

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“CATALIZADORES BASADOS EN Ru-Cu SOPORTADOS EN
TiO₂ PARA LA HIDROGENACIÓN DE PALMITATO DE
METILO CON OBTENCIÓN DE ALCOHOL CETÍLICO”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN QUÍMICA

ELABORADA POR:

JOSÉ LUIS CCONISLLA BELLO

ASESOR:

Dr. GINO ITALO PICASSO ESCOBAR

LIMA – PERÚ

2023

Dedicatoria

Dedico con todo mi corazón mi tesis a mis padres pues sin ellos no lo habría logrado. La bendición y amor a diario de mi madre a lo largo de mi vida me protege y me lleva por el camino del bien y el amor y enseñanzas inculcadas por mi padre que yace en la eternidad me ayudaron a formarme como persona en la vida, les doy mi trabajo como ofrenda a la paciencia y gran amor que tienen por mí, los amo padres.

Agradecimientos

Me gustaría expresar mi profunda gratitud a mi asesor el Gran Dr. Gino Picasso por sus importantes consejos, comentarios y motivación para mantener mi progreso en lo profesional a través de sus críticas constructivas que hicieron las discusiones para el enriquecimiento de este trabajo y para mi desarrollo personal y profesional. También me gustaría agradecer al Gran Maestro Enrique Neira, por brindarme un lugar de trabajo en su laboratorio y su paciente orientación. Mi agradecimiento también se extiende al Dr. Carlos Santolaya por su ayuda en la realización de las primeras pruebas de este proyecto de investigación, abriéndonos las puertas de su laboratorio en la Ciudad de México, a mi gran amigo Harlich Castañeda por ser fiel compañero de muchos ensayos catalíticos. También a los integrantes del laboratorio TECMARA ex LABINFIS que hicieron los días de trabajo familiar con amenas conversaciones, a mis grandes profesores que ahora son mis colegas Ulises, Christian, Charo, Angelica, Elena, Paty, Hugo Alarcon y un saludo especial a la Dra. Ana Valderrama por ese último impulsó que me pudo dar en mi profesión; a mis grandes amigos de la vida universitaria y profesional Ivan, Mario, Charles, Katherina Silvia, Rocío, Verónica, Daniel, Andy, Bryan y Ronny; a todo el equipo de futbol de Sport Delfín que fueron los momentos de pasión y relajó que necesitaba para poder seguir claro en mis objetivos profesionales y unas ultimas líneas de gratitud hacia mi familia que fueron la base, el motor y la fortaleza para poder lograr este logro, principalmente a mi madre que es las baterías de mi vida que siempre estará a mi lado, a mi princesa Ariana Valentina que es la inspiración y motivo del día a día de mi vida, a Diana la madre de mi princesa por cuidarla y formarla con gran amor para la vida; a mis hermas (Martha, Alicia, Olga, Sandra y Leyla) que son lo más grande que me dio la vida, en especial a mi hermana mayor Martha por estar siempre para mí en todos los momentos de la vida; a mis 11 sobrinos que sé que lucharán por sus sueños a través de las enseñanzas que les demuestro y un gran saludo especial a mi amado padre que está en la eternidad y sé que está feliz por este logro que siempre me recalco en vida, siempre estarás en mi lado mi amado padre, iré demostrando todas tus enseñanzas y ejemplos que me dejaste.

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

Índice de contenido

Capítulo I. Introducción

1.1	Planteamiento y formulación del problema.....	- 6 -
1.2	Justificación.....	17
1.3	Hipótesis.....	18
1.4	Objetivos.....	18
1.4.1	Objetivo General.....	18
1.4.2	Objetivos Específicos.....	18

Capítulo II. Marco teórico

2.1	Impregnación insipiente húmeda.....	21
2.2	Hidrogenación de esteres metálicos en catalizadores.....	22
2.3	Vías de desoxigenación de esteres metálicos.....	22
2.4	Alcoholes grasos y sus derivados.....	23
2.4.1	Alcohol cetílico.....	24
2.5	Propiedades del soporte.....	25
2.5.1	Técnica de preparación por síntesis del método sol-gel.....	26
2.5.2	El TiO ₂ como soporte.....	28
2.5.3	Influencia del método de preparación del soporte sobre el área superficial.....	29
2.5.4	Influencia del tratamiento térmico.....	31
2.6	Técnicas de caracterización de catalizadores.....	32
2.6.1	Difracción de rayos X (XRD).....	33
2.6.2	Sorción de N ₂ (método BET).....	34
2.6.3	Análisis termogravimétrico (TGA).....	36
2.6.4	Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂).....	36
2.6.5	Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD- NH ₃).....	37

2.6.6	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	37
2.6.7	Espectroscopia Raman.....	38
2.6.8	Espectroscopia electrónica dispersiva (EDS o EDX).....	38
2.6.9	Cromatografía de gases (GC)	39
2.7	Reactor bach	40
Capitulo III. Parte experimental		
3.1	Materiales	42
3.1.1	Reactivos utilizados.....	42
3.1.2	Equipos utilizados en la caracterización.....	43
3.1.3	Condiciones de reacción en el reactor Bach.....	44
3.2	Desarrollo experimental	44
3.2.1	Preparación del soporte TiO ₂	44
3.2.2	Diagrama experimental de preparación del soporte TiO ₂	45
3.2.3	Preparación de los catalizadores.....	46
3.2.4	Diagrama experimental de preparación de catalizadores monometalicos y bimetálico	46
3.2.5	Sistema de trabajo para la reacción de hidrogenación de palmitato de metilo	47
3.2.6	Análisis de los productos de reacción.....	49
3.2.7	Conversión, selectividad y rendimiento de la reacción.....	50
3.2.8	Caracterización de sorción de N ₂ (método BET)	51
3.2.9	Caracterización termogravimétrica (TGA).....	52
3.2.10	Caracterización por difracción de rayos X (XRD)	52
3.2.11	Caracterización de reducción a temperatura programada (TPR-H ₂) ..	52

3.2.12	Caracterización por desorción de NH ₃ a temperatura programada (NH ₃ -TPD)	53
3.2.13	Caracterización por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	53
3.2.14	Análisis por espectroscopía Raman.....	53
3.2.15	Análisis espectroscopía electrónica dispersiva (EDS o EDX)	54
3.2.16	Análisis por cromatografía de gases (CG).....	54
 Capitulo IV. Resultados y discusión de resultados		
4.1	Discusión de la caracterización de los catalizadores	55
4.1.1	Discusión de las propiedades superficiales	55
4.1.2	Discusión de los análisis Termogravimétrico.....	60
4.1.3	Discusión de los análisis difracción de rayos x XRD.....	62
4.1.4	Discusión de los análisis TPR-H ₂	65
4.1.5	Discusión de los análisis TPD-NH ₃	68
4.1.6	Discusión de los análisis de FTIR	70
4.1.7	Espectroscopia Raman.....	72
4.1.8	Espectroscopia de energía de rayos X de energía dispersa EDS	75
4.2	Actividad catalítica de la hidrogenación del palmitato de metilo	81
4.2.1	Discusión de resultados de selectividad y conversión.....	81
4.2.2	Comparativa de los resultados de selectividad y conversión catalítico con otras publicaciones.....	96
 Capitulo V. Conclusiones		
Capitulo VI. Referencias		

Índice de figuras

Figura 1 Vías de desoxigenación e hidrogenólisis de esteres metílicos de biodiesel de aceites naturales.....	- 2 -
Figura 2 Mecanismo de reacción de la hidrogenación (hidrogenólisis/desoxigenación) del palmitato de metilo.....	- 5 -
Figura 3 Estructura molecular del alcohol cetílico (C ₁₄ H ₃₄ O) (a). Granos de alcohol cetílico (b).....	25
Figura 4 Esquema general de los diferentes tratamientos en el proceso sol-gel.(Antonio & Heredia, 2011).	28
Figura 5 Gráficos donde se observa la influencia del área superficial de distintos catalizadores en la conversión y selectividad del laurato de metilo (izquierda) y selectividad del alcohol estearílico (derecha) respectivamente.	31
Figura 6 (izquierdo) Difractogramas de rayos X de las nanofibras de TiO ₂ calcinadas a diferentes temperaturas en atmósfera de aire seco. (Derecho) Muestra el porcentaje de la fase anatasa normalizada a la suma de la fase rutilo y anatasa de las nanofibras de Ti	32
Figura 7 (a) esquema simplificado del sistema de reactor batch por lote. (b) imagen real del reactor batch de trabajo para el proyecto.	40
Figura 8 Reactor batch para sistema de reacción usado en la hidrogenación de palmitato de metilo, a) reactor batch, b) válvulas de presión de ingreso de H ₂ , c) controlador electrónico de temperatura, d) chaqueta de calentamiento, e) conexiones eléctricas.	44
Figura 9 Imagen donde se observa el punto de toma de muestra del producto de la hidrogenación del palmitato de metilo.	49
Figura 10 Equipo cromatógrafo de gases usado para el análisis de los productos de reacción de hidrogenación.	50

Figura 11 Comparación de las Isotermas de sorción de N ₂ para TiO ₂ sintetizado por el método sol-gel y TiO ₂ comercial.....	56
Figura 12 Comparación de Isotermas de sorción de N ₂ . Figura 12 A. Isotermas de los catalizadores monometalicos 2Ru/TiO ₂ , 2Cu/TiO ₂ y el soporte TiO ₂ sintetizado por el método sol-gel. Figura 12 B. Isotermas de los catalizadores bimetalicos 2Ru/TiO ₂ ; 2Cu/TiO ₂ ; 2Cu-2Ru/TiO ₂ ; 5Cu-2Ru/TiO ₂ ; 7Cu-2Ru/TiO ₂ ; 10Cu-2Ru/TiO ₂	58
Figura 13 Dependencia del volumen de poro con el diámetro de poro, A: TiO ₂ , 2Ru/TiO ₂ , 2Cu/TiO ₂ y B: 2Cu/TiO ₂ ; 2Cu-2Ru/TiO ₂ , 5Cu-2Ru/TiO ₂ , 7Cu-2Ru/TiO ₂ , 10Cu-2Ru/TiO ₂	59
Figura 14 Termogramas TGA de los catalizadores monometalicos: TiO ₂ , 2Ru/TiO ₂ , 2Cu/TiO ₂ y bimetalico: 5Cu-2Ru/TiO ₂ en atmósfera de nitrógeno a una rampa de calentamiento 10 °Cmin ⁻¹ de 30 a 900 °C.	62
Figura 15 Difractogramas de los catalizadores de TiO ₂ ; 2Ru/TiO ₂ ; 2Cu/TiO ₂	64
Figura 16 Comparación de difracto gramas de los catalizadores de CuxO, 5Cu-2Ru/TiO ₂ ,7Cu-2Ru/TiO ₂ , 10Cu-2Ru/TiO ₂	65
Figura 17 Perfiles TPR de los catalizadores TiO ₂ ; 2Ru/TiO ₂ ; 2Cu/TiO ₂	66
Figura 18 Perfiles TPR de los catalizadores: 2Ru/TiO ₂ ; 5Cu-2Ru/TiO ₂ ; 7Cu-2Ru/TiO ₂ ; 10Cu-2Ru/TiO ₂	67
Figura 19 Perfiles TPD-NH ₃ del soporte y de los catalizadores monometalicos y bimetalicos Figura 19 A: TiO ₂ , 2Cu/TiO ₂ , 2Ru/TiO ₂ , Figura 19 B: 2Cu-2Ru/TiO ₂ , 5Cu-2Ru/TiO ₂ , 7Cu-2Ru/TiO ₂ , 10Cu-2Ru/TiO ₂	70
Figura 20 FTIR de los catalizadores A: TiO ₂ y 2Ru/TiO ₂ ; B: TiO ₂ y 2Cu/TiO ₂ ; C: 2Ru/TiO ₂ y 2Cu/TiO ₂ ; D: 5Cu-2Ru/TiO ₂ y 10Cu-2Cu/TiO ₂	72
Figura 21 Espectros Raman de catalizadores monometalicos y bimetalicos.	73

Figura 22 Espectros Raman de catalizadores con agregados de Cu metálico de 5% a más.	75
Figura 23 Análisis de mapeo elemental EDS de los catalizadores y cálculos del contenido	78
Figura 24 Micrografías STEM para los catalizadores 5Cu-2Ru/TiO ₂ , 7Cu-2Ru/TiO ₂ y 10Cu-2Ru/TiO ₂	80
Figura 25 Conversión de PM y selectividad AC, ED y otros subproductos sobre catalizadores monometalicos y bimetalicos de Cu-Ru soportados en TiO ₂ . Condiciones de reacción: palmitato de etilo (1,5 mL), catalizador (0,2 g), n-heptano (50 mL), 9 h, 500 psi H ₂	84
Figura 26 Conversión de PM y selectividad AC, y rendimiento de subproductos sobre catalizadores monometalicos y bimetalicos de Cu-Ru soportados en TiO ₂ . Condiciones de reacción: palmitato de etilo (1,5 mL), catalizador (0,2 g), n-heptano (50 mL), 9 h, 500 psi H ₂	86
Figura 27 Comparación de la variación de la selectividad respecto al agregado de Cu sobre 2Ru/ TiO ₂	89
Figura 28 Comparación de la variación de conversión respecto al agregado de Cu de diferentes catalizadores de Ru y Cu monometalicos y bimetalicos.....	90
Figura 29 Conversión de PM (■), selectividad de AC (●), selectividad HD (▲) y rendimientos de subproductos (□) sobre 5Cu-2Ru/TiO ₂ . Condiciones de reacción: PM(1,5 mL), catalizador (0,2 g), dodecano (40 mL), 285 °C, 500 psi H ₂	92
Figura 30 Comparación del rendimiento hacia alcohol cetílico de los catalizadores XCu- YRu/TiO ₂	93

Figura 31 Efecto de la carga de cobre (% W) sobre la conversión de del PM y el rendimiento-otros. Condiciones experimentales: PM (1,5mL), dodecano (40 mL), catalizador (0,2 g), 285 °C, 9h, 500 psi H₂..... 94

Figura 32 Mecanismo de reacción de la hidrogenación (desoxigenación/hidrogenolisis) del palmitato de metilo..... 96

Índice de Tablas

Tabla 1 Revisión bibliográfica de algunos trabajos en la hidrogenación de alcoholes grasos en el periodo 2006-2023	15
Tabla 2 Reactivos de partida empleados para la síntesis de catalizadores y para la reacciono catalíticas.....	42
Tabla 3 Datos de los equipos empleados.....	43
Tabla 4 Composición y relación de carga metálica (w:masa) (Cu:Ru= X:Y) de los catalizadores de XCu-YRu/TiO ₂	47
Tabla 5 Condiciones de reacción de hidrogenación del palmitato de metilo.	48
Tabla 6 Propiedades superficiales de los catalizadores XRu-YCu/TiO ₂ considerando una variación de carga metálica de 2,0-12,0%.....	56
Tabla 7 Propiedades texturales de los catalizadores XRu-YCu/TiO ₂ con una carga metálica de 2,0-12,0%.	60
Tabla 8 Valores de cristalinidad de los catalizadores XCu-YRu/TiO ₂	64
Tabla 9 Resultados de la calibración del TPD-NH ₃	68
Tabla 10 Propiedades acidas Brønsted de los catalizadores XRu-YCu/TiO ₂	69
Tabla 11 Relación de carga metálica Cu/Ru de loa catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados, cuantificado mediante el análisis EDS y su comparación con el obtenido según el cálculo nominal.	77
Tabla 12 Resultados de conversión y selectividad de los catalizadores de Ru-Cu /TiO ₂ en la hidrogenación catalítica de metil palmitato.....	83
Tabla 13 Efecto de la relación de carga metálica en porcentaje en masa(%w) de cobre a rutenio sobre la actividad catalítica y selectividad en la hidrogenación palmitato de metilo.	86

Tabla 14 Conversión y selectividad del catalizador 5Cu-2Ru/TiO ₂ en la hidrogenación del palmitato de metilo.	91
Tabla 15 Comparación de selectividad y conversión con catalizadores informados en la literatura.	97
Tabla 16 Comparación de propiedades del mejor catalizador bimetálico (5Cu-2Ru/TiO ₂) con los catalizadores monometálicos como argumento para sustentar la presencia del Cu como promotor para la obtención y distribución de los diferentes subproductos de la reacción.	99

Abreviaturas

AC	Alcohol Cetílico
Smicro:	Área microporosa
Smeso:	Área mesoporosa
BET:	Brunauer, Emmett y Teller
GC	Cromatografía de gases
TiO ₂ :	Dióxido de titanio
TCD:	Detector de conductividad térmica
FID:	Detector de ionización de flama
FTIR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
XRD:	Difracción de rayos X
FAME:	Ésteres metílicos de ácidos grasos
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
γ -Al ₂ O ₃ :	Gama alúmina
HD	Hexadecanal
PSI:	Libras por pulgada cuadrada
W:	Masa de catalizador
MPa:	Mega Pascal
nm:	Nanómetros
ND	No identificado
PM:	Palmitato de metilo
%W	Porcentaje de masa
Rpm:	Revoluciones por minuto
TPD-NH ₃	Temperatura programada de desorción de amoniaco
TGA	Termogravimétricos
Temp.	Temperatura
STP:	Temperatura y presión estándar
Tm:	Tonelada métrica
Vol:	Volumen

Resumen

Perú ha introducido una ley para promover el uso de biocombustibles con el objetivo de aumentar el empleo y fortalecer el desarrollo agrícola. El negocio del biodiesel en el Perú básicamente está limitado a la producción del biodiesel de palma aceitera empleándolo para el aumento de producción del diésel o para la exportación. El empleo del biodiesel directamente como combustible tiene muchas limitaciones debido a su composición de metil ésteres de cadena larga que a bajas temperaturas cristalizan generando problemas en los motores. Para generar nuevas formas de aplicación del biodiesel de aceite de palma la catálisis heterogénea mediante el uso de catalizadores metálicos da las herramientas para obtener el alcohol cetílico como nuevo valor agregado. Por lo que en esta investigación se trabajó con palmitato de metilo, metil éster el componente mayoritario del biodiesel de aceite de palma. Con este objetivo, se investigó una serie de catalizadores basados en Cu-Ru/TiO₂ para la hidrogenación de palmitato de metilo. En el análisis de los catalizadores podemos mencionar que el Ru presenta buenas propiedades hidrogenantes y el Cu como aditivo ha mostrado efectos ácidos interesantes. Se trabajó con el soporte TiO₂ sintetizado por el método sol-gel donde se pudo obtener una mejor área superficial respecto al TiO₂ comercial. La preparación de catalizadores Cu-Ru/TiO₂ se realizó por el método de impregnación húmeda incipiente, donde la relación de porcentaje en masa (%w) Cu:Ru se varió entre 2 y 12%. Los análisis XRD, FTIR y Raman de caracterización mostraron que los catalizadores tienen una estructura cristalina, principalmente de fase anatasa, donde también se pudo verificar la presencia de Ru (EDS), Cu y las fases de CuO y Cu₂O. Se logró estudiar la influencia del contenido de Ru y la variación de la cantidad de agregado de Cu como promotor. Se evidenció que a una mayor carga metálica de cobre permitió disminuir la cantidad de sitios ácidos debido a la formación de fases de CuO y Cu₂O. En la actividad catalítica se observó cambios según la cantidad total de sitios ácidos de Brønsted, pero también reveló que la adición de Cu a Ru/TiO₂ genera un efecto sinérgico adecuado entre las fases de Cu, Ru, CuO y Cu₂O formadas. Entre todos los catalizadores probados el catalizador 5Cu-2Ru/TiO₂ exhibió la mayor selectividad hacia el alcohol cetílico (del orden de 17%) con un nivel de conversión del 20% debido a que posee más sitios ácidos de Brønsted.

Palabras Claves: hidrogenación, metilésteres, Ru, Cu, soporte TiO₂, reactores Bach, palmitato de metilo, alcohol cetílico.

Abstract

Peru presented a law to promote the use of biofuels with the aim of increasing employment and strengthening agricultural development. The biodiesel business in Peru is basically limited to the production of oil palm biodiesel, using it to increase diesel production or for export. The use of biodiesel directly as fuel has many limitations due to its composition of long-chain methyl esters that crystallize at low temperatures, generating problems in engines. To generate new forms of application of palm oil biodiesel, heterogeneous catalysis through the use of metal catalysts gives us the tools to obtain cetyl alcohol as a new added value. Therefore, in this research we worked with methyl palmitate, methyl ester and the majority component of palm oil biodiesel. With this objective, a series of Cu-Ru/TiO₂-based catalysts for the hydrogenation of methyl palmitate were investigated. In the analysis of the catalysts, we can mention that Ru has good hydrogenating properties and Cu as an additive has shown interesting acid effects. We worked with the TiO₂ support synthesized by the sol-gel method where it was possible to obtain a better surface area compared to the commercial TiO₂. The preparation of Cu-Ru/TiO₂ catalysts was carried out by the incipient wet impregnation method, where the mass percentage ratio (W%) Cu:Ru was varied between 2 and 12%. The XRD, FTIR and Raman characterization analyzes showed that the catalysts have a crystalline structure, mainly anatase phase, where the presence of Ru (EDS), Cu and the CuO and Cu₂O phases could also be verified. It was possible to study the influence of the Ru content and the variation of the amount of Cu added as a promoter. It is evident that a greater metallic load of copper allowed a reduction in the amount of acid sites due to the formation of CuO and Cu₂O phases. Changes in the catalytic activity were observed depending on the total amount of Brønsted acid sites, but it is also revealed that the addition of Cu to Ru/TiO₂ generates a suitable synergistic effect between the Cu, Ru, CuO and Cu₂O phases formed. Among all the catalysts tested, the 5Cu-2Ru/TiO₂ catalyst exhibited the highest selectivity towards cetyl alcohol (of the order of 17%) with a conversion level of 20% due to having more Brønsted acid sites.

Keywords: hydrogenation, methyl esters, Ru, Cu, TiO₂ support, Batch reactors, methyl palmitate, cetyl alcohol

1. Capítulo I. Introducción

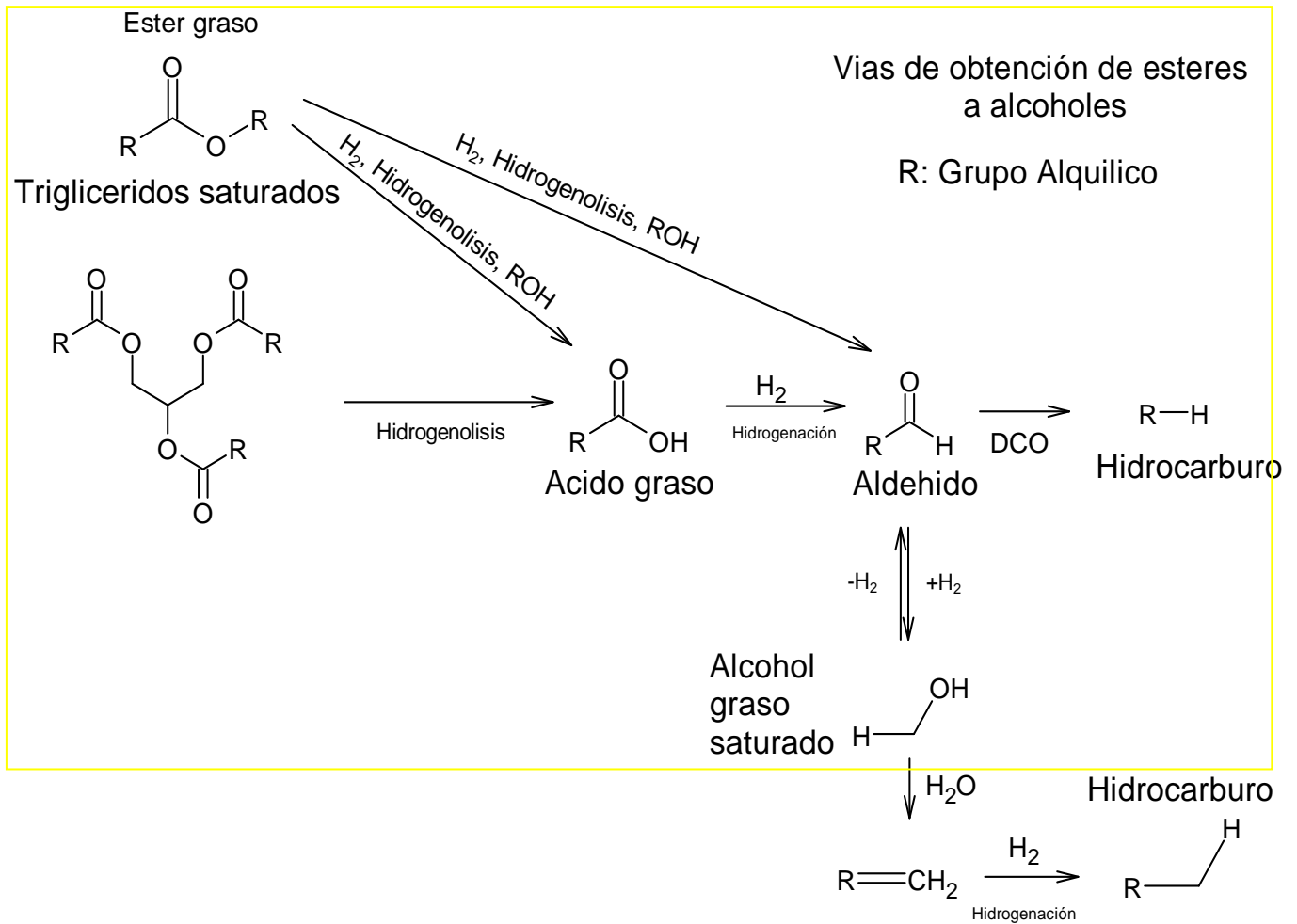
Un biocombustible de creciente interés es el biodiesel debido a sus potenciales beneficios sociales, económicos y ambientales. El biodiesel es básicamente una mezcla de ésteres metílicos saturados e insaturados producidos a partir de aceite lipídico, aplicado en motores de encendido por compresión como el diésel y puede obtenerse a partir de materias primas comestibles y no comestibles. Los beneficios de usar biodiesel incluyen algunos factores operativos, como la posibilidad de bombearlo y almacenarlo en la misma infraestructura que el diésel sin comprometer la seguridad debido a su punto de inflamación más alto (alrededor de 150 °C). Sin embargo, en comparación con el diésel, el biodiesel presenta propiedades de flujo en frío más altas, lo que significa que puede cristalizar fácilmente y tiene un desempeño deficiente a bajas temperaturas. A una temperatura específica, llamada punto de nube (CP), surgen los primeros núcleos cristalinos formando un líquido turbio. Si la temperatura continúa descendiendo, estos núcleos cristalinos aumentan hasta que se detiene el vertido libre, alcanzando el punto de fluidez (PP). Entre CP y PP, se encuentra el punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP), que indica la temperatura más baja a la que un combustible aún muestra operatividad sin obstrucción del filtro. Por lo tanto, el CP, PP y CFPP del biodiésel se ven fuertemente afectados por la cantidad de metil ésteres del biodiesel, que tienen un alto punto de fusión. Los biodiesel más comunes tienen un alto contenido de ésteres metílicos saturados en su composición, como el palmitato de metilo y el estearato de metilo, que son los primeros ésteres en precipitar debido a su alto porcentaje. La limitación del biodiesel en su uso como combustible abre nuevas oportunidades de investigación, junto a la catálisis heterogénea se plantea una nueva forma de aplicación del biodiesel para obtener un nuevo valor agregado como el alcohol cetílico (Y. Zhou et al., 2023).

