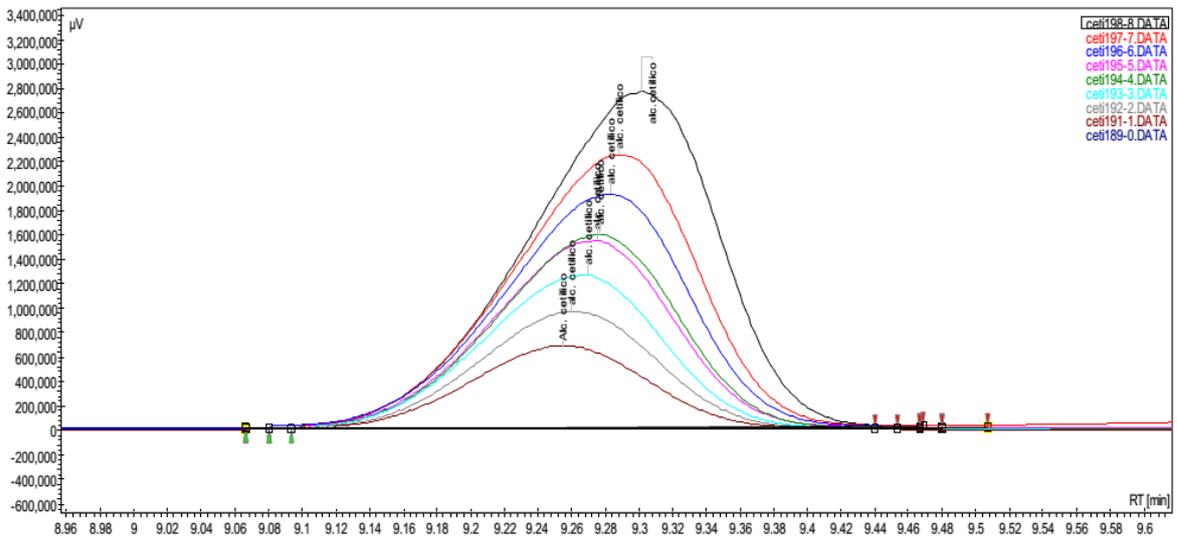
**Figura A.11** Cromatogramas de conversión del palmitato de metilo del catalizador 2%Ru1Ni2/Al\_I.

A continuación se muestra los cromatogramas del pentadecano utilizando como detector el FID (Figura A.12)



**Figura A.12** Cromatogramas de selectividad a pentadecano del catalizador 2%Ru1Ni2/Al<sub>1</sub>I.

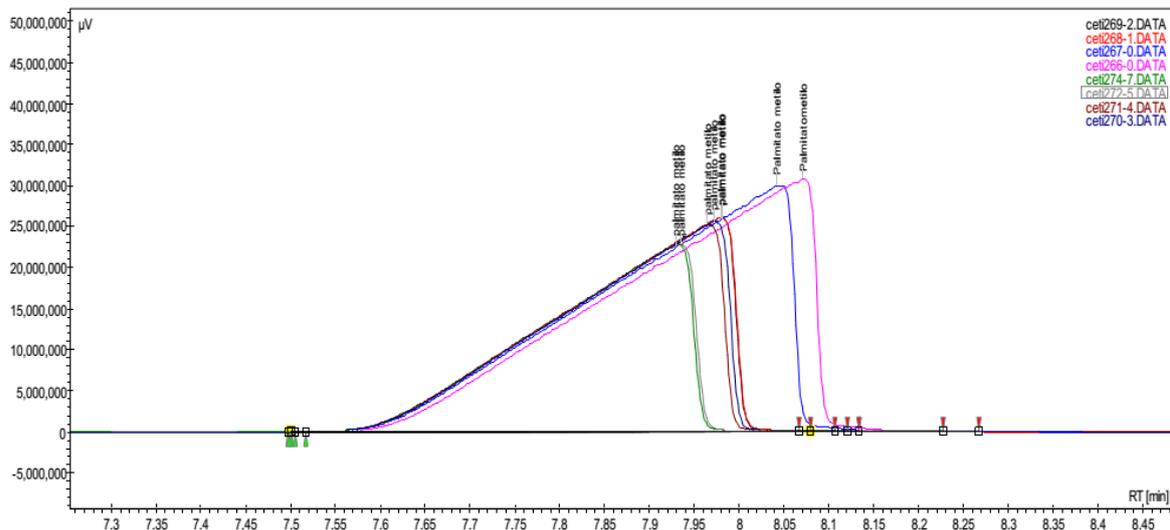
Por último los cromatogramas de la figura A.13 exhiben el incremento del producto de interés como es el alcohol cetílico utilizando como detector el FID.



**Figura A.13** Cromatogramas de selectividad a alcohol cetílico del catalizador 2%Ru1Ni2/Al<sub>1</sub>I.

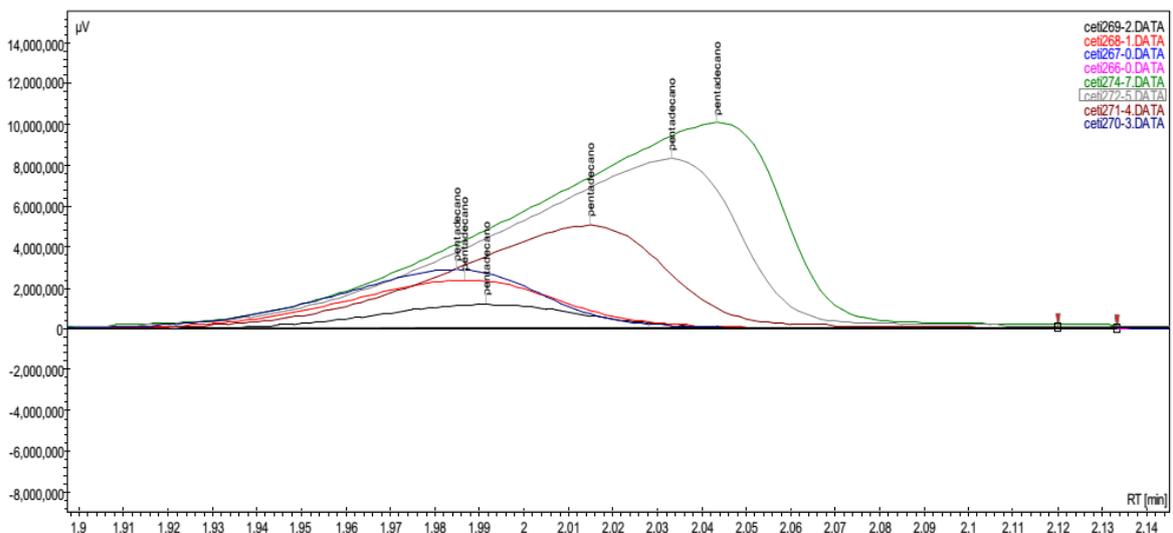
### A.10. Cromatogramas del catalizador 2%Ru1Ni2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes tiempos de reacción

A continuación se muestra los cromatogramas de palmitato de metilo utilizando como detector el FID (Figura A.14)



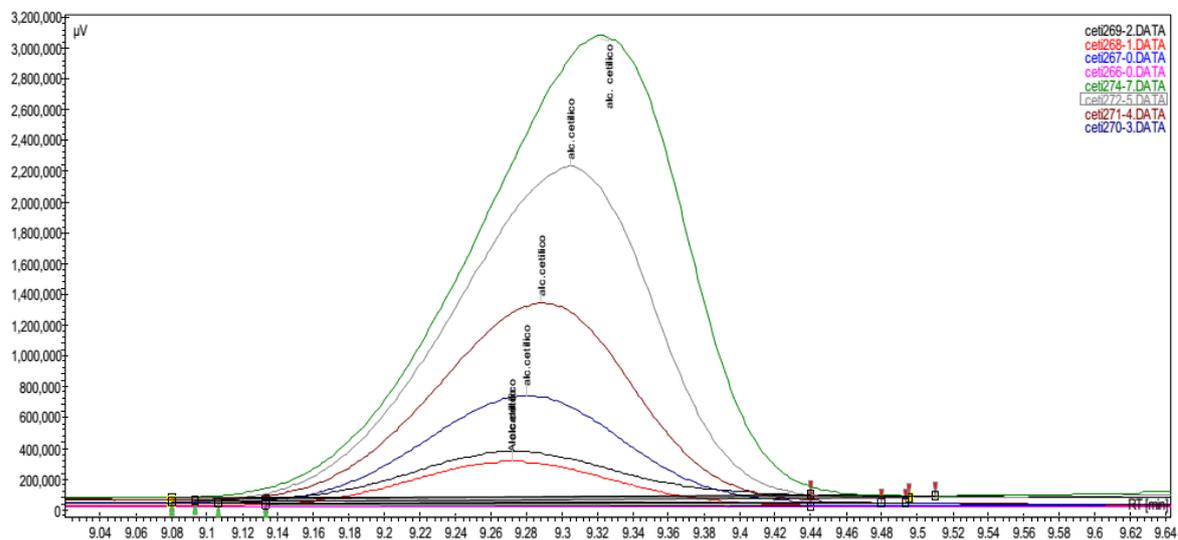
**Figura A.14** Cromatogramas de conversión del palmitato de metilo del catalizador 2%Ru1Ni2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los siguientes cromatogramas muestran uno de los productos de reacción como el pentadecano que incrementa el área con el tiempo utilizando como detector el FID (Figura A.15)



**Figura A.15** Cromatogramas de selectividad a pentadecano del catalizador 2%Ru1Ni2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los cromatogramas de la figura A.16 exhiben el incremento del producto de interés como es el alcohol cetílico utilizando como detector el FID.



**Figura A.16** Cromatogramas de selectividad a alcohol cetílico del catalizador 2%Ru<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>/Al-Cl.

**A.11. Certificado de exposição oral al CBCAT XX Congresso Brasileiro de Catálisis 01 al 05 septiembre, 2019 – Sao Paulo, Brasil titulada: : “Catalizadores basados en Ru-Ni soportados en  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la hidrogenación de palmitato de metilo y conversión a alcohol cetílico”**



## **CERTIFICADO DE APRESENTAÇÃO DE TRABALHO**

Certificamos que o trabalho de autoria de: Miguel Rojas, Harlich Castañeda; José Luis Cconislla; Enrique Neira; Rosario Sun Kou; Gino Picasso

Título do trabalho: **SÍNTESIS DE CATALIZADORES Ru-Ni SOPORTADOS EN  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA LA HIDROGENACIÓN DE PALMITATO DE METILO Y CONVERSIÓN A ALCOHOL CETÍLICO**

foi apresentado no formato **Apresentação oral** no 20º Congresso Brasileiro de Catálise realizado entre 01 a 05 de Setembro de 2019, no Auditório do CDI/USP, São Paulo - SP.

São Paulo, 05 de setembro de 2019

Comitê Executivo 20º CBCat

Autenticação: 62127568124092904

A autenticidade deste documento pode ser confirmada em:

<http://cred30.siscone.com.br/Comprovantes/ValidaCertificado.aspx?Param=169,5>

A.12. Artículo presentado a la revista de la Sociedad Química del Perú, titulada:  
“Catalizadores basados en Ru-Ni soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la hidrogenación de  
palmitato de metilo y conversión a alcohol cetílico”

522

*Recibido el 03-12-18  
Aprobado el 21-12-18*

**SÍNTESIS DE CATALIZADORES Ru-Ni SOPORTADOS EN  
 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA LA HIDROGENACIÓN DE PALMITATO DE  
METILO DERIVADO DEL ACEITE DE PALMA Y CONVERSIÓN A  
ALCOHOL CETÍLICO**

Miguel Rojas<sup>a</sup>, Harlich Castañeda<sup>a</sup>, José Luis Cconislla<sup>a</sup>, Enrique Neira<sup>a</sup>,  
Rosario Sun Kou<sup>b</sup>, Gino Picasso<sup>a\*</sup>