El proceso de desoxigenación de los metil ésteres de biodiesel incluye reacciones en fase líquida y fase gaseosa. En general, las reacciones en fase líquida incluyen pasos elementales como hidrogenólisis, hidrogenación, descarbonilación (DCO), descarboxilación (DCO₂) e hidrodeseoxigenación (HDO). Una vía de hidrogenación de los ésteres metílicos para la formación de alcoholes grasos como producto es la eliminación selectiva de los átomos de oxígeno denominada desoxigenación parcial. Una ruta posible para la obtención de alcoholes saturados es la hidrogenólisis, en donde un éster graso se convierte en alcohol saturado, pero también puede ocurrir la conversión en aldehído o

ácido graso para luego convertirse en alcohol saturado como se muestra en la Figura 1 (cuadro amarillo)

Figura 1

Vías de desoxigenación e hidrogenolisis de esteres metílicos de biodiesel de aceites naturales.



Fuente: Adaptado de (Y. Zhou et al., 2023)

La hidrogenación de metil esteres del biodiesel genera rutas importantes para obtener alcoholes saturados como el alcohol cetílico. El alcohol cetílico se utiliza en muchas áreas diferentes, como agentes oleosos y emulsionantes en la industria alimentaria, emolientes para el cuidado personal, tensioactivos y materiales base para perfumes en la industria cosmética (Mutlu & Yilmaz, 2016)

Numerosos estudios han demostrado que los catalizadores de metales nobles como Ru, Rh y Pt tienen excelentes propiedades redox y se utilizan ampliamente en la hidroconversión de ésteres metílicos (Pritchard et al., 2017). Por lo general, los catalizadores que utilizan metales nobles como componentes activos tienen una mayor actividad catalítica, pero el alto costo y la escasez de metales nobles dificultan la posibilidad de una aplicación industrial a gran escala. Por otro lado, los catalizadores de metales no nobles (por ejemplo, Ni, Co y Cu) han atraído la atención de los investigadores porque se utilizan ampliamente en reacciones de hidrogenación de metil ésteres (S. Chen et al., 2018; Huang et al., 2012, 2019). El catalizador de Ni monometálico tiene una fuerte capacidad de hidrogenólisis para el enlace C-C, y la descarbonilación y/o descarboxilación ocurre principalmente en la hidrogenación de ésteres para producir alcanos (Zhang et al., 2019). Sin embargo, los catalizadores de Cu pueden realizar selectivamente la hidrogenación del doble enlace C=O y no son activos en la hidrogenólisis de los enlaces C-C (Brands et al., 1999). Por lo tanto, los catalizadores de Cu se pueden usar para la hidrogenación de ésteres metílicos para producir alcoholes (Huang et al., 2019). Por otro lado, los catalizadores de Ru han demostrado desempeñar un papel esencial en la mejora de la selectividad del C=O debido a su relación directa con la densidad electrónica que influye inherentemente en la actividad de metanización del C=O (Tada & Kikuchi, 2015). Además, se han reportado que los catalizadores a base de Ru han mejorado la actividad de metanización del CO utilizando soportes como TiO₂ frente a otros como Al₂O₃, CeO₂, YSZ, SiO₂, ZrO₂ y MgO debido a la sinergia entre el soporte y la densidad electrónica de la fase activa (Kim et al., 2009). De hecho, Tada y Kikuchi describieron un estudio sobre Ru/TiO₂ catalizador para la metanización selectiva de monóxido de carbono donde se observó que el control de las interfaces entre los metales activos y los materiales de soporte es un paso clave, debido a esto, la elección de materiales de soporte adecuados como TiO₂ y promotores son necesarios para mejorar la metanización de C=O (Tada & Kikuchi, 2015). En otros estudios mencionan que los catalizadores a base de Ru son altamente reactivos para la conversión de glicerol, pero tienden a romper los enlaces C-C y generar productos de degradación. Los catalizadores basados en Cu, por otro lado, producen una alta selectividad para la escisión de C=O, pero a menudo se necesita un alto contenido de metal para que sean efectivos. En otras investigaciones realizaron experimentos en los que se probaron catalizadores a base de Ru, Ni, Rh e Ir en solución acuosa a 240 °C y 3 MPa de presión de hidrógeno donde estos metales provocan la rotura tanto de los enlaces C-C y del

C=O. En el caso de Ru, los autores verificaron la transformación del glicerol en hidrocarburos, principalmente metano, pero también en alcoholes, lo que significa una baja selectividad hacia los enlaces C-C y C=O. (Pires et al., 2023).

En el presente estudio, se comprobó las propiedades catalíticas de los catalizadores Cu-Ru/TiO₂ mediante hidrogenación de palmitato de metilo para obtener alcohol cetílico. Se pudo verificar las propiedades del Cu y del Ru frente a los enlaces C-C y C=O en base a las caracterizaciones, pero también se detectó la obtención de alcohol cetílico en base al estudio del testeo catalítico y a través de la reacción que se indica en la Figura 2.

Figura 2

Propuesta de reacción de hidrogenación (hidrogenólisis/desoxigenación) de palmitato de metilo con catalizadores XCu-Yru/TiO₂ para obtener alcohol cetílico.

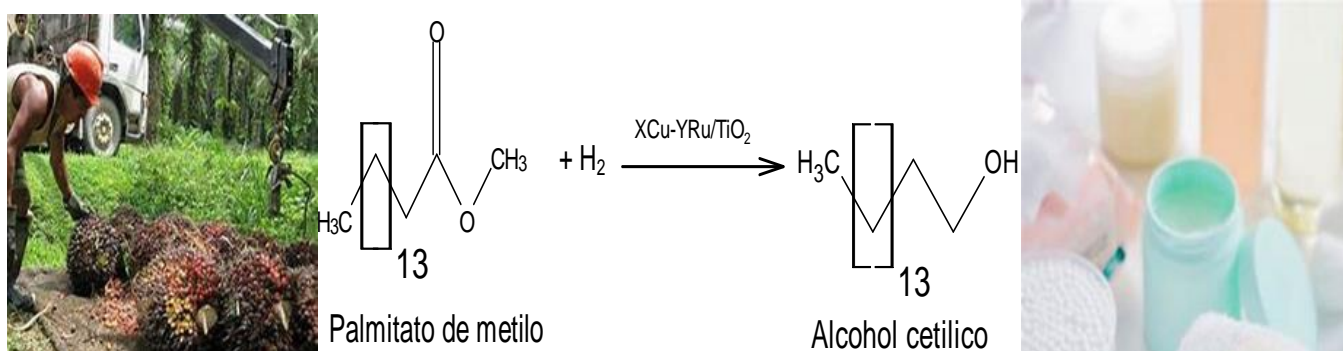


Figura 2b: Química fina para cosméticos

Fuente (Figura 2a): SPDA Actualidad Ambiental (2023, 31 de octubre).

<https://www.actualidadambiental.pe/alicorp-segunda-mayor-exportadora-de-aceite-de-palma-publico-su-lista-de-proveedores/>

Fuente (Figura 2b): Geniolandia (2023, 31 de octubre).

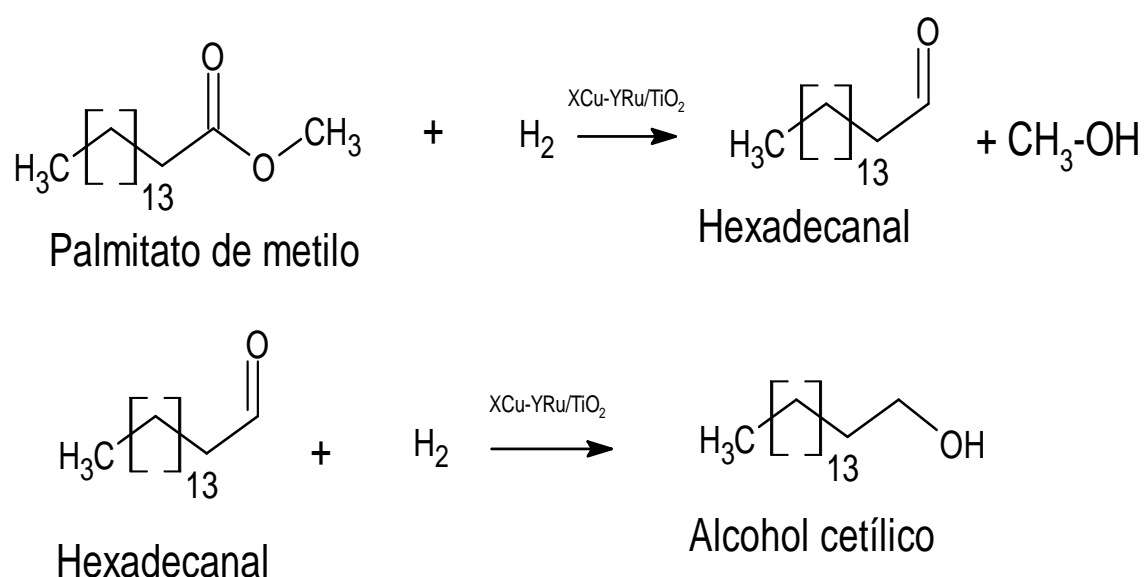
<https://www.geniolandia.com/13104167/cual-es-la-diferencia-entre-el-etanol-y-el-alcohol>

En estudios catalíticos de la hidrogenólisis de esteres metílicos se mencionan que el efecto de la presión de reacción sobre la desoxigenación de esteres metílicos ya se conocen. Se tiene conocimiento que el aumento de la presión de reacción en el camino de la hidrogenólisis favorece más a la reacción de alcoholes, lo que puede probarse mediante

la constante de velocidad de reacción que se mencionan en otras investigaciones (Han et al., 2015a). Combinando el efecto de la presión de reacción sobre la selectividad de la hidrogenólisis y las investigaciones cinéticas, se tienen evidencias que la energía activa de la vía de hidrogenólisis era mayor que la vía de la desoxigenación. La desoxigenación directa implicaba la ruptura de C–C. Por el contrario, la ruta de hidrogenólisis implicaba la ruptura del enlace C-O. El mecanismo de reacción de esteres metílicos (por ejemplo, palmitato de metilo) se muestra en la Figura 3. El palmitato de metilo pasa por un proceso de hidrogenólisis a mayor presión de reacción. En el proceso de hidrogenólisis se eliminó el metanol o el metano formando hexadecanal. El hexadecanal podría crear hexadecano por hidrogenación e hidrodeshidrogenación paso a paso. El hexadecanal también podrían producir pentadecano y pentadeceno mediante el proceso de descarboxilación/descarboxilación. En la ruta de hidrogenólisis, el producto intermedio pasa por la reacción de hidrogenación paso a paso (Han et al., 2015b). En estas reacciones continuas se podrá obtener hexadecanol (alcohol cetílico). Por lo tanto, el producto principal (alcohol cetílico) podría ser obtenido mediante el siguiente mecanismo (Figura 3) de reacción en base a la desoxigenación e hidrogenólisis.

Figura 2

Mecanismo de reacción de la hidrogenación (hidrogenólisis/desoxigenación) del palmitato de metilo.



Fuente: (Han et al., 2015b)

En este trabajo, se muestra que los catalizadores de XCu-YRu/TiO_2 preparados por el método de impregnación acuosa, donde se varió la relación de carga metálica Cu/Ru, funcionan bien en la hidrogenación directa del palmitato de metilo hacia la obtención del alcohol cetílico. Para eso se estudió el efecto de la composición de los catalizadores Cu-Ru/TiO₂ en base a la carga metálica y el soporte utilizado, así como también las condiciones de reacción de obtención de alcohol cetílico (por ejemplo, la temperatura y la presión de reacción). Además, se estudia la reacción catalítica en función al agregado de Cu, como agente promotor del sistema RuTiO₂ para mejorar la selectividad hacia alcohol cetílico y su efecto en la conversión del palmitato de metilo.

1.1 Planteamiento y formulación del problema

El aumento en la demanda de energía en todo el mundo, además de agotar las reservas de combustibles fósiles ha hecho necesaria la búsqueda de combustibles alternativos renovables (Mendes et al., 2001). Entre los combustibles alternativos prometedores tenemos el biodiesel, un sustituto adecuado para el diésel de petróleo, debido a su costo relativamente bajo, compatibilidad con la infraestructura existente de diésel y la disponibilidad de la tecnología de producción. Sin embargo, los principales defectos del biodiesel son su alta viscosidad, baja densidad energética y malas propiedades de flujo en frío (CFPP), lo que limita su aplicación directa en motores diésel (ASTM D9 75) (Etim et al., 2022). También otra forma de transformar el biodiesel en bioenergía es mediante su desoxigenación catalítica y selectiva en combustibles de hidrocarburos líquidos, también llamados el diésel verde, el cual no tiene contenido de oxígeno, mejor estabilidad, mayor poder calorífico, mayor número de cetano y mejores propiedades de flujo en frío, lo que resulta en un mejor rendimiento en los motores diésel (Avellaneda Vargas, 2010). Sin embargo, la conversión del biodiesel en diésel verde por sí sola puede no ser económicamente viable. (Y. Chen et al., 2020) Encontrar productos potenciales con valor agregado durante la desoxigenación de biodiesel, además de la producción de combustibles de hidrocarburos líquidos, se vuelve importante en el contexto de una biorrefinería económicamente viable y sin desperdicios que maximice las oportunidades químicas desde

su materia prima hasta múltiples productos. Por ejemplo, en el proceso de hidrogenación de los esteres del biodiesel, los alcoholes grasos, es decir, los intermedios de una hidrogenación parcial son muy valorados en las industrias químicas ya que encuentran aplicaciones en la fabricación de disolventes, plastificantes, detergentes y cosméticos (Y. Zhou et al., 2016). Sin embargo, la mayoría de los trabajos recientes publicados hasta la fecha se han centrado en la desoxigenación del biodiesel para aplicaciones energéticas (producción de biocombustibles). Por lo tanto, es necesario seguir desarrollando tecnologías para la producción selectiva y rentable de alcoholes grasos.

La catálisis heterogénea es una tecnología innovadora que ofrece herramientas para poder utilizar los metil esteres de biodiesel en la obtención de alcoholes grasos mediante la hidrogenación empleando catalizadores metálicos. (Wang et al., 2020a) En esta investigación proponemos trabajar con biodiesel de aceite de palma, debido al mayor porcentaje del metil palmitato y también a su fácil obtención (Zahan & Kano, 2018). Para trabajar con el biodiesel de aceite de palma se debe realizar un tratamiento previo para separar la fracción saturada, (principalmente esteres palmítico y esteárico), para luego trabajar con esta fracción que lo convierta en un residuo de alto potencial. La hidrogenación catalítica del palmitato de metilo puede generar productos con alto valor agregado como el alcohol cetílico, producto de gran valor en el mercado industrial cosmético nacional e internacional. Como dato se tiene que en la actualidad todo el alcohol cetílico que se emplea en el Perú es importado (Ayaz et al., 2022).

Varias investigaciones recientes han mencionado la importancia de la actividad catalítica en la desoxigenación de esteres metílicos. (Alherbawi et al., 2021; Long et al., 2021) Además de la actividad catalítica, la selectividad para seleccionar productos a partir de la desoxigenación de los esteres metílicos como los alcoholes grasos específicamente el alcohol cetílico no poseen muchas revisiones.(Y. Zhou et al., 2016) Por lo expuesto, este proyecto se centró en la hidrogenación del metil palmitato para obtener alcohol cetílico utilizando catalizadores metálicos apropiados para la desoxigenación selectiva del metil palmitato. En particular, se pondrá especial énfasis en comprender cómo y en qué medida los sitios activos, las interacciones metal-soporte, y las condiciones de reacción influyen en la vía de reacción de obtención del alcohol cetílico empleando catalizadores metálicos.

En esta investigación se trabajó con catalizadores basados en Ru-Cu, por ser una buena propuesta para la hidrogenación selectiva del enlace carbonilo de los metil esteres.(G. Zhou et al., 2018) Considerando que el cobre tiene poca actividad hidrogenante

y buena selectividad hacia el grupo C=O (Dehestaniathar et al., 2016) y el rutenio buena difusión y actividad hidrogenante (L. Zhou et al., 2020). Además se propuso trabajar con el soporte el TiO₂ (Li et al., 2021) para mejorar la selectividad hacia el grupo carbonilo, la dispersión metálica y las propiedades superficiales de los catalizadores (Hamzah et al., 2012). Finalmente, considerando los antecedentes mencionados la pregunta que se plantea es ¿La preparación de Catalizadores basados en Ru-Cu soportados en TiO₂ permitirán el estudio de la selectividad y la conversión hacia alcohol cetílico influenciados por la variación de la relación de carga metálica Cu-Ru en donde el Cu pueda actuar como promotor de sitios ácidos en la hidrogenación del palmitato de metilo?

1.2 Estado del arte

Datos recientes muestran que el biodiésel desempeña un papel esencial en la mitigación del calentamiento global, ya que la emisión de dióxido de carbono de los combustibles diésel se reduce hasta en un 20 % con el aumento del consumo desde 2007. (Monthly Energy Review July 2023). La principal materia prima para la producción de biodiésel en el Perú es el aceite de palma, que representa más del 80 % de las materias primas totales (Prasad Vishwakarma et al., 2023). El biodiésel de aceite de palma es una mezcla de metil esterres donde sus componentes mayoritarios típicos son el palmitato de metilo (C16:0) y estearato de metilo (C18:0). Estos metilesteres son completamente saturados y forman preferentemente cristales sólidos a bajas temperaturas, lo que da como resultado filtros y líneas de combustible bloqueados. Por eso, el bajo rendimiento a baja temperatura limita el uso del biodiesel como combustible.

Se han desarrollado varias técnicas para mejorar el uso del biodiesel, por ejemplo, la modificación química (Smith et al., 2009) mediante la transesterificación o esterificación (Sierra-Cantor & Guerrero-Fajardo, 2017), la adición de inhibidores de la cristalización (Bouaid et al., 2014), entre otros, pero poseen limitaciones. La catálisis heterogénea muestra una nueva alternativa para trabajar con el biodiesel de aceite de palma. El uso de catalizadores metálicos basados en Cu-Ru soportados en TiO₂ en la hidrogenación de esterres metálicos es una interesante opción para el biodiesel de aceite de palma. A partir del palmitato de metilo, componente mayoritario del biodiesel, se puede generar un nuevo producto con valor agregado como el alcohol cetílico.

Para el desarrollo de esta investigación se realizaron previamente una selectiva recopilación de información de resultados sobre hidrogenación de ésteres metálicos para obtener alcoholes grasos saturados. Según estudios previos existen diferentes catalizadores para este tipo de reacciones que se llevan a cabo en reactores batch. A continuación, se expone un resumen de algunas importantes investigaciones de este tema.

En los estudios de catalizadores de NiMo soportados sobre γ -Al₂O₃- β -zeolita y reducidos para la hidrogenación de ácido esteárico, se compararon las actividades con catalizadores NiMo-oxidados (Cox), donde los catalizadores reducidos lograron una conversión alta (cerca del 100%) y una selectividad a hidrocarburos C18 alrededor del 58,0 %, mucho mayor en magnitud, que el obtenido por los catalizadores oxidados, donde mencionan que el tratamiento de reducción de las muestras metálicas soportadas contribuyeron a la producción de especies metálicas activas, que condujeron a la mejora de la dispersión de los sitios metal-activos, lo que consecuentemente condujo a una alta actividad y selectividad a ciertas condiciones de presión de H₂ trabajando con un solvente como dodecano (Ding et al., 2018).

En los estudios de catalizadores de nanocompuestos bimetálicos de Ru-M/TiO₂ (M = Fe, Ni, Cu, Co) que se prepararon mediante el método de reemplazo galvánico utilizando plantillas de sacrificio, previamente soportadas con nanopartículas metálicas (Fe, Ni, Cu y Co) y sal de Ru. En este estudio mencionan que el rutenio es un buen donador de electrones para las plantillas de sacrificio y que los nanocatalizadores poseen deficiencia de electrones en el siguiente orden, Ru-Fe/TiO₂ < Ru-Ni/TiO₂ < Ru-Cu/TiO₂ < Ru-Co/TiO₂, este orden también muestra las selectividades hacia el ciclohexeno, la cual tienen una dependencia por el tipo de plantillas de sacrificio utilizado en los reemplazos galvánicos. Además, el nanocatalizador de Ru-Co/TiO₂ superó en actividad catalítica respecto a la selectividad hacia el ciclohexano en comparación con el catalizador preparado por impregnación húmeda con reducción química, lo que revela una mayor eficiencia por el método de reemplazo galvánico tanto en la metodología de preparación y en la hidrogenación selectiva del benceno hacia ciclo hexano (G. Zhou et al., 2018).

En estudios de catalizadores Ru-Sn soportados en diferentes óxidos (alúmina, sílice, ceria, niobia y titania) preparados mediante co-impregnación resultaron muy prometedores para la hidrogenación selectiva de adipato de dimetilo hacia 1,6-hexanodiol, debido a la adición de estaño como promotor de la formación de 1,6-hexanodiol en todos los sistemas basados en Ru-Sn, en donde se verifica la modificación de la superficie de los

catalizadores en base a las caracterizaciones. Entre los catalizadores estudiados, el RuSn/TiO₂ fue el más prometedor. Los autores mencionan en base a las caracterizaciones que el estado de oxidación del estaño, las interacciones estaño-rutenio y estaño-soporte son bastante diferentes según el soporte utilizado. También mencionan que la interacción estaño-soporte parece ser más relevante con la alúmina; respecto a la titania, donde se favorece la interacción metal-metal, debido a las formas iónicas del estaño, Sn⁴⁺ o Sn²⁺, la cual favorece la reacción para la formación de dioles. Sugieren que la estructura de los sitios RuSn creados sobre estos catalizadores actúa de manera diferente sobre la activación del adipato de dimetilo en comparación con la hidrogenación selectiva de aldehídos, cetonas o ácidos grasos (Dos Santos et al., 2005).

En estudios sobre catalizadores Ru-Sn/Al₂O₃ preparados por dos métodos (sol-gel vs impregnación) se discutió sobre la conversión y selectividad en la hidrogenación de oleato de metilo, donde mencionan que el método sol-gel produjo una alta dispersión de metales en el soporte, pero fueron menos reducibles, posiblemente porque el metal activo tiene poca exposición sobre la superficie, en comparación con el método de impregnación y lo demuestran en la reacción de hidrogenación, ya que los catalizadores preparados por impregnación fueron más activos. Discuten diferentes relaciones atómicas Sn/Ru para cada método que permite la máxima selectividad hacia alcohol insaturado, mencionan que para el método sol-gel la relación fue 1 y para el de impregnación la relación fue 2, donde indican un mejor aprovechamiento del estaño como promotor con el método sol-gel en donde la hidrogenación obtiene mayor formación de ésteres pesados. Los mejores resultados fueron 28% de conversión y 38% de selectividad y se obtuvieron con el catalizador impregnado de relación Sn/Ru= 2 en un tiempo de reacción de 8 h (Echeverri et al., 2010).

En estudios de catalizadores ReO_x/TiO₂ altamente dispersados por el método impregnación para la hidrogenación selectiva de ácidos grasos a alcoholes, lograron la selectividad a octadecano hasta 93%, además demostraron con una disminución de la temperatura y la presión, una mayor selectividad hacia octadecanol, debido a una alta adsorción del ácido graso en comparación con el alcohol graso, lo que inhíbe una mayor transformación del alcohol en alcanos. Además, los investigadores mencionan que el catalizador al 4% de ReO_x/TiO₂ pre-reducido posee una selectividad de alrededor del 5% hacia hidrocarburos, principalmente octadecano y genera una conversión completa del ácido esteárico, debido al estado de oxidación del renio (Re⁴⁺ y Re⁶⁺). Durante los

experimentos también realizaron pruebas con un catalizador de renio no reducido, donde obtuvieron una menor conversión con una mayor formación de hidrocarburos causado por una menor cantidad de vacantes de oxígeno en la interfaz entre el renio y la titanía (Rozmysłowicz et al., 2015).

En estudios de nanocatalizadores bimetálicos de Pd-M (M = Cu, Co, Ni) soportados por diatomita demostraron que las nanopartículas metálicas tienen un tamaño aproximadamente de 8 nm y se distribuyeron uniformemente sobre el soporte. Los nanocatalizadores se utilizaron para la hidrogenación de ésteres alifáticos de cadena larga, incluidos palmitato de metilo, estearato de metilo y laurato de metilo. Donde indicaron que todos los catalizadores bimetálicos basados en Pd soportados por diatomita resultaron activos para la hidrogenación selectiva de ésteres de cadena larga a los alcoholes correspondientes. Los investigadores mencionan que la formación de alcoholes esta originado por el efecto sinérgico entre las partículas metálicas y el soporte, también mencionan que hidrogenación selectiva de palmitato de metilo con los catalizadores Pd-Cu/diatomita, con una carga de metal del 1 % y Pd/Cu = 3, mostraron el rendimiento más alto hacia 1-hexadecanol del 82,9 % obteniendo una conversión de sustrato del 98,8 % (Huang et al., 2012).

En estudios de catalizadores binarios Ru-Sn y Rh-Sn soportados en Al₂O₃, SiO₂ o ZrO₂ sobre la hidrogenación de laurato de metilo y palmitato de metilo con obtención alcoholes. Los catalizadores binarios se prepararon mediante el método de impregnación convencional. Los investigadores muestran que el catalizador Rh-Sn soportado posee el mayor rendimiento hacia alcohol donde se obtuvo como subproducto importante un éster largo formado por una reacción de intercambio del éster entre el éster original y el propio alcohol formado. También mencionan que la relación molar de metal noble a estaño influye mucho en el rendimiento catalítico y que los soportes con baja área superficial, por ejemplo, α -Al₂O₃, son favorables para la obtención de alcohol en comparación con los de alta área superficial y revelan que la reacción de intercambio de éster ocurre sin presencia de catalizador, simplemente calentando a temperaturas superiores a 200 °C. Los resultados muestran que para lograr un alto rendimiento hacia el alcohol es importante preparar catalizadores de alta actividad para hidrogenar el éster largo formado in situ. Los investigadores concluyen que los catalizadores Rh-Sn, Pt-Sn y Ru-Sn muestran un alto rendimiento catalítico donde la relación molar de metal noble a Sn influye no solo en la actividad sino también en la selectividad del alcohol; también mencionan que el catalizador

con una relación Rh/Sn = 1,0 soportado en Al₂O₃ posee mejor selectividad (14,6%) hacia alcohol láurico debido a la naturaleza ácida del soporte que reacciona con el grupo carbonilo de los esteres metílicos (Miyake et al., 2009a).