**RESUMEN**

Se prepararon catalizadores basados en Ru-Ni soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método de impregnación húmeda con ajuste de pH. El área superficial de los catalizadores soportados fue mayor que el correspondiente al soporte con isotermas de adsorción correspondientes a sólidos micro-mesoporosos. Los difractogramas de las catalizadores reducidos Ru-Ni fueron similares al del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sugiriendo la formación de fases altamente dispersas. El análisis TGA reveló la pérdida de masa menor al 20 %, que corroboraría el paso de los hidróxidos de rutenio y níquel hacia sus respectivos óxidos. Los perfiles de reducción de los catalizadores mixtos Ru-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron menores consumos de H<sub>2</sub> que los correspondientes al Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, revelando posibles interacciones entre la fase metálica con el soporte. En la hidrogenación del palmitato de metilo, realizada en condiciones de operación de un reactor batch, se obtuvo mayor actividad relativa con el catalizador de Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con menores tiempos de reacción, en comparación Ru-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, la selectividad a la formación de alcohol cetílico aumentó del 2,8 obtenido con el catalizador basado en Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta un valor de 12,5 %, con el catalizador mixto Ru-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicando la importante influencia del Ni en la formación de sitios ácidos selectivos para la hidrogenación del palmitato de metilo en posición carbonílica.

**Palabras clave:** Ru-Ni,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alcohol cetílico, hidrogenación, palmitato de metilo.

<sup>a</sup> Laboratorio de Investigación de Físicoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú, \*gpicasso@uni.edu.pe

<sup>b</sup> Departamento de Ciencias-Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801-Lima 32

## **SYNTHESIS OF CATALYSTS BASED ON Ru-Ni SUPPORTED ON $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ FOR THE HYDROGENATION OF METHYL PALMITATE DERIVED FROM PALM OIL AND CONVERSION TO CETYL ALCOHOL**

### **ABSTRACT**

Catalysts based on Ru-Ni supported on  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  were prepared by the wet impregnation method with pH adjustment. The surface area of the supported catalysts was greater than that corresponding to the support with the adsorption isotherms corresponding to micro-mesoporous solids. The diffractograms of the reduced Ru-Ni catalysts were similar to that of the  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  support, suggesting the formation of highly dispersed phases. The TGA analysis revealed the mass loss of less than 20 % that would corroborate the transition of ruthenium and nickel hydroxides to their respective oxides. The reduction profiles of the Ru-Ni / $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  showed lower H<sub>2</sub> consumption than those corresponding to Ru/  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , revealing possible interactions between the metal phase and the support. In the hydrogenation of methyl palmitate, carried out under the operating conditions of a batch reactor, the activity was higher with the Ru / $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst with shorter reaction times, in comparison with Ru-Ni / $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . However, the selectivity to the formation of cetyl alcohol increased from 2.8 obtained with the Ru/  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  only up to 12.5%, with the mixed catalyst Ru-Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  indicating the important influence of Ni on the formation of selective acidic sites in the hydrogenation of methyl palmitate in carbonyl position.

**Key words:** Ru-Ni,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cetyl alcohol, hydrogenation, methyl palmitate.

### **INTRODUCCIÓN**

Hace más de 30 años, en la Amazonia peruana se introdujo el cultivo de la palma aceitera como fuente de material oleaginoso para alimentos, básicamente para el consumo local. En la actualidad las plantaciones superan las 30 000 hectáreas, cuyo volumen de producción en aceite supera a la demanda en alimentos. Una alternativa para uso está orientada en su aplicación como biocombustible, transformándolo en biodiesel, el cual ha presentado ciertos problemas. El problema radica en la fracción saturada que se convierte en un residuo, para ello se ha planteado reducir el palmitato de metilo para convertirlo en alcohol cetílico, producto de alto valor agregado por el alto consumo local en la industria cosmética. En la actualidad, todo el alcohol cetílico que se emplea en el Perú es importado<sup>1</sup>.

La transformación del palmitato de metilo a alcohol cetílico, mediante la reacción de hidrogenación de metil ésteres requiere la utilización de catalizadores eficientes para la hidrogenación en posición carbonílica. En partículas, catalizadores metálicos basados en un metal noble del grupo VIII (Pt, Rh, Ru, etc.) para la activación de moléculas de hidrógeno y de un promotor catalítico como Ni, Co, Sn, Ge, Fe, entre otros<sup>2,3</sup>, para activar el grupo

carbonilo de la molécula reaccionante. Por otro lado, el rendimiento de estos metales puede ser mejorado mediante el uso de un óxido reducible como soporte:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ , entre otros, por ello es de interés científico encontrar un sistema catalítico más adecuado para obtener preferentemente alcohol cetílico. Sin embargo, algunos otros soportes como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  pueden jugar un rol importante en la dispersión de las partículas del catalizador que podría contribuir junto a su acidez a la hidrogenación selectiva en posición carbonílica<sup>4</sup>.

Sí bien existe información sobre la hidrogenación de metil ésteres para la obtención de alcoholes a partir de ácidos grasos con catalizadores de rutenio, la gran mayoría de publicaciones aborda sistemas catalíticos rutenio-estaño soportados para hidrogenación de metil oleato. Los catalizadores rutenio-níquel no han sido muy estudiados para la hidrogenación de palmitato de metilo, sin embargo, han sido estudiados en diferentes reacciones como hidrogenación de acetonitrilo<sup>5</sup> benceno<sup>6</sup>, ácido levulinico<sup>7</sup>, hidrogenólisis de guaiacol en fase acuosa<sup>8</sup> y de 3-hidroxipropional<sup>9</sup>. De lo anterior, diversos autores mencionan que el sistema metálico Ru-Ni podría mostrar una actividad catalítica superior, además de selectividad y resistencia a la desactivación que los catalizadores monometálicos<sup>9</sup>. Por eso, la utilización del rutenio, en conjunto con un metal de transición como el níquel, permitiría hacer uso de un promotor de bajo costo y accesible en el mercado. A pesar del efecto positivo sobre la actividad hidrogenante e hidrogenolítica, la formación de subproductos no deseados es igualmente importante. En condiciones industriales, alcanos y ésteres son los principales entre dichos subproductos<sup>10</sup>.

Con esta premisa, en este proyecto se han explorado diferentes catalizadores y soportes. En esta primera etapa se preparó una serie de catalizadores basados en Ru-Ni soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con diferentes composiciones: Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Ru-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y caracterizados por análisis termogravimétrico difracción de rayos X, sorción de  $\text{N}_2$  y reducción a temperatura programada de  $\text{H}_2$  para conocer sus propiedades fisicoquímicas y relacionarlos con la actividad catalítica. Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor batch a 270 °C y 800 PSI de presión, con agitación magnética (800 rpm), los productos de reacción se centrifugaron y fueron cuantificados por cromatografía de gases.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Determinación del punto de carga cero (ZP0)

Previo a la preparación de los catalizadores soportados, se determinó el punto de carga cero del soporte, la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , con el objetivo de encontrar el pH adecuado de la suspensión metálica, donde la solución precursora y el soporte estén en íntimo contacto, así como favorecer la atracción de las especies catiónicas de  $\text{Ru}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  sobre la superficie del soporte. El método experimental consiste en medir el cambio de pH al ponerse en contacto la alúmina con diversos patrones con un pH ácido y básico definido. Se registra los cambios de pH (obtenidos por titulación) en función del pH inicial del patrón, obteniendo la figura 1. Como se observa, el soporte presentó un valor de ZP0 de 6,8, mostrando un ligero carácter ácido. Este valor es cercano a los determinados por otros autores<sup>11</sup>.

De la curva de ZP0 se puede inferir que ajustando el pH de la suspensión a un valor de  $\text{pH}=8$ , se puede obtener una superficie de carga negativa para el soporte, de modo que haya una mayor atracción entre los cationes (componentes activos en la reacción de hidrogenación) y el soporte catalítico.

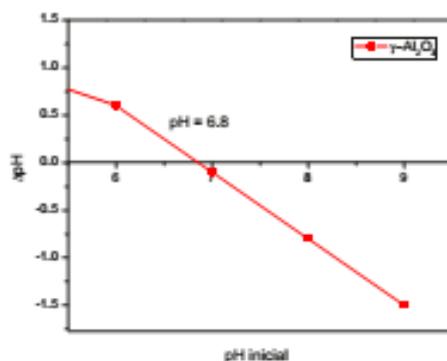


Figura 1. Determinación de punto de carga cero (ZP0) del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### Síntesis de catalizadores

Se sintetizaron catalizadores metálicos de rutenio y níquel, soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Aldrich) por el método de co-impregnación húmeda, ajustando el pH de la solución precursora a un  $\text{pH}=8,0$  para asegurar la precipitación controlada de las especies metálicas catiónicas. Luego, se procedió a una reducción en flujo de  $\text{H}_2$ . Los precursores de rutenio y níquel fueron los siguientes: tricloruro de rutenio hidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich) y nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich). Las soluciones de los precursores catalíticos con las cantidades adecuadas de sal inorgánica fueron preparadas de tal manera de obtener una carga metálica nominal total de 4 % en peso, respecto el soporte para los catalizadores monometálicos y 5 % para los catalizadores bimetalicos. Estas cargas se definieron de esta manera con el objetivo de obtener una monocapa dispersa en la superficie del soporte. La cantidad de soporte empleado fue, en promedio, de 1 g. En la tabla 1 se presentan las formulaciones de los catalizadores preparados.

Tabla 1. Relaciones nominales de pesos de las sales metálicas empleados para la preparación de los catalizadores basados en Ni-Ru soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Carga(%)	% Ru*	% Ni*	Peso Ru (g)	Peso Ni (g)	Peso sal Ru (g)	Peso sal Ni (g)
4	4	•	0,04	•	0,0963	•
5	4	1	0,04	0,01	0,0963	0,0495
4	•	4	•	0,04	•	0,1982

(\*) Calculado respecto al peso del soporte

La síntesis de los catalizadores consistió preliminarmente en la preparación de soluciones precursoras con las concentraciones en peso requeridas para cada carga metálica. Las soluciones precursoras fueron introducidas en una bureta para posterior goteo, por otro lado, el soporte catalítico fue vertido en un vaso junto con 60 mL de agua ultrapura a  $80^\circ\text{C}$  y en

agitación magnética. Las soluciones fueron puestas en contacto mediante goteo lento con el soporte agitado. El pH del medio fue ajustado a 8 (de acuerdo al punto de carga cero del soporte) con una solución de NaOH (1M), manteniéndolo por 15 minutos. Concluido el tiempo se filtró en caliente y se lavó el sólido varias veces con agua ultrapura para eliminar los restos de NaOH. Las muestras fueron secadas a 85°C por 15 h y reducidas en flujo de H<sub>2</sub> (50 mL/min) por 3 h a 300 y 500°C (10°C/min) para los catalizadores de Ru y Ni, respectivamente. El catalizador bimetalico fue reducido a 300°C, pues en estas condiciones se obtuvieron los componentes metálicos activos para la reacción<sup>11</sup>. Por último, los catalizadores reducidos en H<sub>2</sub> fueron almacenados en frascos de vidrio en atmósfera de helio. El procedimiento se resume en la figura 2.

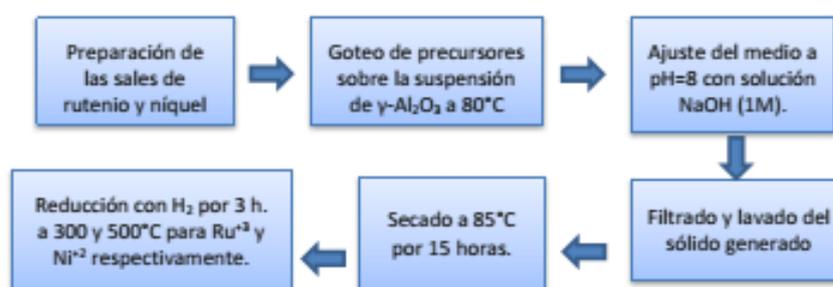


Figura 2. Esquema de preparación de los catalizadores Ru-Ni soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Actividad de los catalizadores

Los catalizadores fueron testeados en la hidrogenación del palmitato de metilo en medio líquido dentro de un reactor batch de acero inoxidable que se presenta en la figura 3, con agitación magnética. Las condiciones de reacción fueron 260 °C (controlada por un sistema de control de temperatura Autonics serie TZN4S) y 800 PSI de presión (controlada por un manómetro marca Stiko serie EN 837-1). El reactor se cargó con 6 mL de palmitato de metilo (Aldrich) disuelto en 80 mL de n-dodecano y 200 mg del catalizador. El reactor batch cuenta con válvulas de ingreso de gases (nitrógeno e hidrógeno), válvula de retiro de muestra y válvula de seguridad.