En estudios de catalizadores de Ru/TiO₂ para la hidrogenación de oleato de metilo con obtención de alcohol oleico, los investigadores analizan la adición de rutenio y estaño en el TiO₂ y donde mencionan que la calcinación de los catalizadores soportados no influye significativamente en los valores obtenidos del área superficial, diámetro medio de poro, pero mencionan que la presencia de estaño limita la reducción del rutenio y observan claramente que la interacción metal-soporte ocurre con la formación de Ru-Ti. También mencionan que las reacciones de los catalizadores Ru/TiO₂ evidencian que la hidrogenación del oleato de metilo a estearato de metilo es lo suficientemente rápida, mostrando una hidrogenación más rápida del enlace de vinilo (C=C). Pero consideran que la adición de estaño al rutenio afecta considerablemente la actividad del catalizador en la reacción de hidrogenación del oleato de metilo. Concluyen que una disminución de la actividad va acompañada de un aumento considerable del rendimiento de alcoholes, en particular de alcoholes insaturados (Corradini et al., 2008).

En estudios catalizadores basados en Ru soportados en zeolitas, se analiza y discute comparativamente el papel de los soportes sobre la actividad y selectividad de los catalizadores Ru/AC (AC: Carbón Activado), Ru/KL(zeolita KL), Ru/HSAG (HSAG: gradito de alta superficie) y Ru/CNT (CNT: nanotubos de carbono de paredes múltiples) para la hidrogenólisis de glicerol. Observan para el catalizador Ru/AC que se obtiene la conversión de glicerol en etilenglicol. Para el catalizador Ru/KL, la aparición de sitios ácidos que surgen de la reducción de las especies de rutenio unidas a la zeolita aumenta la actividad de hidrogenólisis y mejora la selectividad hacia 1,2-propanodiol mediante la formación del acetol intermedio en los sitios ácidos. Para los catalizadores Ru/HSAG y Ru/CNT, el carácter donador de electrones de los respectivos soportes estabiliza las nanopartículas de Ru ricas en electrones que en comparación con Ru/AC favorecen la formación de 1,2-propanodiol en sitios metálicos, pero al mismo tiempo potencian la rotura sucesiva de los enlaces C-C en la estructura del glicerol y la posterior formación de productos no deseados (Gallegos-Suarez et al., 2015).

En estudios de catalizadores de Cu asociados a diferentes soportes, tales como: Al₂O₃, HZSM-5 (Zeolita), HY (Zeolita) e H β (Zeolita) los cuales fueron altamente selectivos hacia propanodiol. En dicho estudio mencionan que los catalizadores Cu/Al₂O₃

mostraron un rendimiento superior en comparación con los otros catalizadores, debido a que se suprimió la rotura de los enlaces C-C sin limitar la conversión del glicerol. también mencionan que el catalizador con carga óptima de Cu era de $2,7 \text{ mmol g}^{-1}$ muestra una selectividad a propanodiol de alrededor del 96,8 % y con una conversión de glicerol de alrededor del 49,6 % en condiciones de reacción suaves ($220 \text{ }^\circ\text{C}$, $1,5 \text{ MPa}$ de presión inicial de H_2 , 10 h) y lo comparan con un catalizador de cromito de cobre comercial de uso común, en donde el catalizador $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentó una actividad, selectividad y eficiencia mucho más altas y no es tóxico (Guo et al., 2009). Entre estos soportes, solo el Al_2O_3 mostró una conversión considerable de glicerol (34,6 %) asociada a una alta selectividad a 1,2 – PDO (93,9 %). Los autores concluyeron que el soporte juega un papel fundamental en el mecanismo de reacción además de inmovilizar y dispersar las partículas metálicas (Guo et al., 2009).

En estudios de catalizadores Cu-ZnO para investigar el papel del contenido inicial de agua en la hidrogenólisis del glicerol hacia 1,2-propanodiol, donde mencionan que la conversión de glicerol y la selectividad de 1,2-propanodiol disminuyen gradualmente al mismo tiempo que aumenta el contenido inicial de agua, también discuten que, a mayor contenido inicial de agua, se forma más CuO, provocando una disminución en la selectividad de 1,2-propanodiol. Mencionan que los tamaños de los cristalitas de Cu y ZnO aumentan enormemente con el aumento del contenido inicial de agua, lo que reduce el área de superficie activa y la acidez de los catalizadores. Además, el contenido superficial de Cu se reduce junto con el aumento del contenido superficial de Zn a mayor contenido inicial de agua. Los dos aspectos hacen que ocurra una disminución en la conversión de glicerol. Los investigadores concluyen que el trabajo ayuda a la hidrogenólisis del glicerol a 1,2-propanodiol sobre el catalizador Cu-ZnO con una alta eficiencia catalítica (Hou et al., 2017)

En el estudio de catalizadores basados en Ru-Cu soportados en TiO_2 para la identificación de un aumento en la selectividad hacia propanodiol, donde lo comparan con un catalizador de Ru monometálico en el mismo soporte. Los autores atribuyen el aumento de la selectividad debido a la dilución de las partículas de Ru por el Cu, y también mencionan que formación de nanopartículas de Ru-Cu mezcladas a nivel atómico es suficiente para romper los enlaces C=O dando lugar a propanodiol al mismo tiempo que se inhibe la rotura de los enlaces C-C. los investigadores mencionan que encontraron una relación para el catalizador 2,5 %Ru – 2,5 %Cu/ TiO_2 , donde obtuvieron los resultados:

53,9 % de conversión y 93,2 % de selectividad a 1,2 – Propanodiol en condiciones de 200 °C; 2,5 MPa de H₂ y 12 h de tiempo de reacción (Salazar et al., 2014a).

Después de una revisión bibliográfica se puede mencionar que, a la fecha no hay muchos trabajos sobre la aplicación de catalizadores basados en Ru-Cu/TiO₂ para la hidrogenación del palmitato de metilo con conversión hacia alcohol cetílico, aunque algunos autores han desarrollado un sistema catalítico a base de Ru-Cu soportados que puede reducir selectivamente el benceno a ciclohexeno (Mizukami et al. 1993) y del catalizador de Ru/ TiO₂ para la hidrogenación de ácido levulínico (Piskun et al., 2018). Por tanto, el desarrollo de un sistema catalítico Ru-Cu/TiO₂ para la hidrogenación selectiva del palmitato de metilo resulta innovador e interesante. Si bien en este trabajo se plantea obtener alcohol cetílico, el cual es un alcohol graso saturado, durante el desarrollo de esta investigación se debe tomar en cuenta el material de partida, aceite de palma, donde su composición contiene varios ésteres metílicos saturado e insaturados, y que se puede aprovechar para obtener numerosos subproductos, por ejemplo, n-pentano, n-hexano, entre otros.

En la Tabla 1 se muestra un resumen de la recopilación de artículos de algunos trabajos en la hidrogenación de alcoholes grasos en el periodo 2006-2023, donde se considera los precursores y la metodología de preparación de los catalizadores, así como también los parámetros involucrados en los testeos catalíticos de la hidrogenación.

Tabla 1

Revisión bibliográfica de algunos trabajos en la hidrogenación de alcoholes grasos en el periodo 2006-2023.

Catalizador	Precursor	Método de preparación de los catalizadores	Condiciones para la Hidrogenación	Reactivo / producto	%Conv./ %select.	Autor
Ru-M/TiO ₂ (M = Fe, Ni, Cu, Co)	RuCl ₃ ·3H ₂ O FeCl ₂ ·4H ₂ O, NiCl ₂ ·6H ₂ O, CuCl ₂ ·2H ₂ O, CoCl ₂ ·6H ₂ O	Impregnación-reducción química, sustitución galvánica y tratamiento con ácido	5,0 MPa 413 K 1000 rpm Tiempo: 2 h	Hidrogenación selectiva del benceno	74/48	(G. Zhou et al., 2018)
Pt-Re/TiO ₂	HReO ₄ H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O TiO ₂	Impregnación humedad	180 °C 5 MPa 1000 rpm 1–8 h	ésteres metílicos y etílicos /1-hexanol	100/98	(Pritchard et al., 2017)
Np(Ru-Cu)-TiO ₂	Ru(NO)(NO ₃) ₃ Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Impregnación húmeda incipiente	2,5 MPa 473 K 500 rpm Tiempo 1-3 h	1,2-Propanediol / Glicerol	90/50	(Salazar et al., 2014b)
Ru ₁ Re ₁₀ /TiO ₂	RuCl ₃ ·3H ₂ O NH ₄ ReO ₄	Impregnación humedad incipiente	220 °C 30 bar, 2 h	estearato de etilo/ C ₁₈	99,9/69,7	(L. Zhou et al., 2020)
Rh-Sn-B/Al ₂ O ₃	RhCl ₃ ·2H ₂ O SnCl ₂ ·2H ₂ O γ-Al ₂ O ₃	Impregnación humedad incipiente	270 °C 5,07 MPa 800 rpm	ácido oleico/ alcoholes grasos	100/85,5	(Fonseca Benítez et al., 2019)
ReOx/TiO ₂	Re ₂ O ₇ (OH ₂) ₂	Impregnación humedad incipiente	180–200 °C 2–4 MPa H ₂ Tiempo rxn --	Acido esteárico/ octadecanol	80/92	(Rozmysłowicz et al., 2015)
pc-Ni/t-ZrO ₂	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	Impregnación por humedad incipiente, Coprecipitación	40 °C 40 bar H ₂ 36 h 1000 rpm	Ácido esteárico/octadecanol	99,9/6,1	(Ni et al., 2019)

1%Pd–Cu(2:1)/diatomie 5 1%Pd–Cu(1:1)/diatomie	H ₂ PdCl ₄ , CuCl ₂	Con-impregnación	270 °C 5,5 MPa H ₂ Tiempo rxn 7h	methyl palmitate/1- hexadecanol	98,8/82,9	(Huang et al., 2012)
Ru – Sn/ TiO ₂	RuCl ₃ . 1/2H ₂ O SnCl ₄ . 1/2H ₂ O	Impregnación Solvente: Etanol	250 °C 50 bar H ₂ Tiempo rxn:1 h	Oleato de metilo / alcohol oleico	9 / --	(Corradini et al., 2008)
Ru – Sn/ Al ₂ O ₃	[Ru(NH ₃) ₆]Cl ₃ . 6H ₂ O SnCl ₂ . 2H ₂ O	Impregnación con humedad Incipiente de sílice	453 K 7 torr	Crotonaldehido/ alcohol crotilico	--/ --	(Riguetto et al., 2007)
NixFey/ SiO ₂	NiCl ₂ ·6H ₂ O Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O SiO ₂	Impregnación por humedad incipiente	230-250 °C 5 MPa 700 rpm 20 h	ácido esteárico/ alcohol esteárico	100/98	(Kong et al., 2018)
NiMo/γ-Al ₂ O ₃ / β-zeolita	γ-Al ₂ O ₃ y β-zeolita de tipo H Ni(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O, (NH ₄) ₂ MoO ₄ ·12H ₂ O y KNO ₃	Impregnación humedad	380 °C 0,1–4 MPa 200 rpm 4 h	ácido esteárico/ hidrocarburos	100/58	(Ding et al., 2018)
Pd/SBA-15 Pd/ x Zr-SBA-15	ZrOCl ₂ · 8 H ₂ O (Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ · xH ₂ O SBA-15	Tratamiento hidrotérmico (soporte) Impregnación por humedad incipiente	100 °C 4 bar 500 rpm 4 h	ésteres metílicos de ácidos grasos/ hidrocarburo	80-10/	(Thunyaratchatanon et al., 2018)
Ru–Sn/ α- Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃ RuCl ₃ . 1/2H ₂ O SnCl ₄ . 1/2H ₂ O H ₂ PtCl ₆ .2H ₂ O	Co-impregnación Solvente: agua destilada	300 °C, 9,15 MPa H ₂	Laurato de metilo / Alcohol laurílico	45,1/68,4	(Miyake et al., 2009a)

1.3 Justificación

Hace más de 30 años en la amazonia peruana se introdujo el cultivo de la palma aceitera como fuente de material oleaginoso para alimentos (Savarese et al., 2022), 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 (Gonzalez-Diaz et al., 2021). Por lo que gran parte de la producción de aceite de palma es orientado a su aplicación como biocombustible (Rachmadona et al., 2022). El aceite de palma está compuesto por ésteres saturados e insaturados de ácidos monocarboxílicos. Estos ésteres son llamados triglicéridos, los cuales pueden reaccionar con alcohol en presencia de un catalizador, proceso conocido como transesterificación. Normalmente, hay cinco tipos principales de cadenas en el aceite de palma: palmítico, esteárico, oleico, linoléico y linolénico. Cuando el triglicérido es convertido por etapas a diglicérido, monoglicérido y finalmente a glicerol, un mol de éster graso es liberada en cada paso y la obtención de la mezcla de esteres metílicos es llamado biodiesel de aceite de palma. Entre las fuentes de biodiesel del Perú la palma aceitera ha sido declarada cultivo de interés nacional (Glinskis & Gutiérrez-Vélez, 2019). El biodiesel de palma aceitera presenta ciertos problemas en su uso como combustible, debido a su composición constituida de metil esteres. El biodiesel de aceite de palma presenta niveles altos de metil palmitato, que supera el 50 % (Li et al., 2021). Este panorama demanda desarrollar nuevas aplicaciones para el uso de este biocombustible.

El proceso de desoxigenación de los esteres metílicos incluye reacciones en fase líquida y en fase gaseosa. En general, las reacciones en fase líquida incluyen pasos elementales como hidrogenólisis, hidrogenación, descarbonilación (DCO), descarboxilación (DCO₂) e hidrodeseoxigenación (HDO) (Gosselink et al., 2013; Hongloi et al., 2022). Los ésteres de ácidos grasos están presentes en el biodiesel (Nguyen et al., 2020). Los productos en fase gaseosa de la reacción de desoxigenación de esteres grasos pueden incluir H₂, CO₂, CO, CH₄, CH₃OH, aldehídos e hidrocarburos, producidos mediante la hidrogenación (Thongkumkoon et al., 2019; Zhong et al., 2019). Debemos mencionar que esta investigación se centrará únicamente en las vías de reacción selectiva del metil palmitato para obtener alcohol cetílico.

Los catalizadores del tipo Cu/Ru cobre soportados en TiO₂ podría ser una alternativa dentro de las reacciones de esteres metílicos, debido a las propiedades

estudiadas del Cu y el Ru estos poseen actividad frente al grupo carbonilo (G. Zhou et al., 2018), y muestran buena actividad catalítica. El estado del arte muestra suficientes evidencias de procesos de reducción catalítica de los ésteres metílicos para producir alcoholes saturados donde se involucra el desarrollo de catalizadores metálicos como el Ru, Cu y soportes como el TiO₂, el cual puede ayudar a optimizar los procesos y buscar desarrollar nuevas aplicaciones en la transformación del biodiesel de palma aceitera en productos de alto valor agregado como el alcohol cetílico.

1.4 Hipótesis

A partir de la hidrogenación de ésteres metílicos de aceite de palma se obtiene la formación de alcoholes grasos como el alcohol cetílico. Esta reacción ocurre de manera selectiva sobre diferentes catalizadores de metales como Cu, Ru y con diferentes soportes reducibles como el TiO₂.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

- Desarrollar catalizadores basados en Ru-Cu soportados sobre TiO₂ para la hidrogenación selectiva de palmitato de metilo con obtención de alcohol cetílico.

1.5.2 Objetivos Específicos

- Preparar el soporte (TiO₂) mediante técnicas sol-gel.
- Preparar los catalizadores de Ru-Cu monometálicos y bimetálicos soportado sobre TiO₂, modificando las relaciones másicas de Cu/Ru y la carga metálica en el soporte mediante la técnica de impregnación húmeda incipiente.

- Realizar la caracterización del soporte TiO_2 y los catalizadores de Ru-Cu soportados usando diferentes técnicas como: el análisis de sorción de N_2 -método BET, difracción de rayos X (XRD), espectroscópicos infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, análisis termogravimétrico (TGA), temperatura de reducción programada (TPR), temperatura de desorción programada (TPD), microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).
- Estudiar la actividad catalítica de los catalizadores Ru-Cu soportados, monometálicos y bimetálicos, en un reactor batch, y discutir las propiedades estructurales y químicas de los catalizadores, mediante la conversión del palmitato de metilo y la selectividad hacia el alcohol cetílico.

2. Capítulo II. Marco Teórico

La catálisis homogénea permite obtener productos en reacciones a bajas condiciones de presión y temperatura, pero tiene como limitación generar subproductos altamente contaminantes. Por ello, una mejor alternativa es la catálisis heterogénea debido al bajo impacto ambiental, la recuperación del catalizador y una sencilla purificación de los productos obtenidos, sin embargo, se requieren condiciones drásticas para aumentar la actividad catalítica.

Existen diferentes técnicas de preparación de catalizadores, que se diferencian por su metodología y tratamiento de los precursores y métodos de obtención. A continuación, se presenta un resumen de los métodos de preparación de catalizadores soportados.

- I. Impregnación: inmersión del soporte en una disolución de la sal precursora, seguida del secado y conversión a la fase activa.
- II. Precipitación: inmersión del soporte, luego se emplea un agente precipitante para depositar el metal en la superficie del soporte.
- III. Coprecipitación: precipitación del soporte y el metal a partir de una disolución, seguida de secado y conversión a la fase activa.
- IV. Impregnación-reducción in situ: inmersión del soporte en una disolución de la sal precursora, empleando un reductor fuerte como NaBH_4 para reducir el metal in situ en la superficie del soporte, luego lavar y secar en atmósfera inerte.

La preparación de los catalizadores para reacciones de hidrogenación aplica metales de transición (VIII B como el Pt, Rh y Ru), los cuales son usados como masicos o soportados. El Ru es uno de los metales utilizados, debido a sus propiedades reductoras, capacidad de quimisorber disociativamente las moléculas hidrógeno y poseer buena dispersión en soportes reducibles (TiO_2 , WO_3 y MoO_3). Debido a estas características mejoran la selectividad hacia alcoholes, que se atribuye a la interacción fuerte metal-soporte el cual, permite la migración de moléculas de hidrogeno sobre la superficie del catalizador, facilitando así su interacción con el metal soportado, lo cual genera mayores sitios activos para la hidrogenación selectiva.

2.1 Impregnación insipiente húmeda

El método impregnación depende de la interacción que se produce entre la superficie del soporte y la especie iónicas de las sales precursoras en solución. Esta interacción puede ser de naturaleza química si es resultado del intercambio iónico entre la solución iónica y la superficie del soporte o puede de naturaleza física, especialmente si la concentración de las especies iónicas de impregnación supera la concentración de los grupos hidroxilos superficiales en el soporte (M. Rojas et.al., 2020). Si el volumen de los iones de la solución de impregnación es igual o menor que el volumen de los poros del soporte, la técnica se conoce como impregnación de "volumen de poro" o "seco" y el método depende más en retener las especies dentro de los poros durante el secado que en una interacción específica; sin embargo, si el volumen de los iones en solución es superior al requerido para llenar los poros del soporte, la técnica se conoce como "impregnación en húmedo" y las interacciones específicas juegan un papel mucho más importante. 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, los poros más grandes tomarán volúmenes mayores de solución y el resultado probable es 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, ahora si el soporte se ha preformado con la distribución de los poros y la distribución del material activo en el catalizador calcinado, también dependerá de los parámetros del proceso de formación (Abdedayem et al., 2015)

2.2 Hidrogenación de esteres metílicos en catalizadores

El método convencional de hidrogenación que utiliza hidrógeno gaseoso (H_2) como fuente de hidrógeno es ampliamente reportado en trabajos de mejora de grasas, aceites y biodiesel. En investigaciones donde se utiliza gas H_2 como fuente de hidrógeno, se investigó la hidrogenación de esteres metílicos (FAME) derivados del aceite de soja, donde se mejoró la estabilidad oxidativa de los biodiesel hidrogenados (Thunyaratchatanon et al., 2018). También otro estudio mencionó que la hidrogenación convencional usando H_2 como fuente de hidrógeno es una forma efectiva de mejorar el biodiesel; sin embargo, este proceso de hidrogenación convencional se ve afectado por una variedad de factores como la temperatura, la presión, la cantidad de hidrógeno y la pureza de este. Como por ejemplo en estudios en reacciones de hidrogenación convencional, con catalizadores de níquel, la hidrogenación de grasas y aceites ocurren a una temperatura alta de 120 a 200 °C y una presión de hidrógeno de 0,1 a 0,5 MPa (Iida et al., 2015). En otro estudio cuando se utilizan catalizadores de metales preciosos (Pd, Pt y Ru) en la reacción de hidrogenación convencional disminuye la temperatura de reacción; sin embargo, la reacción aún requiere alta presión de hidrógeno (Xu et al., 2017), también otros investigadores realizaron la hidrogenación parcial de FAME derivados del aceite de colza sobre catalizadores de Pd/SiO₂ a una temperatura de 80 °C y una presión parcial de hidrógeno de 0,3 MPa (Xin et al., 2021). También muchos estudios mencionan que debido a la naturaleza explosiva del H_2 se debe trabajar en estrictas condiciones de uso y seguridad. (M. Rojas et al., 2020)

2.3 Vías de desoxigenación de esteres metílicos

En la Figura 1 (cuadro amarillo) se ilustra una ruta de reacción esquemática para la desoxigenación de compuestos derivados del petróleo natural. En estudios recientes, los triglicéridos, los ácidos y los ésteres grasos se han utilizado comúnmente como compuestos modelo de aceites naturales debido a sus estructuras similares. Por ejemplo, la desoxigenación de, un éster graso insaturado puede sufrir diferentes transformaciones, incluyendo hidrogenación, migración γ -H, hidrólisis e hidrogenólisis. En donde los dobles

enlaces C=C en presencia de una fuente de hidrogeno se pueden reducir a enlaces C-C para formar esteres grasos saturados (también como una posible materia prima) y así también puede sufrir una hidrogenólisis posterior para producir aldehídos, hidrocarburos y ácidos grasos saturados. Además, el ácido graso saturado formado puede sufrir una reducción adicional (hidrogenación) para formar un aldehído intermediario parcialmente reducido. Este intermediario de aldehído graso es inestable en las condiciones de reacción y se hidrogena rápidamente hasta obtener el alcohol graso más estable, que podría ser un producto potencial y comercial atractivo (Wang et al., 2020b). Pero debemos considerar que los átomos de oxígeno del aldehído graso y del alcohol graso se pueden eliminar través de dos vías de desoxigenación paralelas como son el DCO donde el aldehído graso pasa a un alcano C_{n-1} y monóxido de carbono; y la segunda el HDO donde el alcohol graso intermedio pasa a un alcano C_n y H_2O .

En cuanto a la hidrólisis y la hidrogenolisis, la rotura del enlace C-O de un metil graso insaturado produce hidrocarburos insaturados como subproducto. Pero también El éster insaturado puede sufrir transformaciones adicionales, por ejemplo, hidrogenación, dando lugar a un éster saturado y/o un alcohol graso (in)saturado.

Generalmente, los esteres grasos saturados se producen a partir de triglicéridos insaturados. Como se analizó anteriormente, estos se pueden desoxigenar mediante hidrogenación, seguido de las rutas DCO_2 , DCO y HDO. Para los esteres grasos saturados, estas especies pueden hidrogenarse inicialmente a ácidos grasos saturados y proceder mediante las transformaciones mencionadas anteriormente. Otra ruta de hidrogenación para esteres grasos saturados es eliminar selectivamente los átomos de oxígeno, es decir, formar alcoholes grasos saturados (por ejemplo, alcohol cetílico) como producto. Los alcoholes grasos saturados son sustancias químicas valiosas con aplicaciones como lubricantes y plastificantes.(Fonseca Benítez et al., 2021) Dado que la estructura de los ésteres grasos es similar a la de los triglicéridos (cadena larga de carbono y enlace éster), también se pueden utilizar como compuestos modelo en reacciones de desoxigenación para producir alcanos o alcoholes grasos.

2.4 Alcoholes grasos y sus derivados

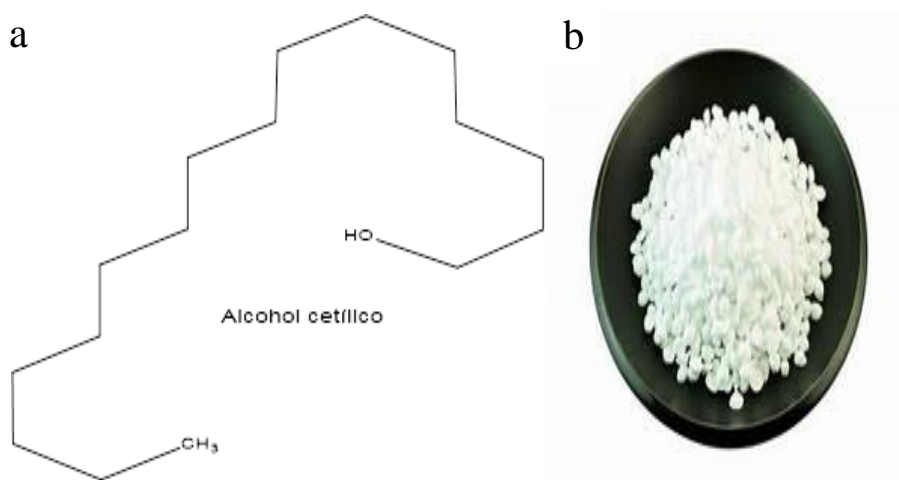
El alcohol graso y los derivados del alcohol graso se utilizan ampliamente en la síntesis de tensioactivos, lubricantes, detergentes, perfumes, cosméticos y aditivos en muchos productos industriales (Aubrecht et al., 2022). Los productos químicos finos hechos de alcohol graso de origen natural han recibido cada vez más atención en la industria química fina debido a su excelente practicabilidad y biodegradabilidad. Los aceites animales y vegetales son las mezclas complejas de ésteres de ácidos grasos en forma de triglicéridos, que son recursos renovables muy útiles (S. Chen et al., 2018). El alcohol graso de origen natural se puede obtener mediante la hidrogenación de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) (Brands et al., 1999) que se encuentran en los aceites naturales. Sin embargo, la elección del catalizador adecuado es la clave para realizar la hidroconversión de FAME en alcohol graso.

2.4.1 Alcohol cetílico

El alcohol cetílico fue descubierto en el año de 1817 por el químico francés Michel Chevreul cuando calentó con hidróxido de potasio una sustancia denominada espermaceti, de consistencia cerosa obtenida del aceite de cachalote, luego de enfriar tal sustancia, quedaron escamas de alcohol cetílico. Por lo tanto, el nombre cetilo deriva del aceite de ballena del que se aisló por primera vez. Sin embargo, dado que los cachalotes son vulnerables a convertirse en una especie en peligro de extinción, el alcohol cetílico ya no se obtiene del aceite de cachalote. En estos tiempos la producción moderna de alcohol cetílico deriva de los subproductos de la industria del petróleo, pero también se puede obtener de la reducción del ácido palmítico, que se obtiene del aceite de palma, es por eso por lo que el alcohol cetílico también se le conoce como alcohol palmitílico. El alcohol cetílico viene comercialmente en forma de un sólido ceroso blanco y tiene diferentes funciones como emoliente, emulsionante, espesante y tensioactivo en una variedad de cosméticos y productos para el cuidado de la piel. El alcohol cetílico es un compuesto orgánico que se clasifica como un alcohol graso, donde los alcoholes grasos son un híbrido entre alcoholes y ácidos grasos. (M. Rojas et.al., 2020)

Figura 3

Estructura molecular del alcohol cetílico ($C_{14}H_{34}O$) (a). Granos de alcohol cetílico (b)



Fuente (Figura b): Natural'ess. (2023, 31 de octubre).

<https://www.naturaless.cl/product/alcohol-cetilico-o-cera-lanette-16/>

2.5 Propiedades del soporte

Los soportes presentan una gran utilidad para la catálisis en la industria y en la investigación. En sus poros se depositan metales u óxidos metálicos, mediante diferentes métodos de preparación. En catalizadores de hidrogenación, las fases activas metálicas se depositan sobre el soporte mediante diferentes métodos de preparación. El soporte provee el área superficial para maximizar la dispersión de la fase activa, así como también resistencia mecánica al catalizador. En estudios previos, uno de los soportes más utilizados en procesos de hidrogenación ha sido el TiO_2 , es un óxido semiconductor tiene aplicaciones en catálisis, sensores, celdas solares y tiene propiedades fotocatalíticas. Es un soporte de baja área superficial, presenta tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita; siendo la anatasa la estructura cristalina más activa debido a la formación de una capa hidroxílica, la cual se forma a temperaturas inferiores a los $600^\circ C$. Es un soporte reducible con alta estabilidad, contiene sitios ácidos, y puede ser mesoporosa. La interacción metal-soporte, común en el TiO_2 , resulta en algunos casos ventajosa dado que permite obtener dispersiones altas de fase activa, así como estabilidad elevada durante las reacciones

(Ishihara y col., 2005, Stanislaus, 2010). La unidad estructural para las distintas fases es un octaedro de TiO_6 , la diferencia de las estructuras cristalinas es la variedad en el arreglo del octaedro. Sus cationes +3 y +4 le dan propiedades de material dieléctrico. Los electrones de orbitales “d” hacen posible la alta reducción del ión de titania, TiO^{+4} , así como también el comportamiento como semiconductor. En la superficie del TiO^{+4} , los grupos OH^- se encuentran coordinados tetraédricamente y distribuidos homogéneamente en la superficie. (Mendes et al., 2001). La síntesis de soportes ha sido muy estudiada, entre ellas, el método sol-gel ha sobresalido porque permite controlar diferentes parámetros como el pH y la distribución de tamaño de poro. Se define como sol a una suspensión estable de partículas sólidas (2 – 200 nm) coloidales en un medio líquido. El gel es una red porosa tridimensional formada por la conexión de partículas en un medio líquido (Antonio & Heredia, 2011). Con este método sintetizamos óxidos metálicos de alta pureza partiendo de sus alcóxidos, siguiendo una ruta de hidrólisis para formar enlaces OH^- en el metal, luego la condensación consiste en la olación que forma puente de oxígeno (O) y la oxolación, puentes hidroxilo (OH^-) entre los metales, finalmente las reacciones de polimerización forman una red tridimensional. (Shee, Mitra, Chary, & Deo, 2018). Los óxidos de titanio poseen concentraciones más o menos comparables de grupos hidroxilo superficiales, siendo la principal diferencia entre éstos la manera en que están distribuidos. En la superficie de la Titania, el Ti^{4+} se encuentra coordinado tetraédricamente y los grupos OH^- manera uniforme creando una superficie homogénea, este arreglo requiere una configuración especial de los aniones del metal durante la impregnación la cual conduce a la obtención de óxido del metal en forma cristalina durante la calcinación, aún a contenidos de metal correspondientes a monocapa. Por otro lado, sobre la Titania no se registra la formación del trióxido en tanto no se forme una monocapa definida (Knözinger y col., 1987).

2.5.1 Técnica de preparación por síntesis del método sol-gel

En los últimos tiempos, se ha investigado nuevos métodos de síntesis químicas que permitan obtener soportes de nueva generación en la forma cristalina o amorfa. En este contexto el procedimiento denominado sol-gel ha sobresalido como alternativa para la

preparación de los materiales mencionados.

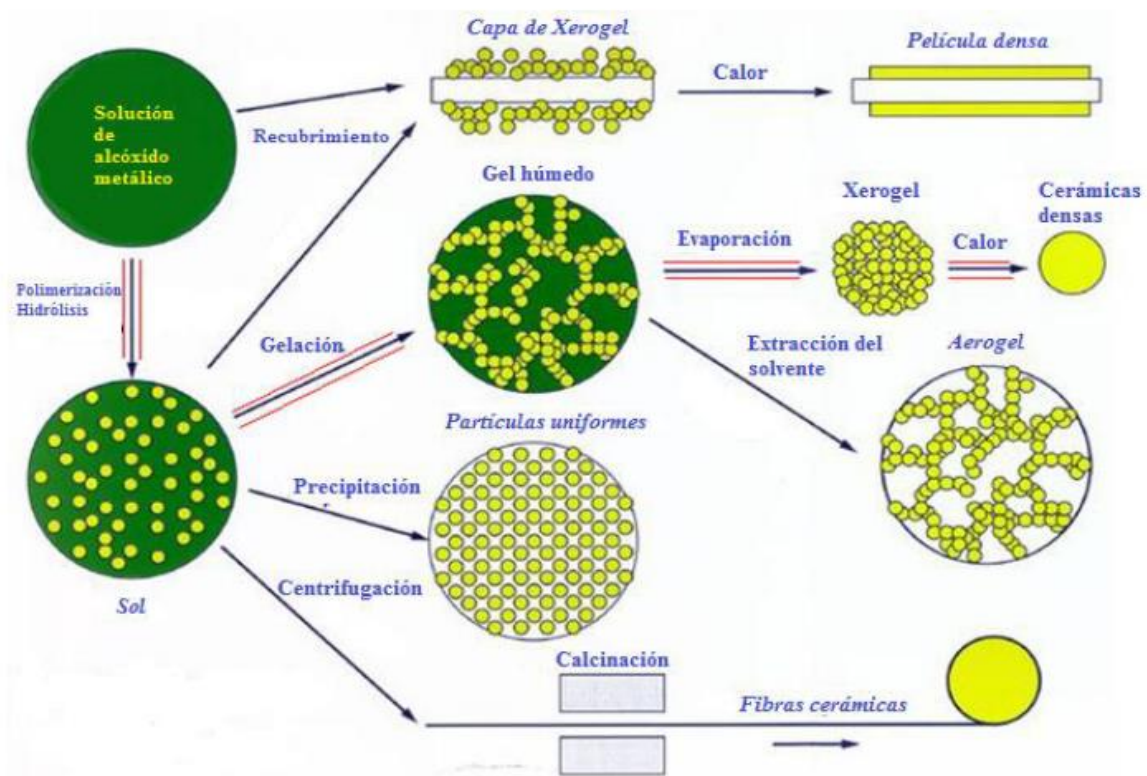
Por definición se plantea que un sol es una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un medio líquido (2-200 nm y 10^3 - 10^9 átomos por partícula). Por otra parte, un gel es una red tridimensional del tipo porosa formada por interconexiones de átomos en un medio líquido (IUPAC Goldbook, 2006).

La síntesis sol-gel es un método para preparar óxidos metálicos a partir de sus precursores alcóxidos (compuesto, metalorgánico) o sales inorgánicas. Se caracteriza por el control en los parámetros de síntesis y generando ventajas sobre otras técnicas utilizadas (Precipitación, coprecipitación, impregnación-reducción...), esto en parte se debe a las bajas temperaturas de trabajo, debido a eso se pueden obtener materiales con áreas superficiales relativamente altas, distribución de tamaño de poro y tamaños de partículas específicos, así como también materiales de alta pureza. (Escobar, 2001).

De manera general, la química sol-gel se basa en reacciones de polimerización durante las cuales, una solución de precursores orgánicos se transforma progresivamente en una red tridimensional. No obstante, se obtienen diferentes productos estructurales dependiendo el tratamiento al cual se someta. En el caso de este trabajo, se sigue la ruta de hidrólisis de alcóxidos, por tanto, los otros tratamientos no se considerarán (Antonio & Heredia, 2011).

Figura 4

Esquema general de los diferentes tratamientos en el proceso sol-gel.(Antonio & Heredia, 2011).



Fuente: (Antonio & Heredia, 2011)

En esta investigación se empleó la técnica sol-gel para sintetizar el óxido Titania (TiO_2), debido a que en otras investigaciones (Montoya,1996, Escobar, 2001, Altamirano, 2005, Díaz de León, 2007, Núñez Correa, 2010) mencionan que el efecto de este método es comparable con otros métodos de síntesis debido a las características mejoradas que brinda para el catalizador.

2.5.2 El TiO_2 como soporte

Los óxidos metálicos como catalizadores heterogéneos han atraído mucho interés debido a sus actividades catalíticas y reciclabilidad. Entre ellos, se ha descubierto que el TiO_2 no solo muestra un aumento significativo en su relación de área superficial a volumen, sino que también exhibe otras propiedades fisicoquímicas fascinantes asociadas

con la cuantificación de su tamaño.

El TiO_2 muestra un polimorfismo de estructura extendida, reflejado en un diagrama de fase extraordinariamente rico, los tres cristales tipos rutilo [sistema cristalino: tetragonal (4/mmm), grupo espacial $P4^2/mnm$], anatasa [tetragonal (4/mmm), $I4_1/amd$] y brookita [ortorrómbica (mmm), $Pbca$ -] son estables a presión atmosférica y temperatura ambiente y se encuentran comúnmente en la naturaleza. A partir de estudios experimentales y teóricos combinados. Las estructuras de las tres fases más comunes, rutilo, anatasa y brookita, está bien caracterizada en una cadena octaédrica de borde compartido imagen con bloques de construcción de octaedro de TiO_6 distorsionados únicos formados por un Ti central ion rodeado por seis iones O. El TiO_2 ha recibido interés como material de bajo costo para aplicaciones técnicas, basado en las extraordinarias propiedades ópticas y catalíticas conocidas de las fases cristalinas (Landmann et al., 2012).

Recientemente, se informó que el uso de TiO_2 mejora significativamente el rendimiento catalítico al mostrar una buena actividad catalítica en varias aplicaciones. Es decir, el TiO_2 se ha utilizado para catalizar, la hidrodesulfuración (Palcheva et al., 2013), la deshidrogenación (Liang et al., 2014) y la descomposición catalítica térmica (Kominami et al., 2000).

2.5.3 Influencia del método de preparación del soporte sobre el área superficial

El TiO_2 , es un soporte que presenta baja área superficial, tiene tres fases cristalinas: anatasa, brookita y rutilo, la anatasa es la fase más activa y la más utilizada en los procesos catalíticos, sus características superficiales dependen del método de preparación. Es considerado un buen soporte para la catálisis heterogénea por las propiedades redox, la abundancia de sitios ácidos. A continuación, presentamos un resumen de algunos artículos, que describen la importancia del método de preparación de un soporte.

Shee D. comparó el método sol-gel con el método de impregnación incipiente para la síntesis de óxidos mixtos, mostrando la estabilidad térmica obtenida y el área superficial de 90% TiO_2 - SiO_2 , $212 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, con respecto al método de impregnación, $120 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Azeem et al., 2021).

Tavizón A. sintetizó óxidos mixtos por el método sol – gel a partir de sus alcóxidos

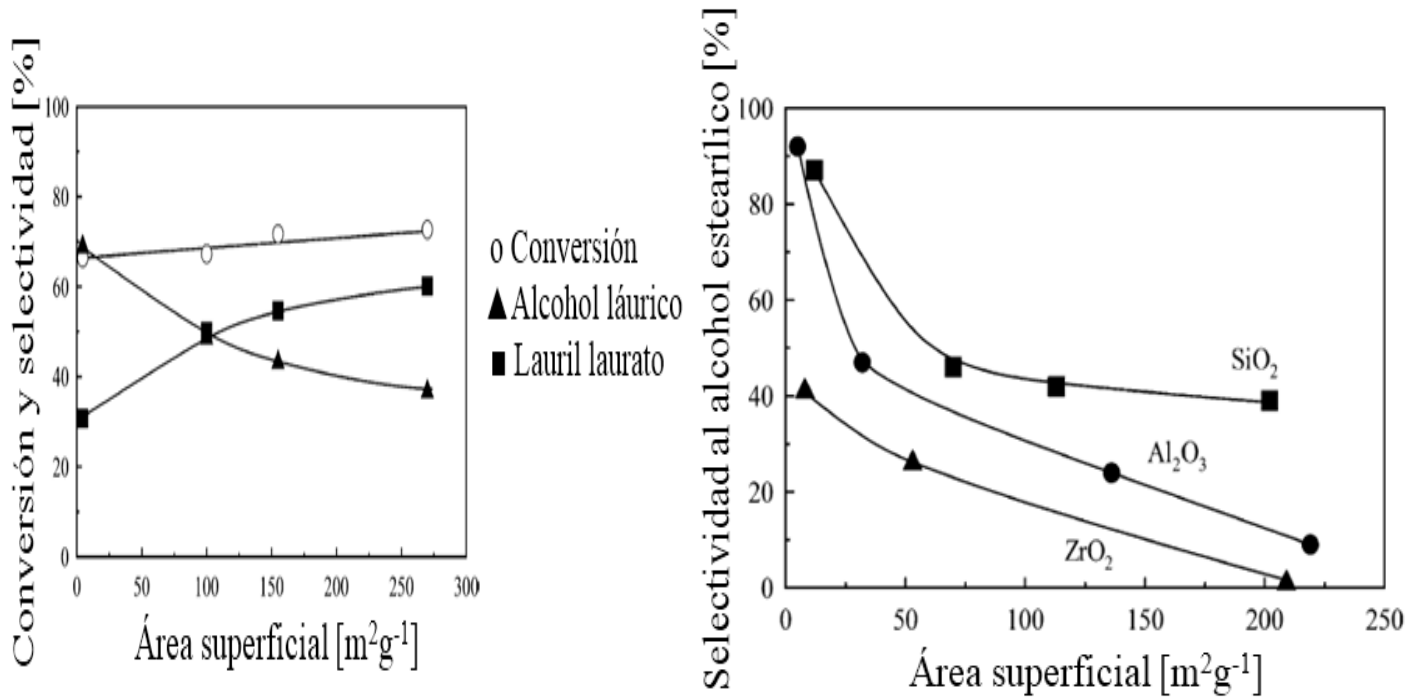
obteniendo Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\%\text{TiO}_2$ de área superficial de 259 y 343 m^2g^{-1} , observando el aumento del área al agregar titanio, concluye que la variación en el diámetro de poro está relacionada con técnica de preparación del soporte, particularmente en la etapa del secado y calcinado, porque en ellas se forma la estructura de poros. (Tavizón A. *Metropolitana, Divisi, & Ciencias, 2011*).

Miyake T. evaluó la influencia del soporte, utilizando alúmina de distintas áreas superficiales, para la reacción de hidrogenación de metil laurato con un catalizador bimetálico de Rh-Sn/ $\alpha - \gamma$ alúmina. El catalizador con mayor área superficial dio una mayor conversión del éster hacia lauril laurato, mientras el soporte con menor superficie obtuvo mejor selectividad hacia alcohol láurico. (Miyake et al., 2009a)

En la Figura 7 lado izquierdo, muestra la actividad catalítica de una reacción de hidrogenación de laurato de metilo para la síntesis de alcohol estearílico, se comparó usando distintos soportes como ZrO_2 , SiO_2 y Al_2O_3 con diferentes áreas superficiales. La influencia de la superficie está en la difusión del palmitato de metilo donde una alta área presenta poros pequeños donde la reacción es lenta, mientras que una baja área presenta poros más grandes siendo más rápida la difusión para la reacción de intercambio del éster con el fin de formar el alcohol. (Miyake et al., 2009b). Figura 7 lado derecho muestra la influencia del área superficial del soporte en la selectividad de alcohol estearílico. 5%Ru-5%Sn/ α - Al_2O_3 , SiO_2 o ZrO_2 , PH_2 6,0 MPa, 300°C, 4h, metil palmitato. (Miyake et al., 2009a)

Figura 5

Gráficos donde se observa la influencia del área superficial de distintos catalizadores en la conversión y selectividad del laurato de metilo (izquierda) y selectividad del alcohol estearílico (derecha) respectivamente.



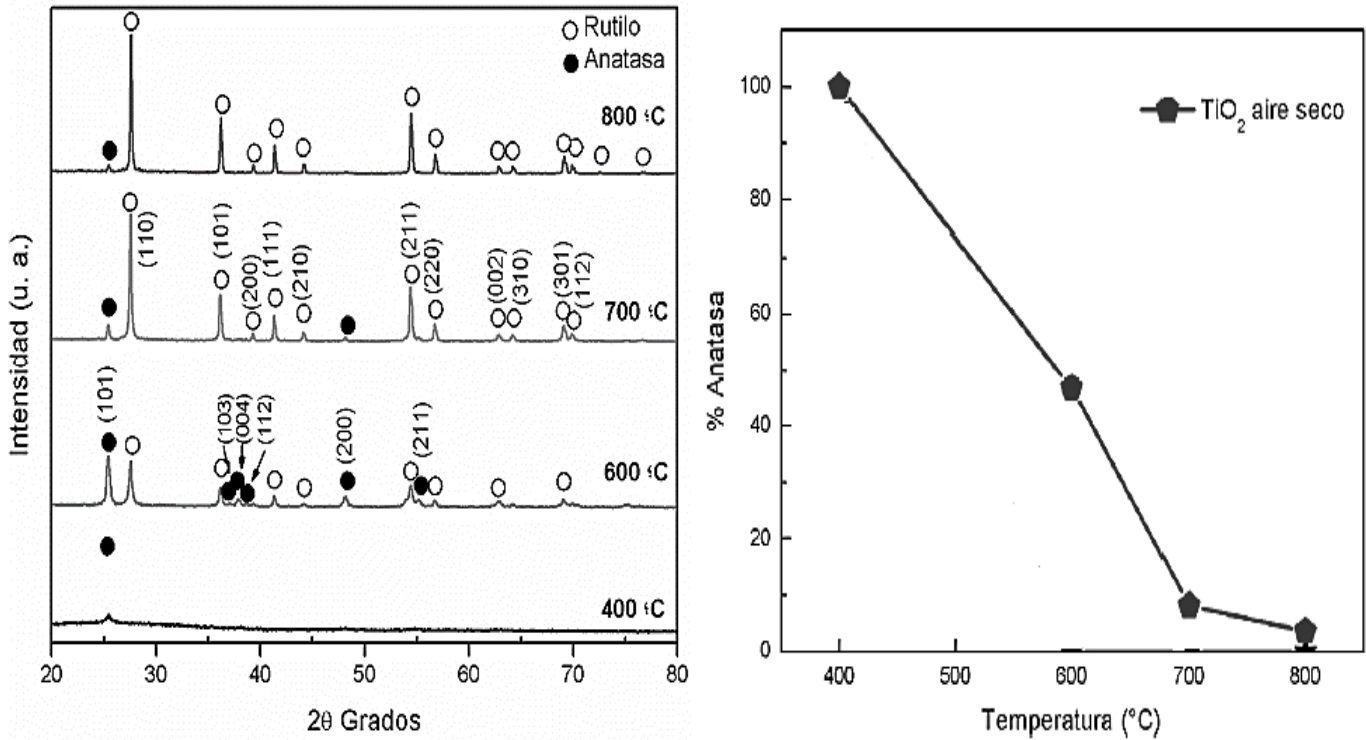
Fuente (Miyake et al., 2009a)

2.5.4 Influencia del tratamiento térmico

En algunas investigaciones se estudió la influencia del tratamiento térmico de nanofibras de óxido de titanio calcinados a 400 °C, 600 °C, 700 °C y 800 °C para observar la variación porcentual de sus fases cristalinas anatasa y rutilo. En la Figura 8 (izquierda), se muestra el espectro de difracción de rayos X que presenta un pico definido correspondiente al plano (101) de la fase anatasa, la cual va disminuyendo conforme incrementa la temperatura del tratamiento térmico transformándose a la fase rutilo, plano (110). Los porcentajes de las fases cristalinas fueron determinadas por la ecuación de Spurr, ver Figura 8(derecha). (Zapata-Torres M., 2013)

Figura 6

(izquierdo) Difractogramas de rayos X de las nanofibras de TiO_2 calcinadas a diferentes temperaturas en atmósfera de aire seco. (Derecho) Muestra el porcentaje de la fase anatasa normalizada a la suma de la fase rutilo y anatasa de las nanofibras de Ti



Fuente: (Zapata-Torres M., 2013)

2.6 Técnicas de caracterización de catalizadores

Existen diferentes técnicas de caracterización de catalizadores tanto a nivel superficial como en el bulk. Estas técnicas nos ayudarán a discutir las propiedades estructurales de los catalizadores, por lo tanto, debemos describirlas, se considerarán solo técnicas que se realizaron en esta investigación.

Los catalizadores pueden ser caracterizados por las siguientes técnicas instrumentales.

2.6.1 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica común para el estudio de las estructuras cristalinas y el espaciado 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:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \text{ -----(1)}$$

Donde:

n: número entero.

λ : la longitud de onda de los rayos X.

d: espaciado interplanar que genera la difracción.

θ : 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 2θ , que constituye el patrón de difracción del difractograma. Las intensidades obtenidas en ángulos de 2θ , 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. El tamaño de cristalita se calcula a través de la ecuación de Scherrer a partir del valor de la anchura a media altura (FWHM, Full Width at Half Maximum) del pico de mayor intensidad en la muestra:

$$D = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos\theta} \text{-----}(2)$$

Donde:

D: representa el tamaño del cristal.

K: factor adimensional que tiene un valor de 0,9 para partículas esféricas.

λ : longitud de onda de la fuente de rayos X.

β : valor de FWHM (full-width at half-maximum) en radianes

θ : es el ángulo de incidencia del haz de Rayos X en radianes.

$$\beta = FWHM(M) - FWHM(I) \text{-----}(3)$$

Donde:

β : ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

FWHM(M): ancho a la altura media del pico de difracción medido en el difractómetro.

FWHM(I): contribución del ancho a la altura media originado por el instrumento y se calcula mediante la función instrumental del equipo de rayos-X.

Todas estas relaciones y ecuaciones respecto al análisis XRD se tomaron de estudios previos de otras publicaciones (M. Rojas et.al., 2020).

2.6.2 Sorción de N₂ (método BET)

El análisis de morfología en isotermas (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_m) de adsorbato (nitrógeno en este caso). Conocido este valor, la superficie específica (BET) se puede calcular según la ecuación.

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{M \cdot g} \right) \cdot N_A \cdot \delta \text{-----(4)}$$

Donde:

V_m : es el volumen de la monocapa.

M : es el volumen molar.

g : es la masa de la muestra de adsorbente empleado.

N_A : es el número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$ átomos mol^{-1}).

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^2 por molécula según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). El volumen de la monocapa, V_m (ecuación), se obtiene a partir del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET.

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_{ads} \left(1 - \frac{P}{P_0} \right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1) \frac{P}{P_0}}{V_m \cdot C} \text{-----(5)}$$

Donde:

P : es la presión parcial del gas N_2 que se adsorbe.

P_0 : es su presión de vapor saturado.

C : constante que depende del calor de condensación y adsorción del adsorbato.

V_{ads} : es el volumen de gas adsorbido a la presión P .

Teniendo en cuenta sólo la zona en donde se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de $\frac{P}{V_{ads}(P-P_0)}$ frente a $\frac{P}{P_0}$ es una línea recta cuya pendiente y ordenada en el origen permite calcular C y V_m respectivamente (M. Rojas et.al., 2020; Mel'gunov & Ayupov, 2017).

2.6.3 *Análisis termogravimétrico (TGA)*

El análisis termo gravimétrico mide la variación porcentual en el peso de un material a ser sometido a un calentamiento, variación que es producto de las eventuales descomposiciones que experimenta dicho material como consecuencia del desprendimiento de compuestos gaseosos.

Dependiendo de la sustancia sometida el calentamiento, se pueden observar en los gráficos termogravimetricos un número característico de peldaños (pérdida de peso) con diferentes longitudes e inclinaciones, que constituyen, en definitiva, un perfil gracias al cual se puede llegar de manera unívoca y por comparación a la identidad de la sustancia.

El calentamiento, oportunamente programado a velocidad constante, se produce dentro de un pequeño horno, dentro del cual se coloca el porta muestras, conectado a una balanza que mide y registra gráficamente las variaciones de peso a diversas temperaturas, obviamente, el porta muestra debe estar construido de un material que no experimente variaciones de peso con el aumento de la temperatura. (Matteini, M. & Moles, A.(Eds.). (2001). Ciencia y Restauración Método de Investigación)

2.6.4 *Reducción a temperatura programada (TPR-H₂)*

La TPD-H₂ es una técnica disponible que ayudan a comprender mejor las interacciones a nivel de la superficie y en los clústeres de hidrógeno en los catalizadores. Es muy sensible al estado de la superficie metálica y es indispensable como técnica de caracterización en estudios de ciencias de la superficie con películas metálicas y cristales individuales (M. Rojas et.al., 2020).

2.6.5 Desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3)

TPD de amoníaco es un método ampliamente utilizado y debido a su metodología sencilla se utiliza para la caracterización de densidades de sitios ácidos en diferentes materiales sólidos. 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 46 reacciones de craqueo y hidrocraqueo 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 NH_3 . (M. Rojas et.al., 2020).

2.6.6 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

En la espectroscopía IR, se estudia cómo el modo de vibración de los enlaces covalentes se ven afectados por la absorción de la radiación electromagnética infrarroja. Los enlaces covalentes en las moléculas orgánicas no son barras rígidas, se comportan como si fueran resortes vibrantes en su lugar. A temperatura ambiente, las moléculas orgánicas están siempre en movimiento, lo que implica varios modos de vibración, como estiramiento, flexión y torsión.

El estiramiento es la vibración que ocurre a lo largo de la línea de la unión que cambia la longitud de la unión. La flexión es la vibración que al igual que el swing, no ocurre a lo largo de la línea, sino que cambia los ángulos de unión. El modo de flexión específico a menudo se refiere por los términos descriptivos como tijera, torsión, etc. Un enlace covalente puede vibrar en diferentes modos de vibración, por ejemplo, el enlace C-H puede estar en modo de estiramiento y flexión. Cada modo vibratorio para un enlace dado ocurre con una frecuencia característica de estado fundamental, que corresponde a la frecuencia de la región infrarroja (10 a 10¹⁴ Hz, o 2.5 a 17 μm de longitud de onda) del espectro electromagnético. Si una molécula se expone a radiación infrarroja, absorberá la

radiación que coincide con la frecuencia de la vibración de uno de sus enlaces. La radiación IR absorbida permite que el enlace vibre un poco más, es decir, aumentar la amplitud de la vibración, pero la frecuencia vibratoria seguirá siendo la misma. (Krishnan & Hill, 1990).

2.6.7 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre el un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesidad de ningún tipo de preparación espacial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que realiza el análisis, es decir, es no-destruictiva. (*Introduction: Infrared and Raman Spectroscopy*, n.d.)

2.6.8 Espectroscopia electrónica dispersiva (EDS o EDX)

Los electrones acelerados por un sistema de Microscopía de barrido electrónico (SEM) transportan cantidades significativas de energía cinética que se disipa mediante variaciones de intensidades de señales producidas por las interacciones electrón-muestra cuando los electrones incidentes son desacelerados por la muestra sólida. Donde 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 ejemplo, 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 varias veces (M. Rojas et.al., 2020).