Los experimentos catalíticos se realizaron introduciendo el catalizador junto con el palmitato de metilo en estado líquido y el n-dodecano, luego se realizó dos purgas, inyectando N<sub>2</sub> para eliminar el oxígeno del sistema de reacción, para ello se abrió la válvula del gas y se presionó con N<sub>2</sub> el reactor, dejando escapar el gas después de unos segundos con la apertura de la válvula de alivio. Luego, se cargó el reactor con el mismo gas y se aumentó la temperatura hasta 260 °C. Establecida la temperatura de trabajo y la presión dentro del reactor con N<sub>2</sub> (5.51 MPa), se realizó el cambio de gas del medio con H<sub>2</sub>, (pureza 99 %) y fijando en este momento el tiempo de inicio de la reacción (muestra 0). Las condiciones de reacción se resumen en la tabla 2. El tiempo de reacción fue de aproximadamente 15 h y durante el transcurso del mismo se realizaron diversas tomas de muestra en un intervalo de tiempo determinado (en promedio cada 3 h).



Figura 3. Reactor batch para la hidrogenación de palmitato de metilo.

Tabla 2. Condiciones de reacción de la hidrogenación de palmitato de metilo.

Volumen de palmitato de metilo	6 mL
Volumen de n-dodecano	80 mL
Masa del catalizador	200 mg
Presión de $H_2$	800 PSI (54 atm)
Temperatura de reacción	260°C

### Caracterización de los catalizadores y productos de reacción

Los catalizadores fueron caracterizados por las siguientes técnicas:

**Titulación potenciométrica:** Técnica empleada para determinar el punto de carga cero del soporte. Se utilizó un potenciómetro (marca Inolab, modelo pH7310). Previamente se preparó soluciones (50 mL) ajustadas a pH 5, 6, 7, 8 y 9 con HCl (0,1M) o NaOH (0,1 M) según sea el caso. Posteriormente, a cada vaso con solución, se le agregó 50 mg de soporte y se sometió a agitación magnética por 24 horas. Finalmente, se filtró las soluciones y se midió el pH final de la solución filtrada, realizando una gráfica de  $\Delta$  pH vs pH inicial cuya intersección con el pH inicial fue el pH de carga cero.

**Difracción de rayos X:** Empleado para la determinación de las fases cristalinas de los catalizadores y soporte. Se utilizó un difractor de rayos X Bruker, D2 PHASER equipado con una fuente de radiación  $K\alpha$  de Cu ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) con un potencial de 30 kV y una intensidad de 10 mA. Los datos generados fueron colectados bajo un rango de escaneo que comprende desde 10 a 90° con un tamaño de paso  $2\theta$  de 0,02°/s y fueron procesados con el software HighScore Plus.v.3.0 utilizando la base de datos de referencia COD (Crystallography Open Database).

**Sorción de  $N_2$  (método BET):** Para la medición de la superficie específica de los catalizadores y soporte, se usó un equipo Gemini VII 2390 de Micromeritics a -196°C en nitrógeno líquido, previamente se desgasificó 50 mg del catalizador en Helio (99 %) a 200°C por 1,5 horas en un sistema desgasificador Flow Prep 060 de Micromeritics.

**Reducción a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>):** Se utilizó para la determinación de las especies reducibles. Los perfiles fueron medidos en un equipo ChemiSoft TPx de Micromeritics, equipado con un detector TCD desde 25 a 800 °C a razón de 10°C/min con un flujo de 10% H<sub>2</sub> – 90 % N<sub>2</sub>, para ello, previamente, se desgasificó 50 mg de muestra en un flujo de N<sub>2</sub> (25mL min<sup>-1</sup>) a 200°C por 40 minutos. El consumo de H<sub>2</sub> se registró en un detector de conductividad térmica (TCD).

**Análisis termogravimétrico (TGA):** Utilizado para medir la variación de peso de una muestra, frente a la temperatura. Los perfiles fueron realizados usando un equipo modelo STA 6000 de Perkin-Elmer, para lo cual se utilizó 5 mg de muestra, llevando hasta una temperatura máxima de 600°C con una rampa de temperatura (10°C/min) bajo un flujo de N<sub>2</sub> (20 ml/min).

**Cromatografía de gases (GC):** El seguimiento de productos de reacción fue realizado en un cromatógrafo de gases GC-VARIAN-450, equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar Superlcowax 10, (30 m x 0,53 mm x 0,25 µm).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### A. Caracterización de catalizadores

#### 1. Sorción de N<sub>2</sub> (método BET)

Las isotermas de sorción de N<sub>2</sub> mostraron información sobre el área superficial y la dimensión del poro medio. La tabla 3 muestra que los catalizadores Ru4/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni4/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaron valores de área superficial (155 y 174 m<sup>2</sup>/g) superiores al soporte (153 m<sup>2</sup>/g). Este incremento del área superficial podría estar relacionado con la formación de hidróxidos metálicos dispersos en la superficie del soporte<sup>13</sup>. Por otro lado, el catalizador Ni4/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó menor área superficial (142 m<sup>2</sup>/g) respecto al soporte, probablemente debido a que las fases formadas se depositaron en la zona mesoporosa. La figura 4 muestra que las isotermas de las muestras son del tipo IV, de acuerdo a la clasificación IUPAC, característicos de materiales micro-mesoporos, con preponderancia de la mesoporosidad. Todas las muestras presentaron poros cilíndricos, con bucles de histéresis tipo H1. El diámetro medio de los poros se determinó por el método BJH (Barret-Joyner-Halenda).