2.6.9 Cromatografía de gases (GC)

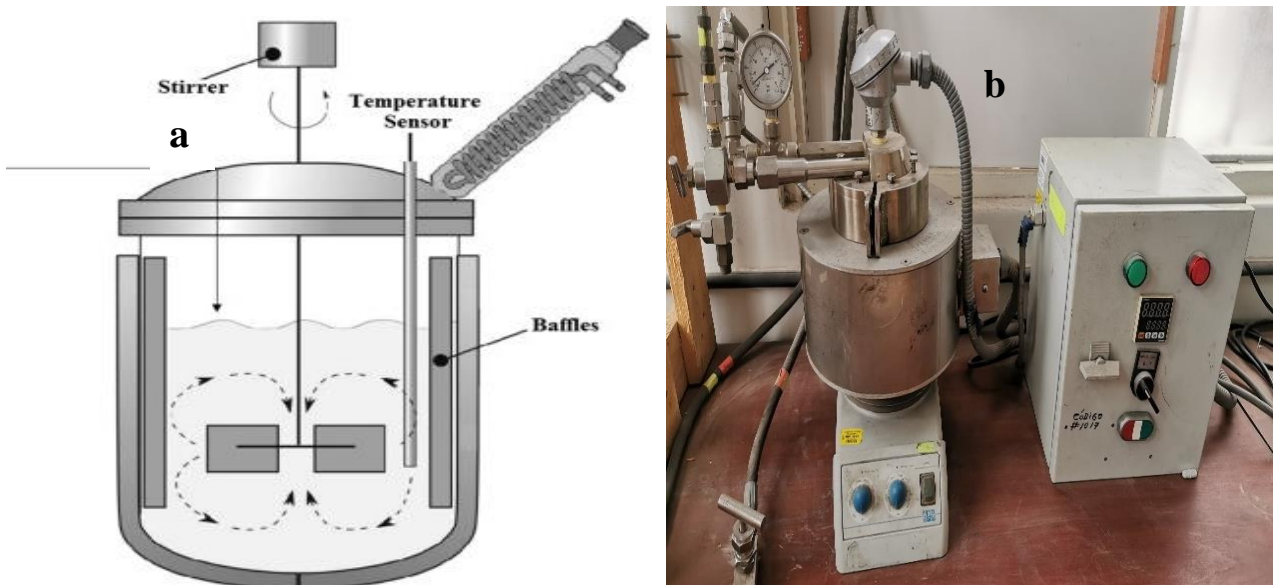
La cromatografía de gases (GC) es una técnica analítica ampliamente aceptada para la resolución de mezclas de relativa complejidad en la que la identificación se basa en la comparación de los tiempos de retención de los analitos con los de patrones adecuados analizados en las mismas condiciones. Sin embargo, cuando la complejidad de las mezclas estudiadas aumenta, la posibilidad de coelución de los analitos de interés con otros componentes de la mezcla o de la matriz presentes en el extracto también aumenta. Es en estos casos cuando es necesario recurrir a un mecanismo diferente de separación que pueda dar lugar a una mejor resolución de los compuestos de interés de otros presentes en el extracto a analizar, o incorporar un criterio adicional de separación o identificación que permita evitar ambigüedades en la determinación de los componentes del extracto. Las técnicas multidimensionales resultantes de esta última aproximación permiten una determinación más firme y fidedigna de los analitos al basar su identificación en al menos 2 criterios independientes. Escobar Aranz, J. (2019). Avances en cromatografía de gases para el análisis de microcontaminantes orgánicos persistentes en mezclas complejas.

2.7 Reactor batch

Un reactor batch químico es definido como un equipo físico debidamente diseñado, donde las reacciones ocurren bajo condiciones controladas de presión, temperatura y agitación con formación de productos específicos. El reactor batch o reactor por lotes (ver Figura 8), es un sistema termodinámico cerrado discontinuo. Concretamente es un tanque cilíndrico de acero con agitación donde se llena con los reactantes antes de comenzar los sistemas de reacciones, para luego de las reacciones se evacuar los productos obtenidos que se han formado (o realizando una toma de muestra cada cierto tiempo). (M. Rojas et.al., 2020)

Figura 7

(a) esquema simplificado del sistema de reactor batch por lote. (b) imagen real del reactor batch de trabajo para el proyecto.



Fuente (Figura 8a):(Perez-Sena et al., 2021)

Un 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 sellando con una tapa. Para mejorar el mezclado pueden colocarse paletas para la agitación mecánica. El volumen del reactor se deriva de la ecuación de diseño del reactor por lotes ideal, comenzando con un balance de masa del reactivo limitante por unidad de tiempo (Donati et al., 2009).

En un reactor por lotes, los reactivos precursores se ingresan al principio, la reacción avanza y se puede extraer productos cada cierto tiempo luego los productos finales se extraen para nuevamente cargar de reactivos y continuar una operación cada intervalo de tiempo. 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 (Westerterp & Molga, 2006).

3. Capítulo III. Parte experimental

3.1 Materiales

3.1.1 Reactivos utilizados

Los reactivos de partida usados en este trabajo se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Reactivos de partida empleados para la síntesis de catalizadores y para la reacción catalíticas.

Reactivo	Descripción	pureza
Agua ultrapura	MiliQ®	
Cloruro de rutenio (III) hidratado	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich®	99,9 %
n-Dodecano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ Aldrich®	99,9 %
Palmitato de metilo	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{CH}_3$ Aldrich®	97%
Tetraisopropóxido de titanio	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ Aldrich®	99,9 %
2-propanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ Aldrich®	99,9 %
Ácido nítrico	HNO_3 Aldrich®	99,9 %
Cloruro de cobre	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Aldrich®	99,9 %
Alcohol cetílico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$ Aldrich®	99,5 %
Gas hidrógeno (H_2)	Airgas ®	99,9 %
Gas Helio (He)	Airgas ®	99,9 %
Gas nitrógeno (N_2)	Airgas ®	99,9 %

3.1.2 Equipos utilizados en la caracterización

Tabla 3

Datos de los equipos empleados.

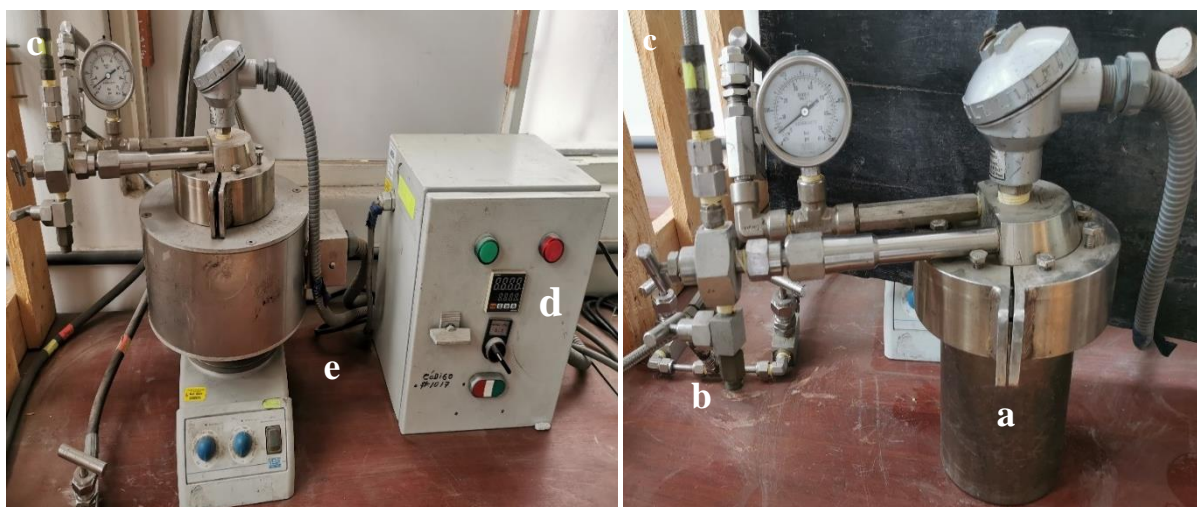
Equipo	Marca-modelo	Ubicación
Difratómetro de rayos X (DRX)	Bruker AXS D2 Phaser-A26-X1-A2A0B4C0	U.N.I-Facultad de Ciencias-CMAT-laboratorio Tecmara (2 ^{do} piso)
Fisorción	Micromeritics GEMINI-VII 2390 t	U.N.I-Facultad de Ciencias-laboratorio de investigación Tecmara (4 ^{do} piso)
Termogravimétrico (TGA)	Perkin Elmer- STA6000	U.N.I-Facultad de Ciencias-laboratorio de investigación Tecmara (4 ^{do} piso)
Fisorción	Micromeritics Chemisorb-2720	U.N.I-Facultad de Ciencias-laboratorio de investigación Tecmara (4 ^{do} piso)
Espectrofotómetro Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	Bruker-ALPHA	U.N.I-Facultad de Ciencias-laboratorio de investigación Electroquímica (4 ^{do} piso)
Microscopio Raman	Horiba-Xplora	U.N.I-Facultad de Ciencias-laboratorio de investigación de electroquímica (4 ^{do} piso)
Espectrofotómetro de dispersión electrónica (EDS o EDX)	ZEISS-Evo 10	U.N.I-Facultad de Ciencias-CMAT-laboratorio películas delgadas (1 ^{er} piso)
Cromatógrafo de gases (GC)	VARIAN-450	U.N.I-Facultad de Ciencias-laboratorio de investigación Tecmara (4 ^{do} piso)

3.1.3 Condiciones de reacción en el reactor Bach

En el reactor (ver figura 9) se instalaron conexiones para los gases nitrógeno (para purgar el aire) e hidrógeno (usado como agente reductor). El reactor fue diseñado para trabajar hasta 1000 psi y 400 °C (limitado por el empaque). Las condiciones de presión en la reacción de trabajo fueron entre 400-500 psi, y con una temperatura entre 270-300 °C, en condiciones suaves. La agitación se realizó aproximadamente 500 rpm y el tiempo de reacción fue entre 1-19 h. Para la manipulación segura del reactor se diseñó un manual seguridad que se puede apreciar en Anexos2.

Figura 8

Reactor bach para sistema de reacción usado en la hidrogenación de palmitato de metilo, a) reactor batch, b) válvulas de presión de ingreso de H₂, c) controlador electrónico de temperatura, d) chaqueta de calentamiento, e) conexiones eléctricas.



3.2 Desarrollo experimental

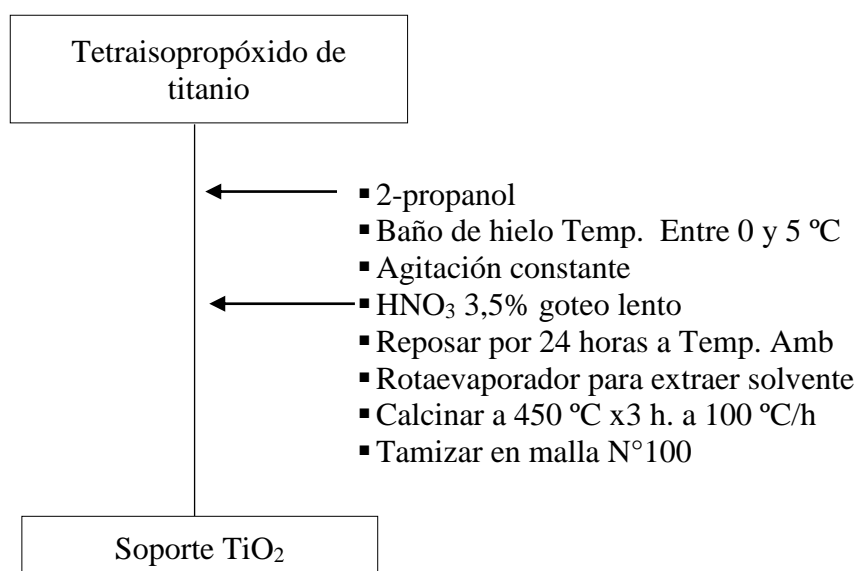
3.2.1 Preparación del soporte TiO₂

El soporte presenta un rol importante para la actividad catalítica (conversión y

selectividad), debido a su capacidad de dispersar la fase metálica, con el fin aumentar los sitios activos y así mejorar la eficiencia de los catalizadores. Para la preparación del soporte se escogió el método sol – gel (Aliaa Razali & Amira Othman, 2022), debido a que permite controlar el pH y la distribución del tamaño promedio de poro y así obtener soportes con una mejor área superficial.

Para la preparación del soporte de óxido de titanio por el método sol-gel se trabajó en un erlenmeyer de 500 mL se coloca 274 mL de 2 – propanol, el cual se llevó a baño de hielo a una temperatura entre 0 y 5 °C, se añadió lentamente 18,5 mL de tetraisopropóxido de titanio en agitación constante manteniendo el rango de temperatura inicial, luego se deja gotear lentamente 23,3 mL de una solución de ácido nítrico 3,5% hasta la formación del gel. Luego, se dejó reposar por 24 h a temperatura ambiente, después se evaporó el solvente en un rotaevaporador, y se calcinó con una rampa de 100 °C h⁻¹ hasta 450°C por 3 h y finalmente se tamizó con una malla de N° 100 para homogenizar el soporte a un mismo tamaño de partícula de 120 µm.

3.2.2 Diagrama experimental de preparación del soporte TiO₂



3.2.3 Preparación de los catalizadores

Se prepararon catalizadores soportados monometalicos: 2Ru/TiO₂; 2Cu/TiO₂, y bimetalicos: XRu-YCu/TiO₂ por el método de impregnación húmeda incipiente (Dehestaniathar et al., 2016) a partir de los siguientes reactivos de partida: cloruro de rutenio (RuCl₃.XH₂O), y cloruro de cobre (CuCl₂.2H₂O) (todos procedentes de Merck) el soporte utilizado es TiO₂ el cual se sintetizó previamente por el método sol-gel.

Partimos de 1g del soporte preparado y tamizado en malla de medida N°100 (120 μm), este se colocó en un balón de vidrio. Las soluciones de precursoras de Ru y Cu se añadieron lentamente mezclando bien entre adiciones y en constante agitación. Después de agitación prolongada por 24 h, el material se llevó al rotavapor en baño de aceite a 100 °C para eliminar el solvente, después se secó en una estufa a 80 °C por 12 h. Por último, se calcinó a 450 °C por 3 h y tamizar con malla N°100. La composición de los catalizadores y las cargas metálicas se presentan en la Tabla 4.

3.2.4 Diagrama experimental de preparación de catalizadores monometalicos y bimetalico

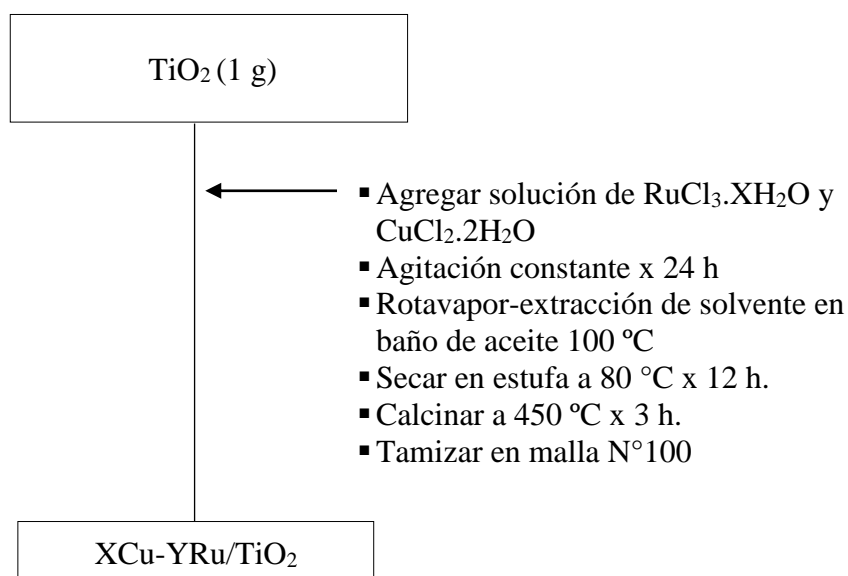


Tabla 4

Composición y relación de carga metálica (w:masa) (Cu:Ru= X:Y) de los catalizadores de XCu-YRu/TiO₂

Catalizador	Ru/(Cu+Ru)	Cu/(Cu+Ru)	Carga metal* (%W)
TiO ₂	-	-	0
2Ru/TiO ₂	1	-	2,0
2Cu/TiO ₂	-	1	2,0
2Cu -2Ru/TiO ₂	0,50	0,50	4,0
5Cu-2Ru/TiO ₂	0,29	0,71	7,0
7Cu-2Ru/TiO ₂	0,22	0,78	9,0
10Cu-2Ru/TiO ₂	0,17	0,83	12,0

*Calculado respecto a la masa del soporte

Para la evaluación catalíticas los catalizadores se redujeron previamente utilizando una mezcla de 10% H₂ con N₂ como diluyente a 350 °C por 2h. Las muestras reducidas se guardaron en viales que contenían dodecano, el cual también se utilizó como solvente en el reactor Batch de trabajo.

3.2.5 Sistema de trabajo para la 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 aproximadamente de 800 rpm, ubicado en la Facultad de Ingeniería Química y Textil de la Universidad Nacional de Ingeniería, como se observa en la Figura 11. Las condiciones de reacción de temperatura y presión se resumen en la Tabla 5 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 2 con excepción del alcohol cetílico que fue empleado como estándar de lectura en la parte cromatográfica. El dodecano fue empleado como solvente, cuando los componentes están dentro del reactor se realizaron 2 purgas con N₂ para eliminar el aire del sistema de reacción, para ello se abrió la válvula del gas N₂, 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 °C. Alcanzada la temperatura deseada y presión con N₂, se realizó el cambio de gas del medio con H₂ a una presión entre 400-500 PSI y este instante se consideró el inicio de reacción. El tiempo de reacción fue de aproximadamente 19 h y durante el transcurso de la reacción se realizó la toma de muestras desde la válvula de muestreo (ver Figura 10) cada hora en promedio. Las muestras extraídas fueron centrifugadas y llevadas posteriormente a lecturas cromatográfica por inyección manual. Se debe considerara que se siguió un manual de seguridad (ver anexo) elaborado por el grupo de investigador TECMARA para el armado y desarmado del reactor, así como también para la seguridad en la manipulación de este.

Tabla 5

Condiciones de reacción de hidrogenación del palmitato de metilo.

Nombre	Cantidad
palmitato de metilo	1,5 mL
n-dodecano	40 mL
Catalizador XCu-Yru/TiO ₂	200 mg
H ₂	400-500 PSI (aprox. 31 atm)
Temperatura de reacción	270-300 °C
Agitación	500 rpm

Figura 9

Imagen donde se observa el punto de toma de muestra del producto de la hidrogenación del palmitato de metilo.



3.2.6 Análisis de los productos de reacción

El seguimiento de los productos de reacción fue realizado mediante la inyección manual de la muestra (5 μ L) en un cromatógrafo de gases GC-VARIAN-450 equipado con un detector de ionización de flama (FID) que se presentan en la Figura 12 y una columna capilar Superlcowax 1 compuesto de silica (30 m x 0.32 mm x 0.25 μ m). 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 1. Las determinaciones de conversión y selectividad fueron halladas en base al área integrada del cromatograma. La cuantificación de palmitato de metilo y alcohol cetílico fueron realizados a través de un estándar comercial.

Figura 10

Equipo cromatógrafo de gases usado para el análisis de los productos de reacción de hidrogenación.



3.2.7 Conversión, selectividad y rendimiento de la reacción

Los catalizadores reducidos se llevarán a reacción en un reactor batch de alta presión empleando como solvente dodecano. Los productos de reacción se identificaron mediante la técnica de cromatografía de gases. Las pruebas de las reacciones de hidrogenación del éster metílico se realizarán en condiciones previamente establecidas. Los datos de actividad de los catalizadores se determinaron a partir de la conversión, selectividad y rendimiento a alcohol cetílico de la siguiente manera:

$$\% \text{Conversion} = \frac{(A(C_{17}H_{34}O_2)_{inicial} - A(C_{17}H_{34}O_2)_t)}{A(C_{17}H_{34}O_2)_{inicial}} \times 100\% \text{-----}(6)$$

Donde:

$A(C_{17}H_{34}O_2)_{inicial}$: Área de la señal del cromatograma para el palmitato de metilo en el tiempo cero ($t=0$).

$A(C_{17}H_{34}O_2)_t$: Área de la señal del cromatograma para el palmitato de metilo en un tiempo

$$\%Selectividad = \frac{(A(C_{16}H_{34}O)_t)}{A(C_{17}H_{34}O_2)_{inicial} - A(C_{17}H_{34}O_2)_t} \times 100\% \text{-----}(7)$$

Donde:

$A(C_{16}H_{34}O)_t$: Área de la señal del cromatograma para el alcohol cetílico en el tiempo t .

$A(C_{17}H_{34}O_2)_{inicial}$: Área de la señal del cromatograma para el palmitato de metilo en el tiempo cero ($t=0$).

$A(C_{17}H_{34}O_2)_t$: Área de la señal del cromatograma para el palmitato de metilo en un tiempo t .

Para el cálculo del rendimiento de alcohol cetílico se consideró la siguiente relación.

$$\%Rendimiento = \frac{(\%Conversion) \times (\%Selectividad)}{100} \text{-----}(8)$$

La relación de la selectividad a alcohol cetílico con la composición del catalizador Ru-Cu es el punto central del trabajo.

3.2.8 Caracterización de sorción de N₂ (método BET)

El análisis BET para evaluar el área específica de los catalizadores se realizó en un analizador Micromeritics GEMINI-VII 2390 t usando fisisorción se utilizó N₂ como gas de análisis (99%, Praxair) a 77 K. Para el ensayo se utilizaron aproximadamente 500 mg de muestra, se desgasificaron a -196 °C en vacío previamente al análisis. Se utilizó la metodología de Brunauer-Emmet-Teller (BET) para el cálculo de áreas superficiales y el gráfico t para estimar el volumen de microporos de los catalizadores.

3.2.9 Caracterización termogravimétrica (TGA)

El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo Perkin Elmer modelo STA6000 bajo atmosfera de N₂, donde se determinó y discutió la pérdida de la masa del soporte y de los catalizadores soportados. Los catalizadores se calentaron en flujo de N₂, para cada ensayo se utilizó un aproximado de 10 mg de catalizador; la descomposición térmica se realizó desde 35°C hasta 900 °C, con rampa de calentamiento de 10 °C.min⁻¹, con un flujo de nitrógeno de 20 mL.min⁻¹. Se hicieron los análisis para estudiar las condiciones de calcinación, estabilidad de los catalizadores y variabilidad en función al agregado de metales.

3.2.10 Caracterización por difracción de rayos X (XRD)

Para la determinación y reconocimiento de las fases cristalinas los catalizadores se evaluaron con un equipo Bruker AXS D2 Phaser modelo A26-X1-A2A0B4C0 con fuente de radiación Cu K α (1.540 Å) para el análisis de Difracción de Rayos X (XRD). Los patrones XRD se recolectaron con 2 θ que van de 5° a 90° con un tamaño de paso de 0,5° y tiempos de integración de 1 s por paso.

3.2.11 Caracterización de reducción a temperatura programada (TPR-H₂)

Los experimentos de fisisorción con H₂ se realizaron con en un equipo Micromeritics Chemisorb 2720, donde se llevaron a cabo experimentos de reducción de hidrógeno a temperatura programada colocando el catalizador (0,1 g) en un reactor de tubo de cuarzo en forma de U y pretratándolo inicialmente a 300 °C (rampa 10 °C min⁻¹) en atmósfera de He durante 1 h para eliminar el agua adsorbida y luego se enfría a 75 °C en He seguido de calentamiento a 700 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ en un flujo de 10% H₂ /He. Se utilizó un detector de conductividad térmica (TCD) para cuantificar el consumo de H₂.

3.2.12 Caracterización por desorción de NH₃ a temperatura programada (NH₃-TPD)

Se realizó la desorción de amoníaco a temperatura programada para evaluar la acidez total de los catalizadores. El TPD-NH₃ de las muestras se realizaron con un equipo de adsorción de gas Micromeritics Chemisorb 2720, donde la muestra se cargó en un reactor de cuarzo y se pretrató en una atmósfera de He a 600 °C por 3 h. Después de enfriar en He, la muestra se adsorbió en NH₃ al 10% He durante 30 min. Posteriormente, la muestra se purgó durante 30 min en atmósfera de He, para luego calentar en una atmósfera de He a una tasa de calentamiento de 10 °C.min⁻¹ hasta 750 °C. La tasa de flujo de gas fue de 25 mL.min⁻¹.

3.2.13 Caracterización por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Para identificar los grupos funcionales característicos asociados con los catalizadores sintetizados, se realizó un análisis FT-IR en un rango de 4000–400 cm⁻¹. Se realizó en un equipo ALPHA Bruker. Donde se utilizó un accesorio ATR compuesta por un cristal de silicio. Las muestras secas se midieron de forma directa sin ningún tratamiento previo.

3.2.14 Análisis por espectroscopía Raman

Los espectros Raman in situ de los catalizadores se llevaron a cabo en un espectrómetro Raman de marca y modelo LabRAM HR Evolution, Horiba con una celda de reacción in situ. La resolución espectral es de 0,65 cm⁻¹ y la potencia de salida es de 106 mV. Los espectros se adquirieron en el rango de 700-1200 cm⁻¹ con un láser de 532 nm.

3.2.15 Análisis espectroscopía electrónica dispersiva (EDS o EDX)

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX o EDS) se realizó utilizando un equipo ZEISS Evo 10, con un tubo de rayos X Rh. El equipo se calibró con patrón A 750 en posición 1 y los análisis se realizaron en las siguientes condiciones: colimador de 10 mm, atmósfera de vacío y rangos de cribado de Ti-U y Na-Sc, tiempo de irradiación de 199 y 100 s y 50 y 15 kV de tensión del tubo, respectivamente. Es una técnica analítica que permite el análisis elemental de materiales, realizando la determinación de la composición de un volumen de muestra previamente excitada por una fuente de energía, donde la posición de los picos en el espectro EDS identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración del elemento.

3.2.16 Análisis por cromatografía de gases (CG)

Las muestras tomadas en el testeo catalítico se evaluaron en un equipo de cromatógrafo de gases. El análisis de los productos del testeo catalítico fue realizado mediante la inyección manual de 5 μL de muestra en un cromatógrafo de gases GC-VARIAN-450 con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar Superlcowax 1 compuesto de sílica (30m x 0.32 mm x 0.25 μm). Las condiciones del análisis cromatográfico de las muestras fueron indicadas en el software CompassCDS donde se analizan los tiempos de retención de los analitos. Las determinaciones de conversión y selectividad fueron halladas en base al área integrada del cromatograma. La cuantificación de palmitato de metilo, alcohol cetílico fueron realizados a través de un estándar comercial.

4. Capítulo IV. Resultados y discusión de resultados

4.1 Discusión de la caracterización de los catalizadores

4.1.1 *Discusión de las propiedades superficiales*

El soporte TiO₂ se sintetizó por el método sol-gel y los catalizadores se prepararon por el método impregnación acuosa como se explicó en la parte experimental.