**Tabla 3.** Propiedades texturales de los catalizadores Ru-Ni soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>meso</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	153	11	142	18,4	0,9
Ru4/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	155	14	141	10,2	0,3
Ru4Ni1/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	142	13	161	11,6	0,4
Ni4/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	174	15	127	10,8	0,3

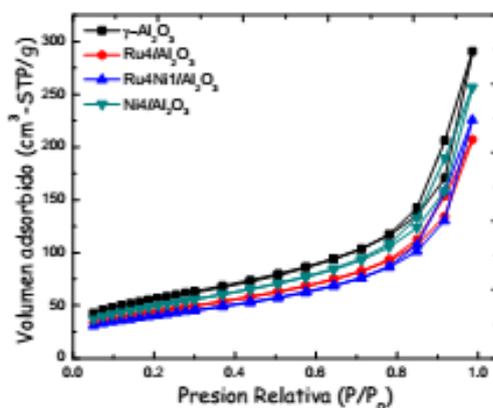


Figura 4. Isotermas de sorción de  $\text{N}_2$  de los catalizadores reducidos (a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Ru}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Ru}_4\text{Ni}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (d)  $\text{Ni}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 2. Análisis termogravimétrico

El termograma de la serie de precursores Ru-Ni, soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , presenta porcentajes de pérdida de masa menores al 20 %. En la figura 5 se puede apreciar que la muestra  $\text{Ni}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta pasos de descomposición más definidos respecto a  $\text{Ru}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ru}_4\text{Ni}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ . El primer paso de pérdida de masa se encuentra entre  $30\text{-}200^\circ\text{C}$  que puede ser atribuido a la eliminación de agua fisisorbida en la superficie del precursor, el segundo paso de pérdida de masa se encuentra entre  $200\text{-}400^\circ\text{C}$ , asociado a la descomposición de especies precursoras como iones hidroxilo, que son generados en la etapa de preparación de los catalizadores a la formación de los óxidos, como se aprecia de manera aproximada en los cálculos mostrados para las muestras basadas en óxido de Ni puro (ec.1) y óxido de Ru puro (ec.2).

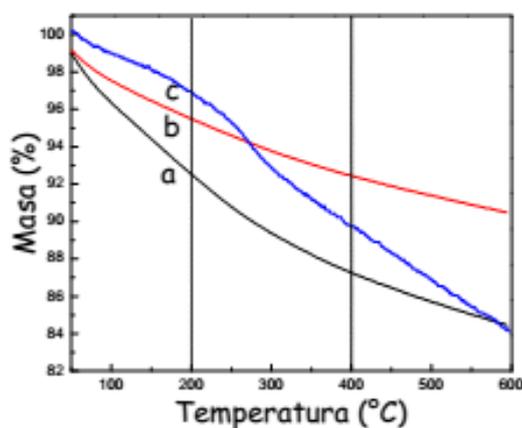
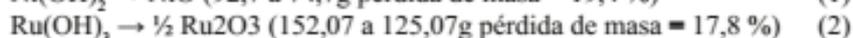


Figura 5. Perfiles de TGA de las muestras: (a)  $\text{Ru}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Ru}_4\text{Ni}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Ni}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 3. Análisis por difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas de los catalizadores de Ru-Ni, soportados en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , son mostrados en la figura 6; en ella se puede apreciar solo los picos correspondientes al soporte, localizados en las posiciones  $37,1^\circ$ ,  $39,6^\circ$ ,  $45,7^\circ$ ,  $67,0^\circ$ , adscritos a los planos (311), (222), (400), respectivamente, en concordancia con el patrón cristalográfico (ICDD PDF 10-0425), con ausencia de los picos de difracción asociados a especies de rutenio o níquel, debido posiblemente a una alta dispersión del catalizador hasta un nivel no detectable por la técnica XRD.

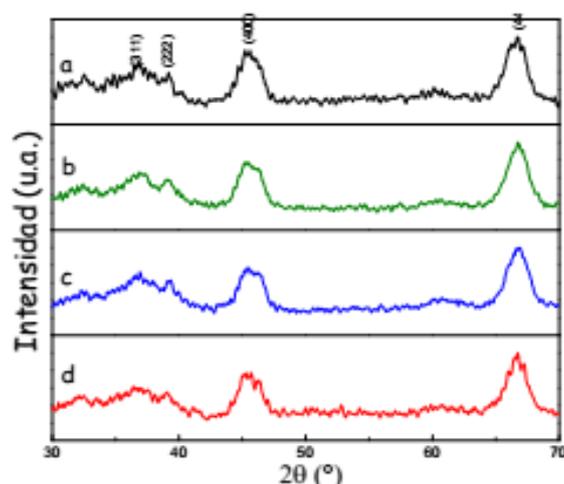


Figura 6. Difractogramas de los catalizadores: (a)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Ru}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Ni}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (d)  $\text{Ru}_4\text{Ni}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$

### 4. Reducción a temperatura programada (TPR)

La figura 7 muestra el catalizador  $\text{Ni}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  con dos picos de reducción comprendidos entre  $200$  y  $500^\circ\text{C}$ , con máximos en  $270^\circ\text{C}$  y  $365^\circ\text{C}$  asociados a especies de  $\text{NiO}$  con diferentes fuerzas de interacción con la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>14</sup>. En contraste la muestra  $\text{Ru}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , presentó cuatro picos de reducción. Los dos primeros con máximos de consumo de  $\text{H}_2$  en  $86$  y  $125^\circ\text{C}$  atribuidos posiblemente a la reducción de hidróxidos de rutenio interactuando en menor y mayor grado con el soporte, respectivamente; otro pico alrededor de  $220^\circ\text{C}$  asociado a la reducción de  $\text{Ru}_2\text{O}_3$ <sup>15</sup>. Finalmente, la presencia de un pico pequeño a  $408^\circ\text{C}$  se puede atribuir a la reducción de partículas de  $\text{Ru}_2\text{O}_3$ , interactuando con el soporte. La muestra bimetalica  $\text{Ru}_4\text{Ni}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$  evidenció una disminución considerable del consumo de  $\text{H}_2$  por parte de las especies de rutenio al agregar  $1\%$  de níquel, lo que podría dar un indicio de una fuerte interacción entre las partículas de rutenio y níquel o de estas partículas con el soporte  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

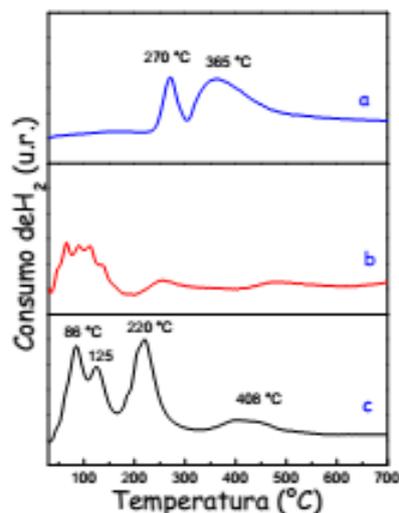
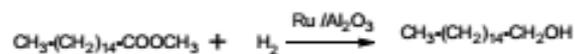


Figura 7. Perfiles TPR- $\text{H}_2$  de los precursores catalíticos (a)  $\text{Ni}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Ru}_4\text{Ni}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Ru}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### B. Actividad catalítica

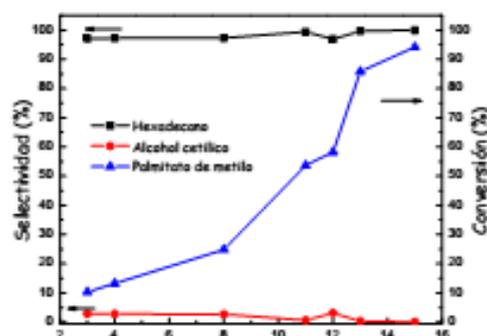
La tabla 4 presenta la conversión de palmitato de metilo (PM) y selectividad a alcohol cetílico (AC) del catalizador  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , además de otros productos de reacción como posiblemente hexadecano; adicionalmente, hay otras reacciones como la fragmentación de enlace C-C (no mostrado). El catalizador de  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  presentó mayor conversión de palmitato de metilo, esto podría atribuirse a una mayor dispersión de componente activo sobre el soporte, ello se podría ver reflejado en el difractograma, donde la señal del rutenio metálico es débil. La figura 8 muestra que pasado las ocho horas de reacción la conversión se incrementa de 24,8 % a 53,6 %; sin embargo, la selectividad a hexadecano es posiblemente mucho mayor que la correspondiente a alcohol cetílico. Esta baja selectividad a alcohol cetílico podría deberse a la rápida hidrogenólisis de alcohol cetílico formado, según las reacciones mostradas. Posiblemente, primero ocurre la formación de alcohol cetílico y posterior, la reducción a hexadecano. Por esta razón, a mayor tiempo de reacción disminuye la selectividad a alcohol cetílico<sup>15</sup>.



**Tabla 4.** Conversión y selectividad del catalizador de Ru<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación del palmitato de metilo.

Tiempo (h)	Conversión	Selectividad	Selectividad
	Palmitato de metilo (%)	Alc. Cetílico (%)	Hexadecano (%)
3	10,3	2,8	97,1
4	13,2	2,8	97,1
8	24,8	2,7	97,3
11	53,6	0,7	99,3
13	85,8	0,4	99,6
15	94,1	0,1	99,9

Condiciones de reacción: Masa de catalizador = 0,2g, volumen de PM = 6 mL, temperatura = 260°C, presión = 800 PSI de H<sub>2</sub>, agitación = 800 rpm, tiempo de reacción = 15 h.

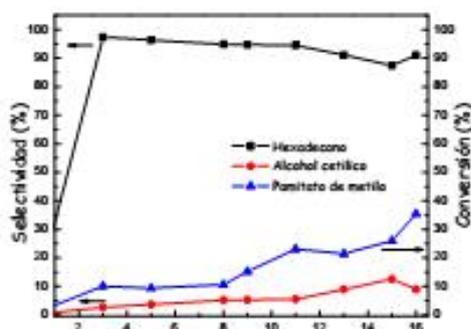
**Figura 8.** Conversión y selectividad versus tiempo de reacción de Ru<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en hidrogenación del palmitato de metilo.

La tabla 5 y figura 9 presentan la conversión del palmitato de metilo y la selectividad a alcohol cetílico sobre el catalizador Ru<sub>4</sub>Ni<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como se observa, la selectividad a alcohol cetílico aumenta drásticamente a 12,5 % luego de 15 h de reacción, con una disminución de la conversión a 26 % respecto al Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El catalizador Ru<sub>4</sub>Ni<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se hace más selectivo al alcohol con sólo agregar 1 % en peso de níquel; sin embargo, hay mayor preponderancia del rutenio en el catalizador, lo que posiblemente genere mayor selectividad hacia el alcano (C16). Esta mayor selectividad a alcohol respecto al Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podría ser producto de la interacción entre el rutenio metálico y las especies de níquel, como muestra el TPR en la figura (8-b), cuyo consumo de H<sub>2</sub> disminuye considerablemente al agregar 1 % en peso de níquel. Esto corroboraría lo mencionado por Li y colaboradores<sup>9</sup>, respecto a que el rutenio se encargaría de activar las moléculas de H<sub>2</sub> y las especies de níquel funcionarían como ácidos de Lewis interactuando con el carbonilo del sustrato de reacción.

**Tabla 5.** Conversión y selectividad del catalizador de Ru<sub>4</sub>Ni<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación del palmitato de metilo.

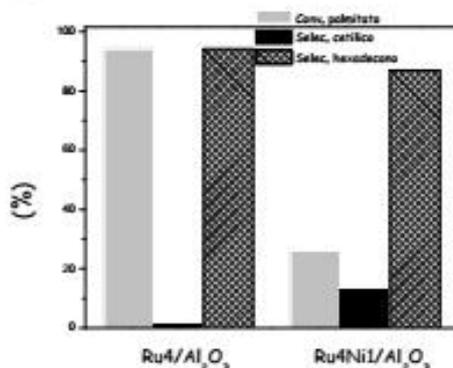
Tiempo (h)	Conversión		Selectividad	
	Palmitato de metilo (%)	Alcohol cetílico (%)	Alcohol cetílico (%)	Hexadecano (%)
3	10,0		2,6	97,4
5	9,3		3,6	96,3
8	10,6		5,1	94,8
9	15,1		5,3	94,7
11	23,0		5,5	94,5
13	21,4		8,9	91,1
15	26,0		12,5	87,5

Condiciones de reacción: Masa de catalizador = 0,2g, volumen de PM = 6 mL, temperatura = 260°C, presión = 800 PSI de H<sub>2</sub>, agitación = 800 rpm, tiempo de reacción = 15 h.