La superficie específica encontrada en el TiO₂ sintetizado por el método sol gel fue 94 m² g⁻¹ a diferencia del TiO₂-comercial (11 m² g⁻¹) (ver Tabla 6). El valor obtenido es consistente con el área reportada en diferentes estudios de preparación de TiO₂ por el método sol gel (Kikugawa et al., 2017). Para el TiO₂ preparado se evidenció también un aumento en el tamaño de los poros tanto en el volumen como en el diámetro (ver Tabla 7) que podrían estar relacionados a las temperaturas controladas de calcinación, porque en esta etapa se da la formación de las distintas fases del TiO₂. Las isothermas de sorción de N₂ del soporte sintetizado y comercial se presentan en la Figura 12 donde se puede observar que el TiO₂ sintetizado presenta una isoterma del tipo IV correspondiente a sólidos micro-mesoporosos asociados a fenómenos irreversibles de condensación y evaporación capilar en el interior de los poros (Vázquez et al., 2020).

Figura 11

Comparación de las Isotermas de sorción de N_2 para TiO_2 sintetizado por el método sol-gel y TiO_2 comercial.

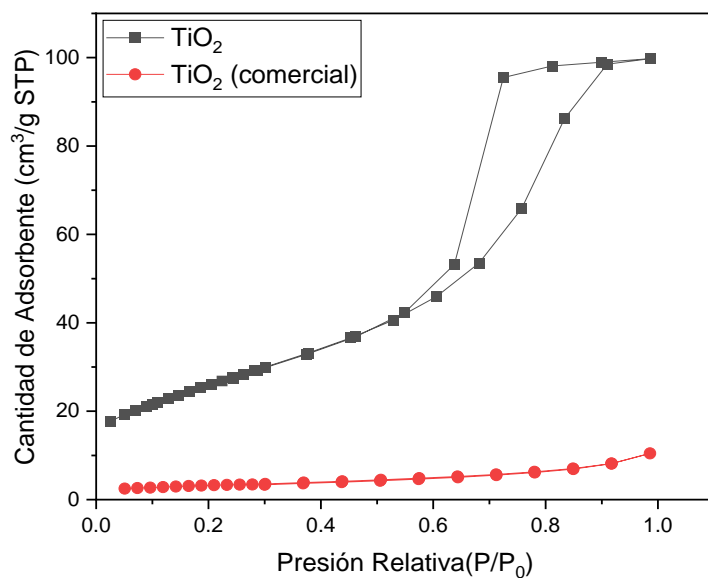


Tabla 6

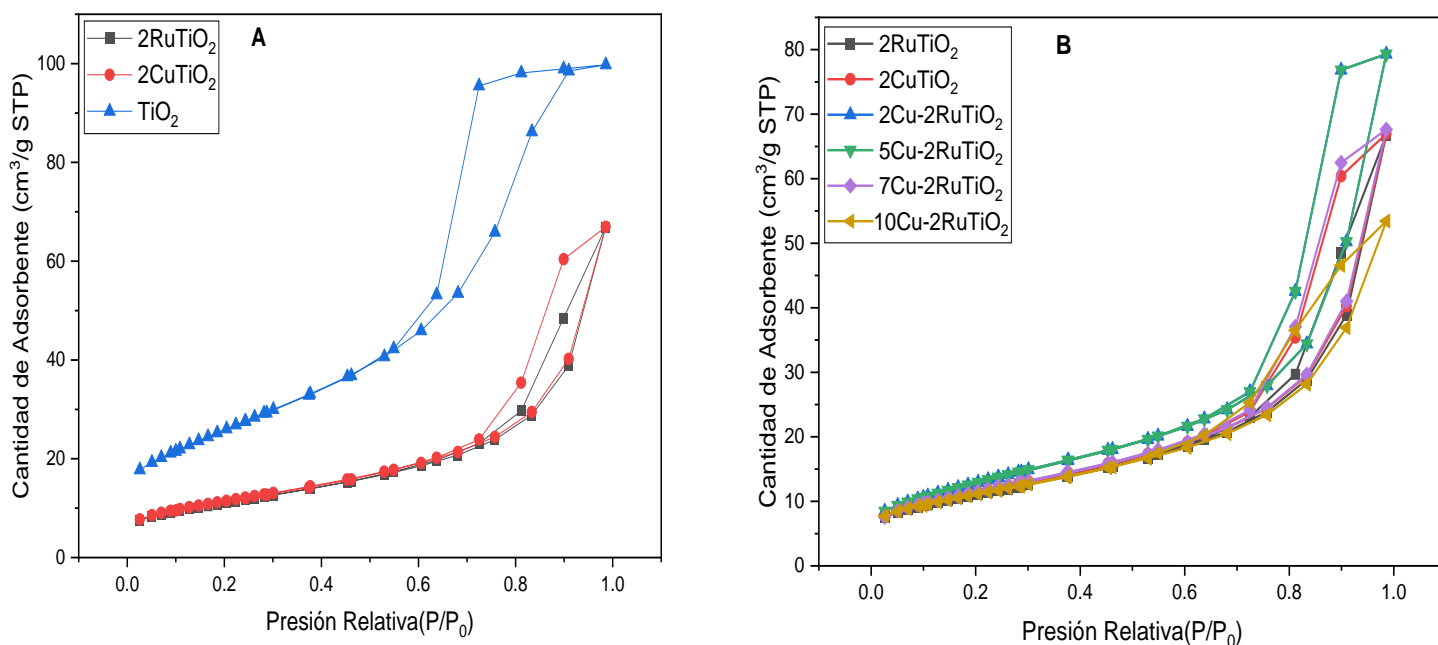
Propiedades superficiales de los catalizadores $Xru-Ycu/TiO_2$ considerando una variación de carga metálica de 2,0-12,0%.

Relación carga metálica Cu:Ru	Muestra	S_{BET} (m^2g^{-1})
-	TiO ₂ (comercial)	11
-	TiO ₂	94
2:0	2Cu/TiO ₂	54
0:2	2Ru/TiO ₂	39
2:2	2Cu-2Ru/TiO ₂	40
5:2	5Cu-2Ru/TiO ₂	47
7:2	7Cu-2Ru/TiO ₂	41
10:2	10Cu-2Ru/TiO ₂	39

En Figura 13 A y 13 B se muestran los catalizadores sintetizados los cuales presentaron la formación de isothermas tipo IV que corresponde a superficies micro-mesoporosas con preponderancia a una estructura mesoporosa como se puede apreciar. La histéresis observada en los catalizadores mixtos soportados es del tipo H1 correspondiente a poros cilíndricos (Cedeño-Caero et al., 2002). El valor de la superficie de los catalizadores mixtos soportados está entre 40 y 94 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, (Ver Tabla 7) mientras que los catalizadores monometálicos soportados presentan una superficie específica de 39 y 54 m^2g^{-1} respectivamente. Tanto los catalizadores monometalicos como bimetalicos presentan una superficie de menor magnitud que la del soporte (ver Tabla 7), que podría estar asociado a una mayor dispersión y difusión de la fase metálica en la superficie como en los poros del soporte. Para el catalizador monometalico 2Ru/TiO₂ el valor del área superficial es menor en comparación al catalizador monometalico 2Cu/TiO₂, debido a las mejores propiedades de difusión del Ru en los canales de los poros del soporte en comparación con el Cu (Pires et al., 2023). Para todos los catalizadores bimetalicos se observa también una disminución del área superficial respecto al soporte (ver Tabla 7), lo cual podría estar relacionado a la incorporación del Cu y Ru en los poros del soporte, como también a la formación de fases de óxidos metálicos en los canales de los poros o a nivel de la superficie. Esta hipótesis se confirma más adelante usando algunas técnicas de caracterización como XRD, Raman y TPR.

Figura 12

Comparación de Isotermas de sorción de N_2 . Figura 12 A. Isotermas de los catalizadores monometalicos $2Ru/TiO_2$, $2Cu/TiO_2$ y el soporte TiO_2 sintetizado por el método sol-gel. Figura 12 B. Isotermas de los catalizadores bimetalicos $2Ru/TiO_2$; $2Cu/TiO_2$; $2Cu-2Ru/TiO_2$; $5Cu-2Ru/TiO_2$; $7Cu-2Ru/TiO_2$; $10Cu-2Ru/TiO_2$.



Las propiedades texturales de los diferentes catalizadores se resumen en la Tabla 7, donde el volumen de microporos se obtuvo mediante la metodología t-plot y el volumen total corresponde al volumen de nitrógeno adsorbido cuando P/P_0 es aproximadamente 0,99 (el volumen de mesoporo es la diferencia entre el volumen total y el volumen de microporo). Los resultados de la Tabla 7 se presentan variaciones del tamaño de poro (por ejemplo, diámetro y volumen total de poro) debido al agregado de Ru y Cu en el soporte. En la Figura 14 se puede evidenciar la distribución del tamaño de poro mediante la relación diámetro versus volumen de poro, donde se observa que la variación de las propiedades texturales tiene un comportamiento similar para todos los catalizadores en comparación con el soporte, probablemente debido a la disminución del diámetro y volumen de poro que tiene una relación con la difusión de la fase metálica en el interior de los poros del soporte, considerando que el TiO_2 es un material mesoporoso con poros directos (6,5 nm y $0,1543 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). En la Figura 14 se observa una reducción de la

porosidad en los catalizadores soportados (monometálicos y bimetálicos). Se puede inferir que el tamaño de los poros del soporte y la concentración de los precursores metálicos pueden afectar tanto la distribución de las partículas metálicas y el crecimiento de las fases metálicas sobre el soporte, lo que a su vez puede afectar la porosidad del catalizador. Esto se debe a que las partículas metálicas pueden bloquear algunos de los poros del soporte, reduciendo la superficie total disponible para las reacciones (Pires et al., 2023)

Este trabajo de tesis plantea que las propiedades mejoradas para una buena actividad catalítica de los catalizadores soportados preparados, $X_{Ru}-Y_{Cu}/TiO_2$, no solo dependen de una gran área superficial, sino también, de otras propiedades fisicoquímicas como la estructura cristalina, las propiedades redox de los sistemas catalíticos, las interacciones metal-soporte, el tamaño de partícula que se alcanza sobre la superficie del soporte, entre otras. En los acápites siguientes se discuten estas propiedades, con relación a la eficiencia de los catalizadores en la hidrogenación del palmitato de metilo.

Figura 13

Dependencia del volumen de poro con el diámetro de poro, A: TiO_2 , $2Ru/TiO_2$, $2Cu/TiO_2$ y B: $2Cu/TiO_2$; $2Cu-2Ru/TiO_2$, $5Cu-2Ru/TiO_2$, $7Cu-2Ru/TiO_2$, $10Cu-2Ru/TiO_2$.

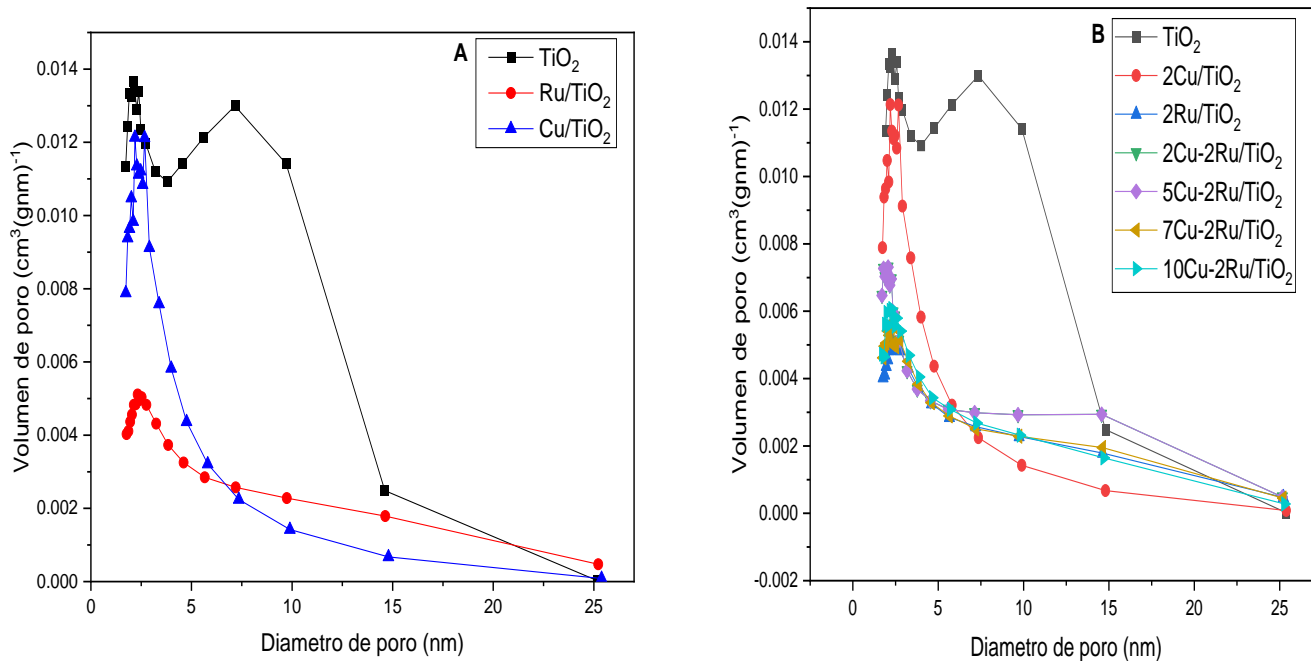


Tabla 7

Propiedades texturales de los catalizadores Xru-Ycu/TiO₂ con una carga metálica de 2,0-12,0%.

Relación carga metálica Cu:Ru	Muestra	S_{BET} (m²g⁻¹)	d (nm)	V_(micro p) (cm³g⁻¹)	V_(meso p) (cm³g⁻¹)	V_T (cm³g⁻¹)
-	TiO ₂ (comercial)	11	5,8			0,016
-	TiO ₂	94	6,5	0,002188	0,1521	0,1543
2:0	2Cu/TiO ₂	54	4,4	0,000459	0,1031	0,1036
0:2	2Ru/TiO ₂	39	10,5	0,000792	0,1025	0,1033
2:2	2Cu-2Ru/TiO ₂	40	10,1	0,00192	0,1302	0,1321
5:2	5Cu-2Ru/TiO ₂	47	10,5	0,001830	0,1209	0,1227
7:2	7Cu-2Ru/TiO ₂	41	10,2	0,000459	0,1031	0,1036
10:2	10Cu-2Ru/TiO ₂	39	8,4	0,000920	0,0817	0,0826

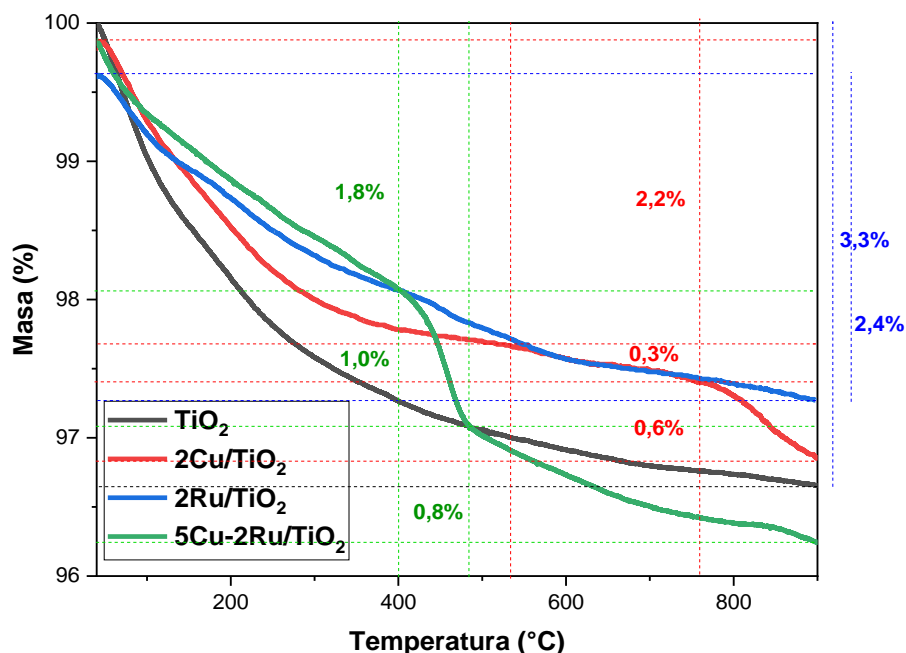
4.1.2 Discusión de los análisis Termogravimétrico

En la Figura 15 se muestra el termograma TGA en atmósfera de N₂ tanto del soporte TiO₂ como de los catalizadores monometálicos y bimetálicos. En el soporte (línea negra) se presenta solo una etapa de descomposición en el rango de temperatura de 30 a 900 °C con una pérdida de masa de 3,33%, lo que permite inferir una alta estabilidad térmica a diferencia del catalizador monometálico 2Cu/TiO₂ el cual presentan tres etapas de descomposición no definidas (línea roja). La primera etapa en el rango de 30 a 537 °C se atribuye a la desorción del agua con una pérdida de masa de aproximadamente 2,2% (Holgado et al., 2001), la segunda etapa en el rango de 537 °C a 758 °C con una pérdida de masa de 0,3% y una tercera de 758 °C a 900°C de pérdida de masa de 0,6%, tanto la segunda como la tercera etapas se pueden atribuir a una deposición de Cu en la superficie o en los canales de los poros del soporte generando probablemente fases cristalinas de CuO y Cu₂O que serían las causantes de la variación de la estabilidad del catalizador. Para el catalizador 2Ru/TiO₂ se observa una sola etapa de descomposición (línea azul), pero con una pérdida de masa de 2,4% menor a la del soporte, que se puede atribuir a la deposición de Ru en los canales de los poros del soporte generando una mejor difusión en las fases del soporte que se evidencia con una mejora de la estabilidad del catalizador. También para el

catalizador 5Cu-2Ru/TiO₂ se observan tres etapas de descomposición (línea verde) la primera de 30 a 400 °C con una pérdida de masa del 1,8% la cual es atribuible a la pérdida de moléculas de agua adsorbidas en la muestra (Pramanik et al., 2013), la segunda y tercera pérdidas de masa podrían estar relacionados a la deposición de Ru y Cu en las fases del soporte, principalmente el efecto del agregado del Cu estaría generando variación en la estabilidad del soporte debido a la formación de fases cristalinas de CuO y Cu₂O como también se mencionó para el catalizador monometalico 2Cu/TiO₂, estas fases de Cu formadas podrían estar en la superficie y también dentro de los poros del soporte. (Delannay, 1984). La incorporación de Cu al catalizador Ru/TiO₂ si bien es cierto varia la estabilidad del catalizador, pero se está generando a temperaturas superiores a los 440 °C aproximadamente, tenemos que mencionar que en varios estudios (Ding et al., 2018; Pritchard et al., 2017; Thunyaratchatanon et al., 2018) se muestra que los rangos de temperatura para que pueda ocurrir la hidrogenación de esteres metílicos en catalizadores metálicos están entre 250-400 °C lo que no afectaría la variación de la estabilidad de los catalizadores en nuestras reacciones. También para confirmar la evidencia de fases cristalinas de CuO y Cu₂O que se estarían formando con la adición de Cu a nivel de la superficie del soporte tanto para el catalizador monometalico Cu/TiO₂ y también para el catalizador bimetalico 5Cu-2Ru/TiO₂, se mostrarán y discutirán más adelante otras técnicas de caracterización (XRD, Raman, TPR y EDS) que ayudarán a explicar si la interacción metal soporte influye en la formación de fases de CuO y Cu₂O o si afectan o no a la interacción con las moléculas de metil palmitato (MP) y también con las moléculas de H₂ en las reacción de hidrogenación dentro del sistema catalítico de reacción.

Figura 14

Termogramas TGA de los catalizadores monometalicos: TiO_2 , $2\text{Ru}/\text{TiO}_2$, $2\text{Cu}/\text{TiO}_2$ y bimetalico: $5\text{Cu}-2\text{Ru}/\text{TiO}_2$ en atmósfera de nitrógeno a una rampa de calentamiento $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ de 30 a $900\text{ }^\circ\text{C}$.



4.1.3 Discusión de los análisis difracción de rayos x XRD

La Figura 16 presenta los difractogramas XRD del TiO_2 y de los catalizadores monometalicos ($2\text{Ru}/\text{TiO}_2$ y $2\text{Cu}/\text{TiO}_2$). Se verificó la fase cristalina del TiO_2 puro, que exhibe picos característicos de la fase anatasa (*) de forma mayoritaria y una mínima porción de la fase rutilo (o). Los picos de anatasa son observados en todas los catalizadores en ángulos de $2\theta=25,2^\circ$; $37,9^\circ$; $47,8^\circ$; $54,3^\circ$; $55,1^\circ$ y $62,7^\circ$, correspondientes a los planos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1) y (2 0 4), respectivamente y son planos de anatasa tetragonal TiO_2 (Olowoyo et al., 2018). En esta misma Figura para los catalizadores monometalicos $2\text{Cu}/\text{TiO}_2$ y $2\text{Ru}/\text{TiO}_2$ (con 2% en carga metálica) no se puede apreciar ningún pico de difracción de Ru y Cu probablemente debido a una buena dispersión o difusión de estos metales en los poros y en la superficie de las fases de anatasa del soporte o debido al pequeño tamaño ($\sim 1\text{ nm}$) de las partículas cristalinas como mencionan

algunos estudios (Mishra et al., 2012), pero también podrían estar relacionados a la poca cantidad de estos metales como mencionan otros estudios (Tahir & Amin, 2015). También podemos evidenciar en la Figura 16 y 17 un aumento en la intensidad de los picos característicos para los catalizadores monometálicos y bimetalicos probablemente debido a la formación de fases cristalinas de Cu y/o Ru en los mismos planos de anatasa y rutilo (Low et al., 2017), debido a la introducción del metal en la red del TiO₂ puede causar cambios estructurales que resultan en un aumento de la cristalinidad (ver Tabla 8), Según la literatura, la menor intensidad de la señal de los picos de difracción indica una menor cristalinidad en los catalizadores (López-Martín et al., 2020; Pires et al., 2023) esto puede ocurrir si el metal altera la disposición irregular de los átomos en la estructura del TiO₂ provocando variaciones en la red cristalina.(Pires et al., 2023) En los difractogramas de la Figura 17 los catalizadores bimetalicos que poseen una carga metálica mayor al 5% (respecto al Cu) evidencian la presencia de algunos picos correspondientes al Cu_xO (#), revelando que el aumento del contenido de Cu dio como resultado la formación de fases cristalinas en la superficie en donde los picos de difracción fueron $2\theta = 35,4^\circ$, $42,6^\circ$ y 75° correspondientes a los planos cristalinos (111), (220) y (200). Es importante resaltar que estos picos solo aparecen en catalizadores que contienen cobre a partir del 5% de carga metálica (Salazar et al., 2014^a). Para los catalizadores bimetalicos respecto al contenido de Ru los difractogramas no mostraron ningún pico atribuido a Ru, presumiblemente debido a la alta dispersión de las partículas de Ru en la superficie como en los canales de los poros del soporte (Salazar et al., 2014) . También algunos autores mencionan sobre las posibles especies que podrían estar presentes tras la impregnación de los metales Ru y Cu, las cuales son: para el caso de rutenio: Ru⁰ y RuO₂ y para el caso del cobre: Cu⁰, Cu₂O y CuO (Pires et al., 2023). Para complementar la evidencia de formación de la fase cristalinas presentes en la superficie de los catalizadores monometálicos y bimetalicos se realizó el análisis TPR y Raman, y para comprobar la presencia de Ru en los catalizadores se realizó el análisis EDS, ambos resultados se muestran más adelante.

Tabla 8

Valores de cristalinidad de los catalizadores $XCu-YRu/TiO_2$.

Catalizador	Cristalinidad (%) [*]
TiO_2	100
$2Cu-2Ru/TiO_2$	266
$5Cu-2Ru/TiO_2$	274
$7Cu-2Ru/TiO_2$	256
$10Cu-2Ru/TiO_2$	264

^{*}El % de cristalinidad se determinó en función a la intensidad del pico más intenso respecto al soporte en los difractogramas de los catalizadores.

Figura 15

Difractogramas de los catalizadores de TiO_2 ; $2Ru/TiO_2$; $2Cu/TiO_2$.

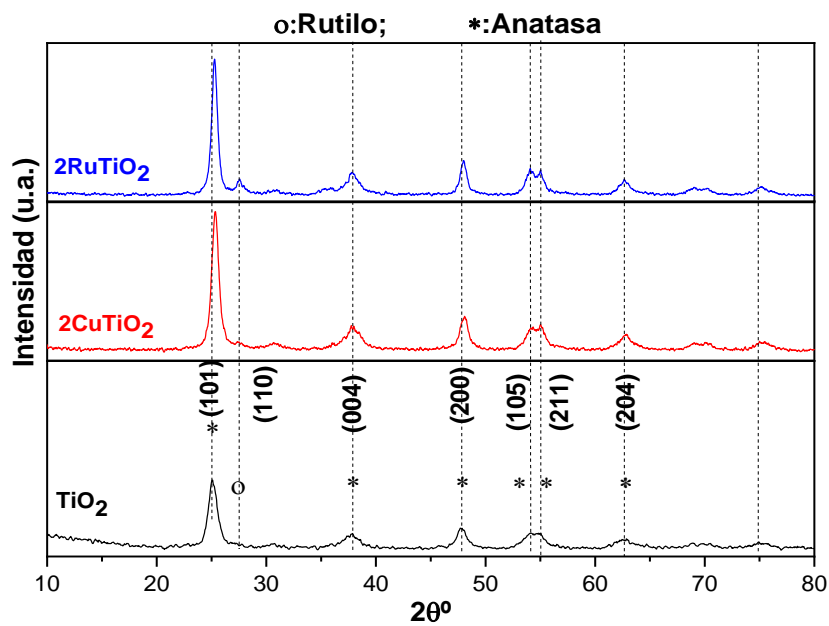
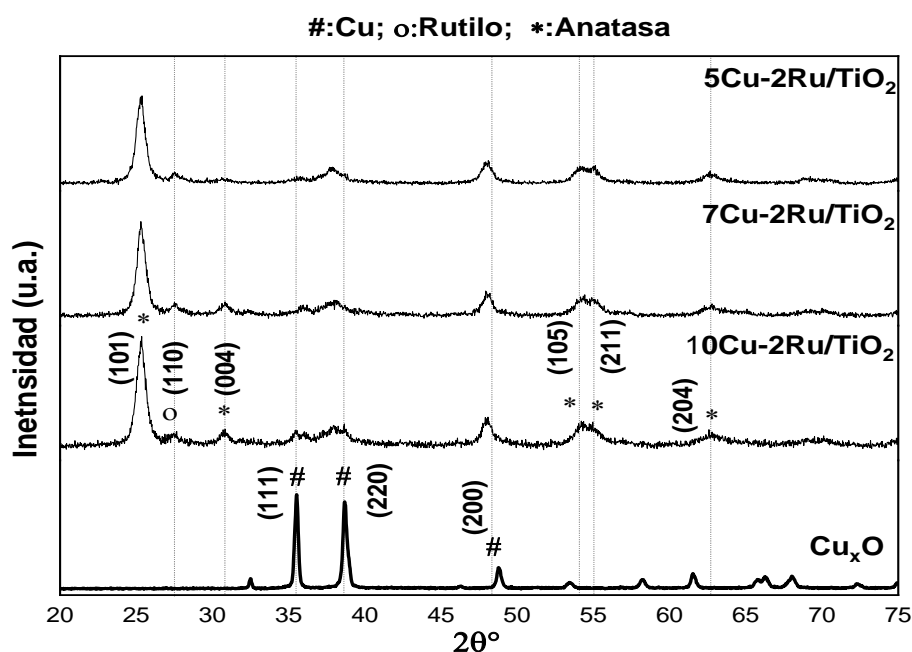


Figura 16

Comparación de difracto gramas de los catalizadores de Cu_xO , $5Cu-2Ru/TiO_2$, $7Cu-2Ru/TiO_2$, $10Cu-2Ru/TiO_2$.



4.1.4 Discusión de los análisis TPR- H_2

Los perfiles TPR- H_2 de los catalizadores se presentan en la Figura 18 donde se muestra el perfil del soporte y de los catalizadores monometalicos. Para el catalizador $2Cu/TiO_2$ el perfil TPR muestra dos picos de reducción uno intenso a $154^\circ C$ probablemente asignado a la reducción del Cu^{2+} a Cu^0 (Salazar et al., 2014^a), y otro a $228^\circ C$ aproximadamente debido a la reducción de partículas grandes de CuO y Cu_2O (Kikugawa et al., 2017). En esa misma figura para el catalizador $2Ru/TiO_2$ el perfil TPR presenta un solo pico de alta intensidad a $233^\circ C$ principalmente atribuible a la reducción de Ru ($Ru^{4+} \rightarrow Ru^0$), lo que indica la reducción de especies de RuO_2 a Ru metálico como también se informan en otras investigaciones donde reportan un solo pico en la reducción de RuO_2 (Hamzah et al., 2012). En la Figura 19 se muestra el perfil TPR de los catalizadores bimetalicos, donde el aumento de la carga metálica del promotor Cu hace que inicialmente se facilite la reducción del Ru para luego disminuir el grado de reducibilidad

del sistema Ru/TiO₂ posiblemente por efecto de las interacciones metal soporte, que se manifiesta con la formación de un solo pico intenso a 150 °C (7Cu-2Ru/ TiO₂) y 160°C (10Cu-2Ru/ TiO₂). Se puede mencionar que los perfiles TPR de los catalizadores mixtos muestran evidencias de presencia de fases de CuO y Cu₂O, con lo que se puede confirmar que la aparición de estas mismas fases ocurre para catalizadores con una carga metálica igual o mayor al 5% de Cu como se mostraron en los perfiles de XRD (ver Figura 17). Se puede inferir que la probabilidad de la presencia de partículas grandes de CuO y Cu₂O en la superficie del soporte podría ser un limitante para las reacciones de hidrogenación de los metil ester, pero también se debe considerar el efecto sinérgico que se podría dar entre el CuO, Cu₂O y Ru/TiO₂ en proporciones adecuadas, en la parte del estudio catalítico se discute mejor estas aseveraciones. También se debe mencionar que la disminución del grado de reducibilidad de los catalizadores mixtos podrían influenciar la actividad y selectividad de los catalizadores bimetalicos, y se discutirán posteriormente.

Figura 17

Perfiles TPR de los catalizadores TiO₂; 2Ru/TiO₂; 2Cu/TiO₂.

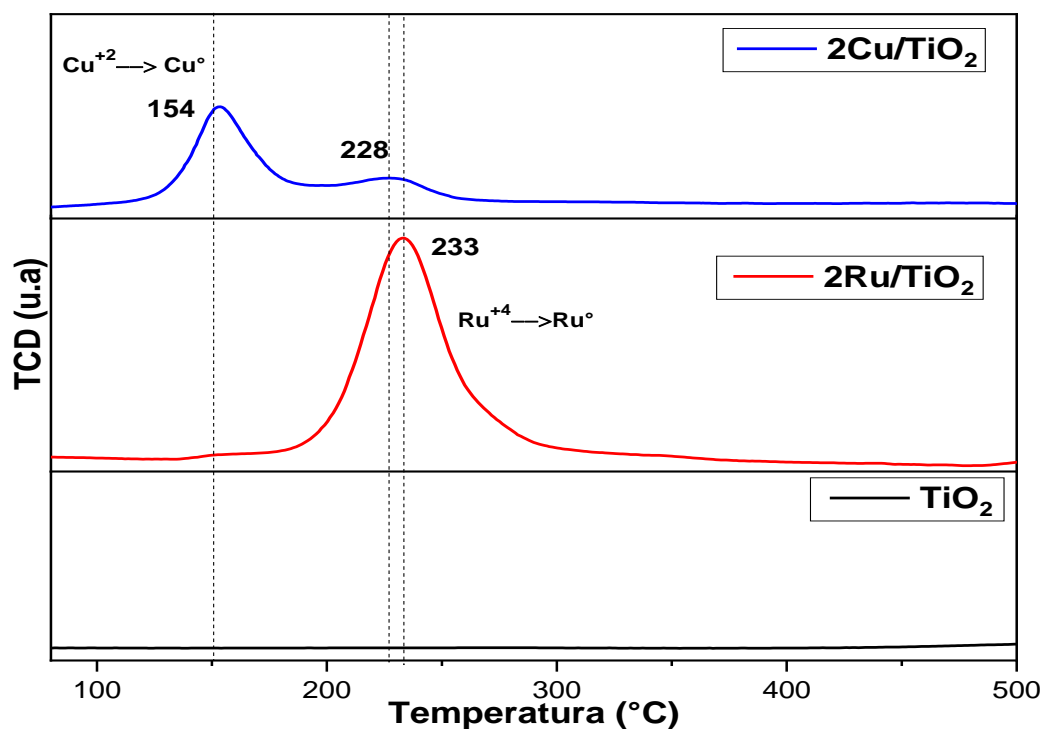
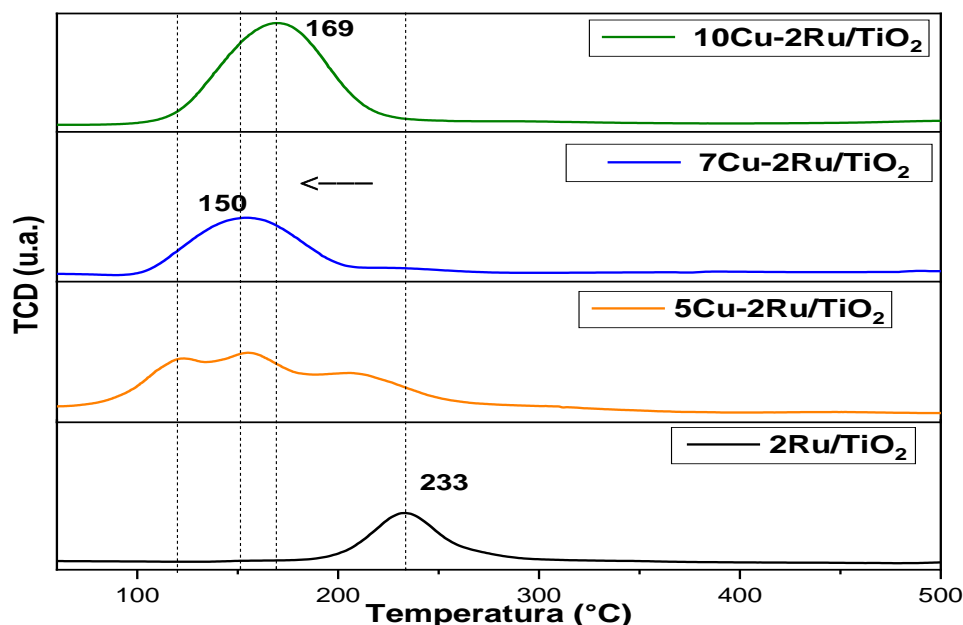


Figura 18

Perfiles TPR de los catalizadores: 2Ru/TiO₂; 5Cu-2Ru/TiO₂; 7Cu-2Ru/TiO₂; 10Cu-2Ru/TiO₂.



Estos ensayos utilizados habitualmente para caracterizar centros ácidos Brønsted de catalizadores. Se llevan a cabo mediante quimisorción de una mezcla gaseosa de NH₃/He y se pueden realizar a diferentes temperaturas de adsorción, siendo las más habituales 60, 120 y 180 °C. Con este tipo de análisis se obtiene información sobre la fortaleza ácida, la acidez superficial y distribución de la fortaleza de los centros activos.

El análisis TPD-NH₃, se realizó para determinar los sitios ácidos Brønsted ubicados en la superficie y en los poros pequeños de los catalizadores. Se utilizó como molécula sonda, el NH₃, debido a su carácter básico y para evaluar la cantidad y la fuerza de los sitios ácidos Brønsted en función de los moles de NH₃. Para el cálculo de los moles de NH₃ se realizó previamente la curva de calibración de TCD para TPD-NH₃ siguiendo un procedimiento estándar para estos equipos (Hurtado Cotillo Mario Martin, 2017). Los datos de la curva de calibración del TPD-NH₃ se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9*Resultados de la calibración del TPD-NH₃*

V NH ₃ (mL)	V-STP (mL)	Área del pico	mmol-NH ₃ STP
0,1	0,089	0,019	0,268
0,3	0,269	0,060	0,801
0,5	0,454	0,101	1,329
1,0	0,906	0,205	2,661

*Para los valores numéricos de los resultados de la Tabla 8 se considera la sensibilidad (0,001) del equipo

4.1.5 *Discusión de los análisis TPD-NH₃*

La acidez de los catalizadores fue cuantificada por la integración de las curvas de desorción para el TPD-NH₃. Las áreas bajo las curvas fueron consideradas como proporcionales a la cantidad de moles de gas desorbido de la superficie de cada catalizador. En el perfil TPD que va desde 50 °C a 500 °C para los catalizadores, según estudios se asignan al NH₃ adsorbido en sitios ácidos Brønsted con resistencia intermedia (G. Zhou et al., 2018).

Los perfiles TPD-NH₃ del soporte TiO₂ y de los catalizadores monometálicos (2Ru/TiO₂ y 2Cu/TiO₂) se muestran en la Figura 20 A, podemos evidenciar que para el catalizador monometalico 2Ru/TiO₂ los sitios ácidos de Brønsted son mayores respecto 2Cu/TiO₂ debido a las mejores propiedades de difusión del rutenio respecto al cobre (ver Tabla 10). También las cantidades totales de sitios ácidos Brønsted (nNH₃) para los catalizadores mixtos se muestran en la Tabla 10, después del agregado de cobre (2- 5% Cu) a 2Ru/TiO₂. La concentración de sitios ácido aumentó para luego disminuir gradualmente a medida que se adicionaba el contenido de Cu (7-10% Cu). Esto evidencia que a partir de una carga del 7% Cu las partículas de Cu interactuaron y bloquearon los sitios ácidos del soporte, haciendo que la concentración de sitios ácidos disminuya.(Y. Zhou et al., 2020) El catalizador bimetalico 5Cu-2Ru/TiO₂ (ver Figura 20 B) exhibió la mayor capacidad de adsorción de NH₃ seguido por 2Ru/TiO₂ y como era de esperar el catalizador monometálico de Cu tenía una baja adsorción de amoníaco debido a las limitadas propiedades de difusión del Cu, La disminución en la adsorción de NH₃ en los catalizadores mixtos respecto al agregado de Cu a 2Ru/TiO₂, probablemente sea el

resultado de la deposición de Cu en los poros y en la superficie del soporte donde se estaría formando fases CuO y Cu₂O (Tabla 10). Presumiblemente esta disminución de los sitios ácidos Brønsted del catalizador es evidencia de la interacción de Cu-Ru así como también de la aparición de partículas grandes CuO y Cu₂O en la superficie del soporte, limitando la interacción del NH₃ con los sitios ácidos Brønsted (Sinfelt et al., 1976). Podemos inferir que la formación de las fases de Cu en la superficie del catalizador 2Ru/TiO₂ limita la formación de sitios ácidos Brønsted, pero también se debe considerar que las proporciones adecuadas de Cu puede generar un efecto sinérgico entre las fases de Cu y Ru, como también del sistema catalítico CuO, Cu₂O y 2Ru/TiO₂.

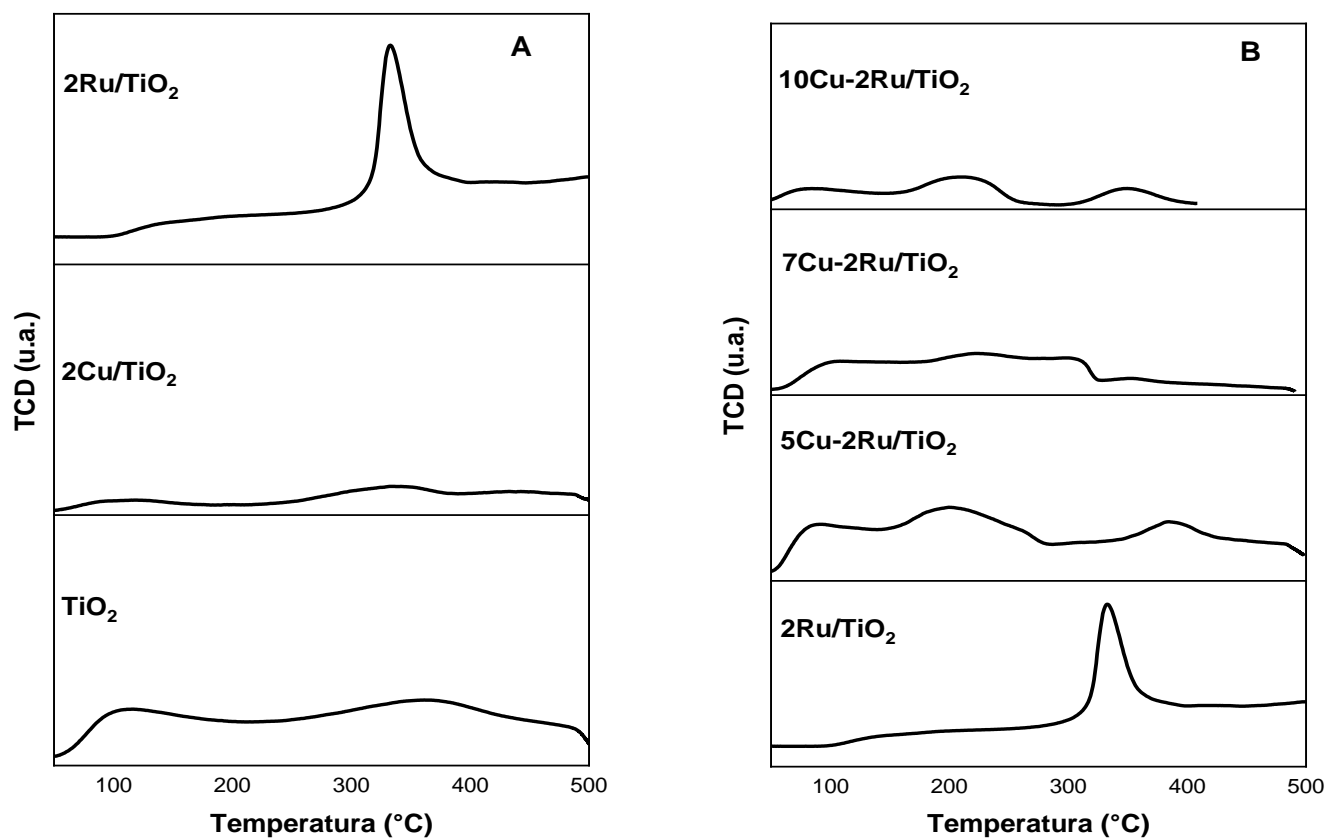
Tabla 10

Propiedades acidas Brønsted de los catalizadores Xru-Ycu/TiO₂.

Muestra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Área del pico	N _{NH₃} (mmolg ⁻¹)
TiO ₂	94	2,36	30,03
2Ru/TiO ₂	39	8,44	109,11
2Cu/TiO ₂	54	2,60	33,62
2Cu-2Ru/TiO ₂	40	2,90	37,49
5Cu-2Ru/TiO ₂	47	8,86	114,88
7Cu-2Ru/TiO ₂	41	6,39	80,43
10Cu-2Ru/TiO ₂	39	5,59	72,23

Figura 19

Perfiles TPD-NH₃ del soporte y de los catalizadores monometalicos y bimetalicos Figura 19 A: TiO₂, 2Cu/TiO₂, 2Ru/TiO₂, Figura 19 B: 2Cu-2Ru/TiO₂, 5Cu-2Ru/TiO₂, 7Cu-2Ru/TiO₂, 10Cu-2Ru/TiO₂.



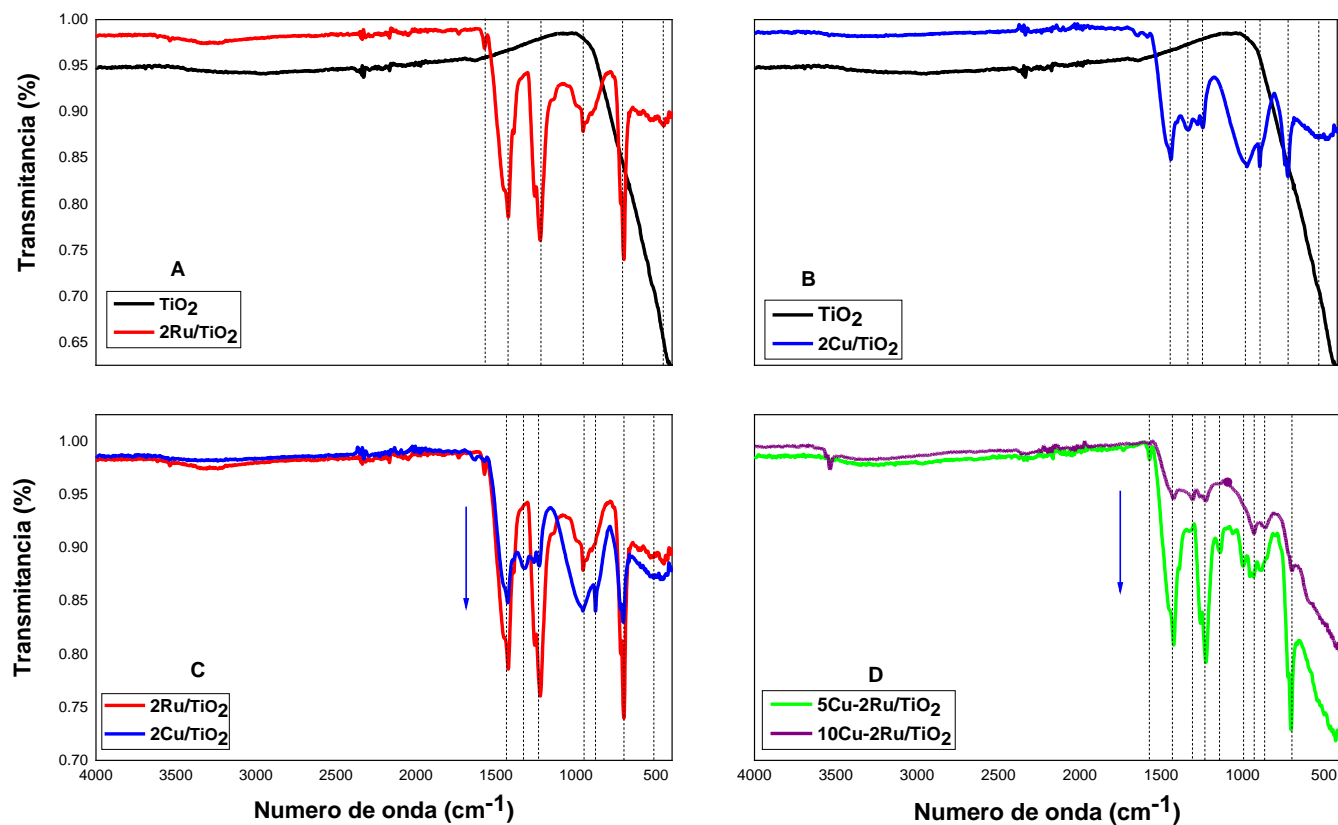
4.1.6 Discusión de los análisis de FTIR

Mediante la espectroscopía FTIR de los catalizadores se pudo verificar en los espectros de la Figura 21 que la banda ancha a 3400 cm⁻¹ característica del estiramiento O-H del agua es pequeña, lo que evidencia que los catalizadores están secos y su presencia se debe al agua residual adsorbida físicamente. También analizamos para el soporte

sintetizado por el método sol-gel el seguimiento del enlace Ti-O en el rango de 4000 hasta 500 cm^{-1} donde se muestra un perfil característico de soportes TiO_2 (ver Figura 22 A) (Pramanik et al., 2013). En los catalizadores monometálicos ($2\text{Ru}/\text{TiO}_2$ y $2\text{Cu}/\text{TiO}_2$) y bimetalicos ($5\text{Cu}-2\text{Ru}/\text{TiO}_2$ y $10\text{Cu}-2\text{Cu}/\text{TiO}_2$) se puede observar que el perfil del espectro IR del soporte ha sido afectada, lo que apunta a mencionar una fuerte interacción metal soporte entre el TiO_2 y los metales Ru y/o Cu soportados (ver Figura 21 A y B respectivamente). En estudios similares mencionan la posibilidad que el Ru y/o Cu puedan entrar en la estructura de la fase anatasa del soporte (Osman et al., 2008), un posible sustento podría estar relacionado al dopamiento de estos metales en la estructura del soporte, como se sustenta de forma más específica en los análisis Raman, debido a que la espectroscopía Raman es más sensible en la superficie que otras técnicas (Koshy et al., 2023). En los catalizadores con contenido en Ru y/o Cu, aparecen nuevas bandas a 1430, 1230 y 700 cm^{-1} , que podría corresponder a vibraciones de la red cristalina que implican los cationes de la capa superficial (Cu^{+1} , Cu^{+2} y Ru^{+2} y Ru^{+4}) en el soporte (Fontana et al., 2010). En los catalizadores donde el contenido de carga metálica es del 5% a más de Cu (ver Figura 21 C y D) las bandas mencionadas disminuyen su intensidad cuando la carga metálica del Cu pasa de 5-10%, lo cual podría estar relacionado con la formación y el aumento de fases de CuO y Cu_2O a nivel superficial, una evidencia de estas fases se mencionó en los análisis TPR (ver Figura 19). La presencia de las fases del CuO y Cu_2O a nivel superficial podrían limitar la difusión del Ru en el soporte cómo también su carácter hidrogenante, esta hipótesis se discute más adelante en la evaluación catalítica. A partir del análisis FTIR se obtiene la información de la posibilidad de dopamiento por parte de los metales Ru y Cu en la estructura del soporte, así también la formación de fases de CuO y Cu_2O a nivel superficial que limitaría la actividad de los catalizadores, pero también se debe considerar la posibilidad del efecto sinérgico entre el soporte los metales dopados y la proporción de fases cristalinas superficiales formadas.

Figura 20

FTIR de los catalizadores A: TiO_2 y $2\text{Ru}/\text{TiO}_2$; B: TiO_2 y $2\text{Cu}/\text{TiO}_2$; C: $2\text{Ru}/\text{TiO}_2$ y $2\text{Cu}/\text{TiO}_2$; D: $5\text{Cu}-2\text{Ru}/\text{TiO}_2$ y $10\text{Cu}-2\text{Ru}/\text{TiO}_2$.



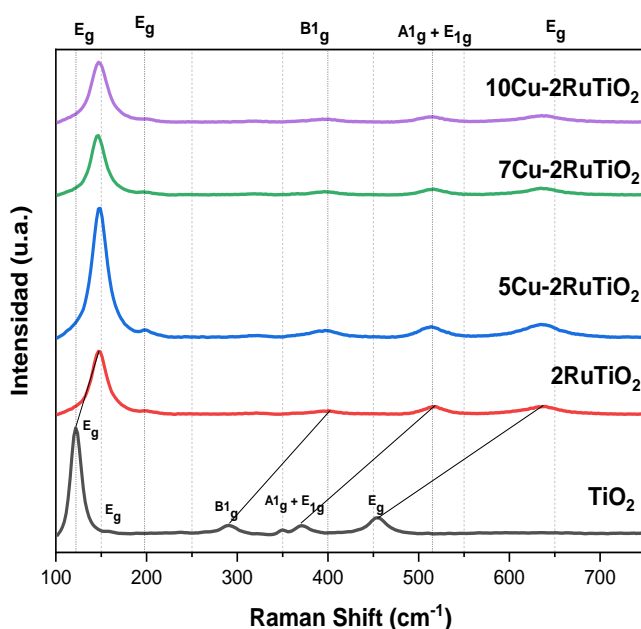
4.1.7 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se muestran en la Figura 21. El análisis evidencia que las fases cristalográficas concuerdan con los resultados XRD. Los espectros Raman de los catalizadores monometalicos y bimetalicos solo exhiben bandas Raman de la fase anatasa lo que probablemente indica una buena dispersión de las especies de cobre y/o rutenio, estas bandas de anatasa están activas aproximadamente en posiciones a 147 cm^{-1} (E_g), 199 cm^{-1} (E_g), 395 cm^{-1} (B_{1g}), 512 cm^{-1} ($A_{1g} + B_{1g}$) y 633 cm^{-1} (E_g) y se evidencian en todos los catalizadores. En el análisis del soporte TiO_2 sintetizado podemos mencionar el modo E_g

está asociado con la vibración de estiramiento simétrico O-Ti-O, el modo B_{1g} con la vibración de flexión simétrica O-TiO y el modo $A_{1g} + E_g$ con la vibración de flexión antisimétrica de O-TiO (Xavier et al., 2022). También se observa que las bandas Raman sufren desplazamientos en los catalizadores que tienen depositados Cu y/o Ru, como se puede apreciar por ejemplo para el modo E_g el cual se desplaza de 121 a 147 cm^{-1} , considerando otros estudios los cuales mencionan que el aumento o la disminución de la intensidades de las bandas, así como también la variación y los desplazamientos en los modos de vibración de las bandas Raman podrían estar relacionados con las distintas cantidades de cobre y rutenio depositados en el soporte, como también pueden ayudar a comprender al efecto del posible dopaje por parte de los metales Ru y Cu (Colón et al., 2006, Francisco & Mastelaro, 2002). Al dopar la fuerza de vibración puede disminuir o aumentar debido a la formación de una vacante de oxígeno cercana (Yu et al., 2013). Investigaciones similares sugieren que las vacantes de oxígeno superficial son responsables del cambio en las ampliaciones de las bandas Raman (Bhaskar et al., 2001).