**Figura 9.** Conversión y selectividad versus tiempo de reacción de Ru<sub>4</sub>Ni<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación del palmitato de metilo.

El catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó inactividad catalítica en las mismas condiciones de reacción trabajadas, pues parece ser normalmente activo para la hidrogenación C=C. Finalmente, la figura 10 presenta una gráfica comparativa entre los catalizadores basados en Ru y Ni soportados con su contraparte, el catalizador mixto Ru-Ni soportado. Como se observa, la selectividad a alcohol cetílico obtenido por el catalizador mixto es bastante mayor que el catalizador simple basado en Ru, justificando el rol del Ni como agente promotor de la hidrogenación selectiva en posición carbonílica.



**Figura 10.** Comparación de las conversiones a palmitato de metilo, alcohol cetílico y hexadecano de los catalizadores Ru<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru<sub>4</sub>Ni<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación del palmitato de metilo.

## CONCLUSIONES

Los catalizadores preparados basados en Ru-Ni soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mostraron buena superficie mesoporosa (de 150 a 175  $\text{m}^2/\text{g}$ ), menor cantidad en la formación de especies reducibles que las muestras basadas en Ru y Ni puras soportadas, indicando posiblemente una fuerte interacción de los componentes metálicos con el soporte. Además, los difractogramas mostraron que los componentes metálicos depositados en la superficie del soporte se encuentran altamente dispersos.

Los catalizadores preparados por impregnación con coprecipitación controlada basados en Ru-Ni soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  presentaron una actividad para la hidrogenación del palmitato de metilo del orden del 40 %, con una selectividad máxima a alcohol cetílico de 12,5 %. Las selectividades a alcohol cetílico del sistema mixto, respecto a los catalizadores monometálicos, mejoraron drásticamente por influencia del Ni sobre el Ru que parece aparentemente bloquear la actividad a hexadecano, promoviendo la formación de sitios ácidos de Lewis, más selectivos a la hidrogenación en posición carbonílica. En trabajos futuros se espera definir mejor las proporciones de Ni en el catalizador, afectando el tamaño de partícula necesario para la hidrogenación selectiva.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a: FONDECYT - Programa de Doctorado en Química (Proyecto N° 237) y FONDECYT-CONCYTEC (Proyecto N° 219) por el financiamiento de esta investigación.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ninahuanca C. Perú tiene 600 mil hectáreas para cultivar palma aceitera [Internet]. Lima: La República; 27 enero 2014 [citado 12 octubre 2018]. Disponible en: <https://larepublica.pe/economia/767985-peru-tiene-600-mil-hectareas-para-cultivar-palma-aceitera>.
2. Pritchard J, Ciftci A, Verhoeven MWGM (Tiny), Hensen EJM, Pidko EA. Supported Pt-Re catalysts for the selective hydrogenation of methyl and ethyl esters to alcohols. *Catalysis Today*. 2017; 279:10-8.
3. Bouriazos A, Ikonoumakou E, Papadogianakis G. Aqueous-phase catalytic hydrogenation of methyl esters of *Cynara cardunculus* alternative low-cost non-edible oil: A useful concept to resolve the food, fuel and environment issue of sustainable biodiesel. *Ind Crops Prod*. 2014; 52: 205-210.
4. Hu C, Creaser D, Fouladvand S, Grönbeck H, Skoglundh M. Methyl crotonate hydrogenation over Pt: Effects of support and metal dispersion. *Appl Catal A*. 2016; 511: 106-116.

5. Braos-García P, García-Sancho C, Infantes-Molina A, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A. Bimetallic Ru/Ni supported catalysts for the gas phase hydrogenation of acetonitrile. *App Catal A*. 2010; 381: 132-144.
6. Zhu L, Zheng L, Du K, Fu H, Li Y, You G, et al. An efficient and stable Ru–Ni/C nano-bimetallic catalyst with a comparatively low Ru loading for benzene hydrogenation under mild reaction conditions. *RSC Adv*. 2013; 3(3):713–719.
7. Yang Y, Gao G, Zhang X, Li F. Facile fabrication of composition-tuned Ru-Ni bimetallics in ordered mesoporous carbon for levulinic acid hydrogenation. *ACS Catal*. 2014; 4(5):1419–1425.
8. Luo Z, Zheng Z, Li L, Cui YT, Zhao C. Bimetallic Ru-Ni Catalyzed Aqueous-Phase Guaiacol Hydrogenolysis at Low H<sub>2</sub> Pressures. *ACS Catal*. 2017; 7(12):8304–13.
9. Li LJ, Yi WJ, Liu TW, Huang C, Chao ZS. Hydrogenation of 3-hydroxypropanal into 1,3-propanediol over bimetallic Ru-Ni catalyst. *RSC Adv*. 2017; 7(51):32027–37.
10. Suppino RS. Hidrogenação de compostos aromáticos em fase líquida com catalisadores à base de metais do grupo VIII suportados em alumina via impregnação úmida. [Tese de Doutorado] Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP; 2014.
11. Kosmulski M. Surface Charging and Points of Zero Charge. Boca Raton, Florida: CRC Press; 2009.
12. Suppino RS, Landers R, Cobo AJG. Influence of noble metals (Pd, Pt) on the performance of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts for toluene hydrogenation in liquid phase. *Appl Catal A*. 2016; 525: 41-49.
13. Chen L, Li Y, Zhang X, Zhang Q, Wang T, Ma L. Mechanistic insights into the effects of support on the reaction pathway for aqueous-phase hydrogenation of carboxylic acid over the supported Ru catalysts. *Appl Catal A*. 2014; 478:117–128.
14. Zhicheng L, Zhaoxia Z, Lei L, Yi-Tao C, Chen Z. Bimetallic Ru–Ni Catalyzed Aqueous-Phase Guaiacol Hydrogenolysis at Low H<sub>2</sub> Pressures. *ACS Catalysis* 2017; 7 (12): 8304-8313.
15. Mazzieri V, Coloma-Pascual F, Arcoya A, L'Argentièrre PC, Fígoli NS. XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl Surf Sci*. 2003; 210(3–4): 222–230.