Figura 21

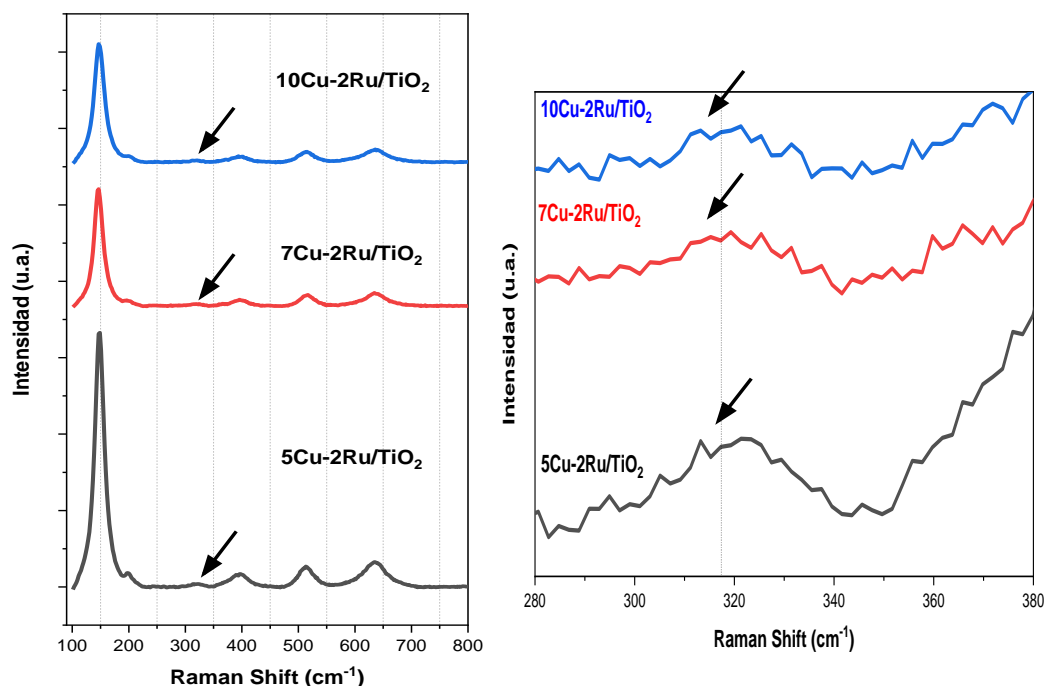
Espectros Raman de catalizadores monometalicos y bimetalicos.



En la Figura 22 se muestran los espectros Raman de catalizadores que tienen agregado 5% a más de Cu, en donde se muestran un aumento de intensidades en algunas bandas de vibración, así también la aparición de una pequeña banda nueva con máximo en 320 cm^{-1} , que probablemente confirma la presencia de las fases CuO y Cu₂O en la superficie del soporte como se menciona en los análisis TPR y XRD. La espectroscopia Raman ofrece más información química en la superficie que el análisis XRD (Koshy et al., 2023), por tanto, es posible que esta nueva fase se encuentre más cerca de la superficie y solo aparece en catalizadores con carga del 5% a más. A mayor contenido de Cu, otra observación que se evidencia es la alta intensidad de las bandas Raman específicamente para el catalizador 5Cu-2Ru/TiO₂ posiblemente por la mayor generación de sitios ácidos Brønsted que se mencionan en el análisis TPD (ver Tabla 8) respecto a este catalizador, que genera una mejor difusión de los metales. El probable dopamiento y la aparición de las fases de CuO y Cu₂O se puede comprobar más adelante en el testeo catalítico donde se quiere obtener una buena conversión y selectividad hacia alcohol cetílico. Del análisis Raman se infiere lo siguiente: para el catalizador 5Cu-2Ru/TiO₂ se evidencian ciertas características que probablemente generarían una mejor interacción metal soporte que produciría una sinergia adecuada para la reacción del grupo carbonilo de los metil ésteres.

Figura 22

Espectros Raman de catalizadores con agregados de Cu metálico de 5% a más.



4.1.8 Espectroscopia de energía de rayos X de energía dispersa EDS

El mapeo elemental EDS correspondiente de los catalizadores mixtos soportados confirmó la presencia y la distribución de elementos como: Cu, Ru, Ti, O y también trazas de otros elementos, que probablemente sean parte de las impurezas de los reactivos precursores utilizados en la preparación. Todos los catalizadores están compuestos por distintas proporciones de Cu y Ru. En el caso de los catalizadores monometalicos y bimetalicos, hay proporciones (Cu:Ru) establecidas teóricamente ([®]) los cuales se verifican experimentalmente (^{EDS}) en los análisis EDS como se muestra en la Tabla 10. El contenido elemental EDS de los catalizadores resultó en una composición en masa metálica(%w) de Ru en el rango de 1,7–2,1% y de Cu en el rango de 1,4-10%; al comparar estos resultados con las cantidades teóricas ([®]) podemos mencionar que la pérdida de Ru y Cu fueron mínimas durante todo el proceso de síntesis (esta pequeña variación

probablemente proviene del contenido de agua en las sales precursoras de Ru y Cu). El análisis EDS de los catalizadores de forma individual revela la presencia tanto de Ru y de Cu en cada caso. El EDS de los catalizadores con una relación de carga metálica (Cu/Ru) más alta (ver Figura 23. E y F) reveló que el aumento del contenido de Cu (a partir del %5 Cu a más) resultó probablemente en la formación de fases CuO y Cu₂O a nivel superficial, como también se menciona en los análisis TPR, XRD y Raman. La Tabla 11 también presenta las relaciones Cu/Ru obtenidos experimentalmente, así como las relaciones nominales calculadas durante la fase de preparación. Las relaciones Cu/Ru observados para los catalizadores bimetalicos son mayores que las calculadas para los valores nominales. Se ha reportado que el cobre agregado mediante impregnación húmeda en TiO₂ migra probablemente al interior del soporte luego de la calcinación, asumiendo posiciones aisladas o como pequeños clusters, lo que podría explicar la menor carga superficial de cobre encontrada.(Mishra et al., 2012; Shpiro et al., 1994). Para las muestras con una relación de carga metálica (Cu/Ru) más bajas donde la cantidad de Cu es menor al 5% (ver Figura 23 A - D) la presencia de Ru y Cu se verificaron en los resultados EDS (Crisafulli et al., 1993). De estos análisis podemos inferir que la relación Cu/Ru en el bulk obtenido por EDS coincide aproximadamente con el valor nominal teórico ([@]) (ver Tabla 10).

En estudios de catalizadores Ru/TiO₂ se compararon la síntesis de Ru/TiO₂ mediante las técnicas de impregnación e intercambio iónico, donde se identificaron la formación de clusters de Ru⁰ con baja interacción con la estructura del TiO₂. Estos estudios indican que la adición de Ru por impregnación al TiO₂ forma preferentemente partículas de RuO₂ en la superficie que a su vez se reducen y presentan baja interacción con la red cristalina del TiO₂, dando como resultado un enriquecimiento de Ru en la superficie (Pires et al., 2023) . Considerando los estudios mencionados, podemos discutir que la disminución de la relación de la carga nominal Cu:Ru que se evidencian en los catalizadores bimetalicos es debido al enriquecimiento de Ru en la superficie (ver Tabla 11). Se puede inferir para nuestros catalizadores que la relación menor de carga nominal Cu:Ru comparada con la determinada por EDS, se deba posiblemente a un enriquecimiento de Ru en la superficie (ver Tabla 11).

Tabla 11

Relación de carga metálica Cu/Ru de los catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados, cuantificado mediante el análisis EDS y su comparación con el obtenido según el cálculo nominal.

Catalizador	Carga metálica (%w)						Cu/Ru (%w)	
	Cu ^{EDS}	Cu [@]	Ru ^{EDS}	Ru [@]	%M ^{EDS}	%M [@]	(Cu/Ru) ^{EDS} EDS	(Cu/Ru) [@] Nominal
2Ru/TiO₂	—	—	1,8	2	1,8	2	0	0
2Cu/TiO₂	1,8	2	—	—	1,8	2	0	0
2Cu -2Ru/TiO₂	1,4	2	2,1	2	3,5	4	0,7	1,0
5Cu-2Ru/TiO₂	4,5	5	1,7	2	6,2	7	2,6	2,5
7Cu-2Ru/TiO₂	6,8	7	1,8	2	8,6	9	3,8	3,5
10Cu-2Ru/TiO₂	10,1	10	1,7	2	11,8	12	5,9	5

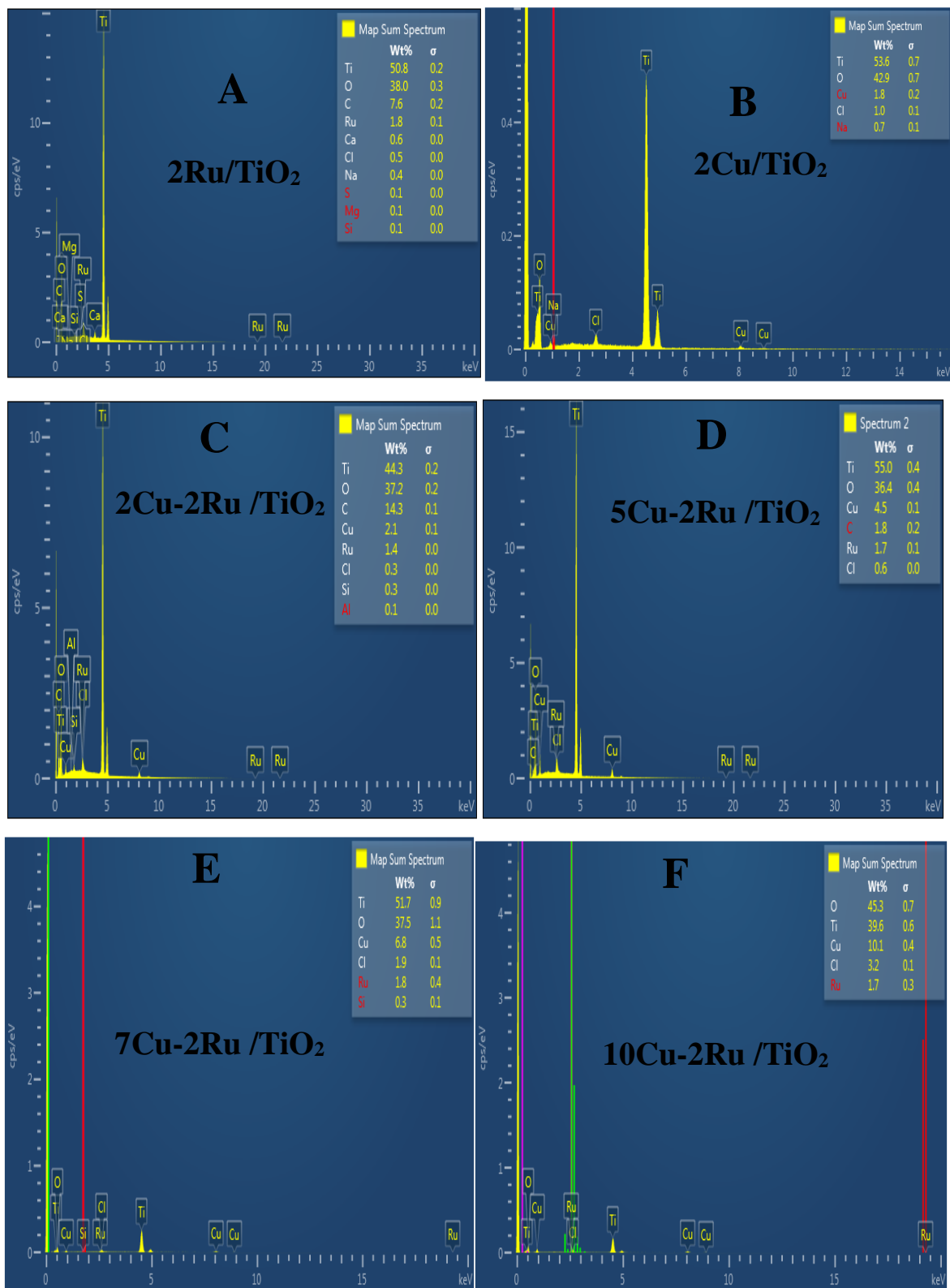
%M: Carga metálica nominal total

@: Carga metálica teórica nominal

^{EDS}: Carga metálica determinada partir de los análisis EDS

Figura 23

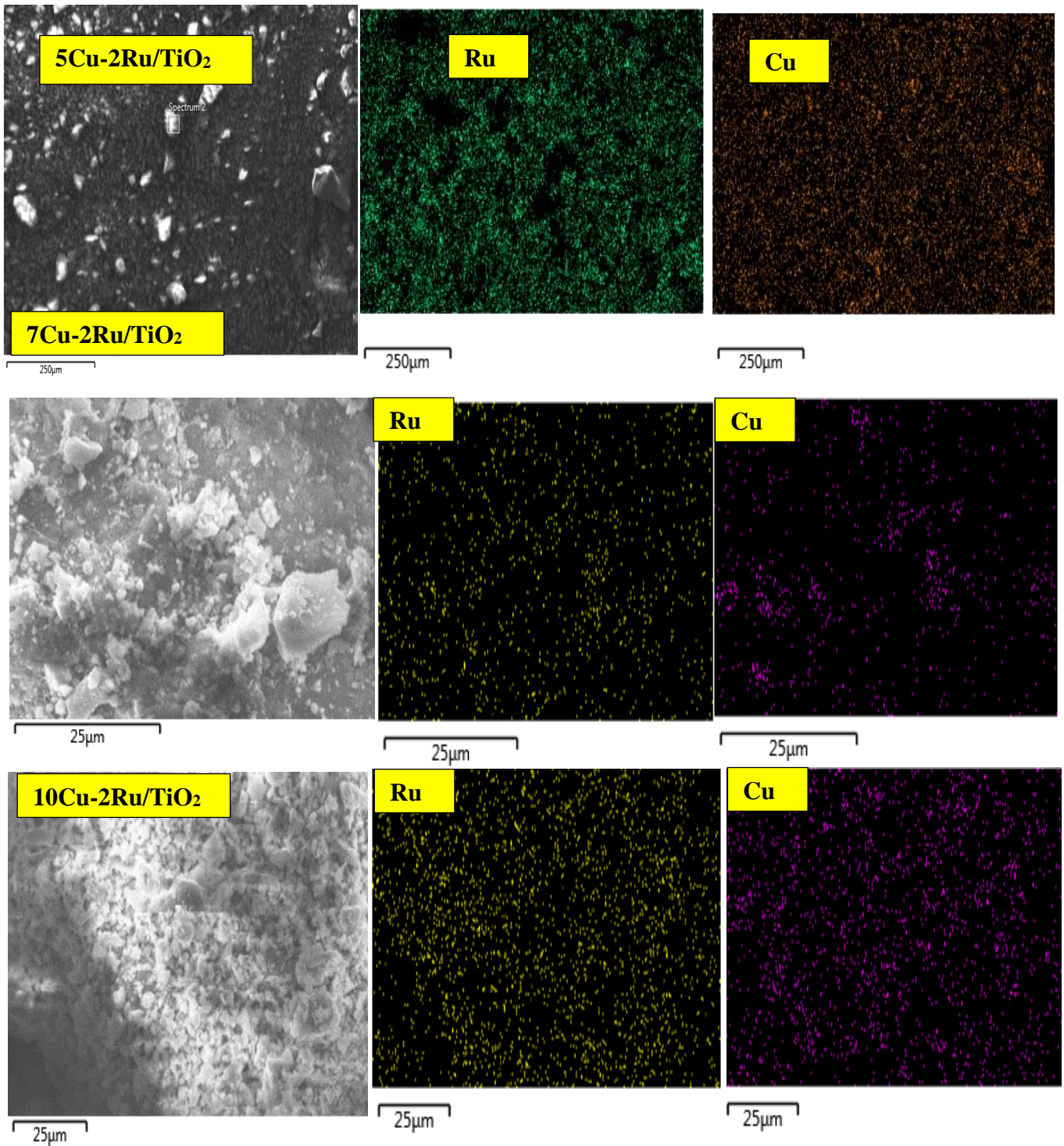
Análisis de mapeo elemental EDS de los catalizadores y cálculos del contenido



La Figura 24 muestra micrografías STEM y análisis de mapeo elemental EDS para catalizadores con agregado de Cu del 5-10% (5Cu-2Ru/TiO₂, 7Cu-2Ru/TiO₂, y 10Cu-2Ru/TiO₂). En los tres casos, es evidente que el cobre agregado mediante el método de impregnación húmeda actúa como promotor tanto para la dispersión y la difusión del rutenio en la superficie del soporte formando gránulos homogéneos e irregulares (ver Figura 24). Esto también se confirma por la elevada relación Cu/Ru que se obtuvo mediante el análisis EDS (ver Tabla 11); el cobre agregado mediante este método tiene una interacción con el soporte a nivel de la superficie y posiblemente forma fases de CuO y Cu₂O como se menciona en los análisis XRD, TPR, FTIR y Raman, estas fases de Cu aparecen a partir de cantidades del 5% a más en carga metálica. Estas fases de cobre probablemente se relacionen con el aumento de las especies ácidas en la superficie que podrían ayudar a la hidrogenación del palmitato de metilo (ver Tabla 10 de análisis del TPD), pero también se debe considerar, un aumento exagerado de las fases Cu no es adecuado porque limitarían y desestabilizarían las especies activas para la hidrogenación selectiva del palmitato de metilo a alcohol cetílico.(Pires et al., 2023). Debemos considerar si bien la presencia de las fases de Cu en los catalizadores bimetalicos aumenta la formación de sitios ácidos, también limitaría la formación de estos a cantidades mayores.

Figura 24

Micrografías STEM para los catalizadores 5Cu-2Ru/TiO₂, 7Cu-2Ru/TiO₂ y 10Cu-2Ru/TiO₂



4.2 Actividad catalítica de la hidrogenación del palmitato de metilo

4.2.1 *Discusión de resultados de selectividad y conversión*

Las reacciones de hidrogenación catalítica fueron realizadas en un reactor bach de acero inoxidable (Figura 9), donde se colocó una masa de 200 mg de catalizador previamente reducido, durante 3 h en atmosfera de H₂, un volumen de 1,5 mL de palmitato de metilo (precursor del alcohol cetílico) ambos disuelto en 40 mL de dodecano, como solvente. Los catalizadores se testearon en el reactor Bach para la hidrogenación catalítica del palmitato de metilo (PM) con conversión hacia alcohol cetílico (AC). La manipulación segura del reactor se describe en el manual de seguridad (ver Anexo 2)

Primero se llevó a cabo la optimización de las condiciones de reacción para la hidrogenación del sustrato PM. Se determinó que la hidrogenación de ésteres a alcoholes sobre catalizadores de Cu-Ru soportados era un proceso activo para este tipo de reacciones y se obtuvieron después de un tiempo de control de reacción entre 1-19 h a una temperatura entre 270-300 °C y bajo una presión de 500 psi de H₂. El análisis de disolventes identificó al dodecano como el disolvente de reacción óptimo.

El análisis de la influencia del soporte sobre la actividad de los catalizadores (monometalicos y bimetálicos) evidencia el papel promotor del Cu y el posible dopaje de este sobre la estructura del soporte como se discutió en los análisis de caracterización, estas evidencias experimentales serán importantes en los análisis del testeo catalítico debido a ser la causa que generarán la actividad de los catalizadores en la conversión de PM a AC, Hexadecano (HD) y otros subproductos (ver Figura 25). La selectividad hacia AC no tiene una influencia del soporte, pero si genera una influencia de baja magnitud para otros subproductos (ver tabla 10). Sobre la base de estos resultados iniciales, se llevó a cabo una optimización adicional para los catalizadores mixtos soportados. Los resultados de la Tabla 10 evidencian el surgimiento de una sinergia entre los componentes del catalizador tras la adición de Cu a 2Ru/TiO₂. La actividad de los catalizadores mixtos con agregado diferente de Cu muestra una selectividad y conversión apreciable hacia AC, podemos mencionar que el papel promotor del Cu genera una influencia tanto para la formación de AC como para

otros subproductos, se debe considerar que el factor promotor del Cu influye de manera limitante para la selectividad, pero para la conversión se genera una tendencia en aumento probablemente limitada por la formación de subproductos como se puede apreciar en la Tabla 12. Si bien el rendimiento hacia AC en este trabajo no es alto en comparación con otros estudios (ver Tabla 15) debemos considerar que la importancia de este sistema catalítico Cu-Ru/TiO₂ involucran en discutir el papel promotor del Cu y de cómo influye en la obtención de AC.

La hidrogenación del PM al correspondiente 1-hexadecanol (Alcohol cetílico (AC)) se eligió como reacción modelo para medir la actividad/selectividad de los sistemas catalíticos preparados. Los resultados de la Tabla 12 muestran el %AC, el %HD y el %subproductos (metanol y otros) obtenidos utilizando los diferentes catalizadores a las condiciones establecidas en esta investigación (270-300 °C, 500 psi y 500 rpm). Nuestros experimentos catalítico-iniciales comenzaron usando catalizadores monometalicos y examinando la selectividad hacia AC frente a la conversión total del PM (ver Figura 26). En la figura 26 se puede apreciar también la evidencia la formación de HD junto con pequeñas cantidades de metanol y otros subproductos no determinados. La formación de 1-hexadecanol, vía hidrogenación del PM, es consecuencia de una desoxigenación parcial del grupo éster (-COO-) y una hidrogenólisis del grupo carbonilo (CO). La primera etapa involucra la formación del hexadecanal (HD) y luego una segunda etapa para obtener alcohol cetílico (Ver el esquema de la reacción de la Figura 3). Sin embargo, también se pueden formar dos subproductos no deseados: pentadecano; que es el producto resultante de la descarbonilación del 1-hexadecanol, y hexadecano; que proviene de la deshidratación/hidrogenación del alcohol graso como se mencionan en otros estudios.(Y. Zhou et al., 2020)

La selectividad se calculó como la proporción de AC formado respecto a la variación de la cantidad de PM al inicio y en un tiempo “t” según la ecuación (7), y se expresó en porcentaje. Las cantidades presentes en el producto de reacción se determinaron por cromatografía de gases (GC) aplicando el método de la curva de calibración por patrones externos (Anexo), el catalizador que reportó una mayor selectividad (17,3%) a AC fue el 5Cu-2Ru/TiO₂.

En estos estudios también se calcularon las conversiones según la ecuación (6) y el rendimiento según la ecuación (8). Las conversiones que se obtuvieron oscilan entre 4 y

50%, posiblemente limitada por la formación de otros subproductos como se observan en los cromatogramas (ver Anexo 1), donde estos muestran algunos picos atribuibles a otros subproductos como (hexadecanal, metanol y otros), posiblemente sean productos de la descomposición del AC y MP, también consideramos otra posible hipótesis que sustento los bajos valores de conversiones y selectividades estarían en la formación de las fases de CuO y Cu₂O a nivel superficial que se discutieron en los análisis de caracterizaciones (TPR, XRD y Raman), esta formación limitaría la interacción del PM con los sitios ácidos de Brønsted en la superficie de los catalizadores, así como también la hidrogenación del catalizador con las moléculas de H₂ y de cómo esto afectaría la afinidad del grupo carbonilo por la superficie de los catalizadores.

Tabla 12

Resultados de conversión y selectividad de los catalizadores de Ru-Cu /TiO₂ en la hidrogenación catalítica de metil palmitato.

Catalizador Ru : Cu	%W* Cu	%W* Ru	Relación Cu:Ru	Palmitato de metilo (PM)				
				% Conv.	Sel. % AC	Sel. % HD	Sel. % subprod.	% Rend. AC
TiO ₂	0	0	_: _	4,1	ND	0,3	3,8	-
2Ru /TiO ₂	0	2	0:2	10,4	4,9	1,9	93,9	0,49
2Cu-2Ru/TiO ₂	2	2	2:2	14,3	12	2,6	84,7	2,3
5Cu-2Ru/TiO ₂	5	2	5:2	20,4	17,3	4,1	78,6	3,6
7Cu-2Ru/ TiO ₂	7	2	7:2	44,6	12,3	6,4	81,3	5,5
10Cu-2Ru/TiO ₂	10	2	10:2	46,2	7,8	7,1	85.1	3,6
2Cu/TiO ₂	2	0	2:0	6,2	ND	0,16	6,2	-

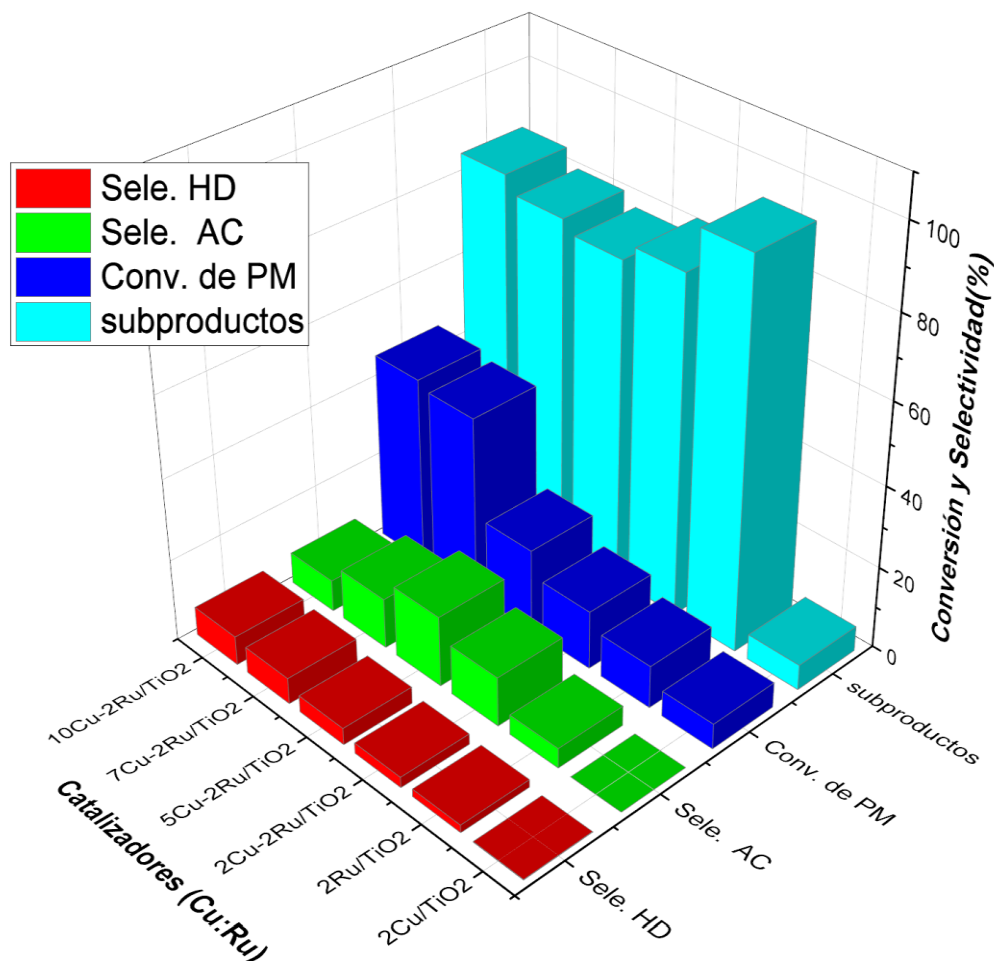
*calculada respecto al soporte.

Condiciones de reacción: masa de catalizador = 0,2 g, volumen de PM = 1,5 mL, volumen del solvente dodecano = 40 mL, temperatura= 270-300 °C, presión = 500 PSI de H₂, tiempo de reacción = 19 h, agitación= 500 rpm.

AC: alcohol cetílico, ND: no detectable, PM: palmitato de metilo, HD: hexadecanal.

Figura 25

Conversión de PM y selectividad AC, ED y otros subproductos sobre catalizadores monometálicos y bimetalicos de Cu-Ru soportados en TiO₂. Condiciones de reacción: palmitato de etilo (1,5 mL), catalizador (0,2 g), n-heptano (50 mL), 9 h, 500 psi H₂.



La Tabla 13 muestra el efecto de la relación carga metálica de Cu:Ru sobre la actividad catalítica y la selectividad para la formación AC en la hidrogenación del MP. En la Figura 27 se observa que los catalizadores monometálicos (2Ru/TiO₂ y 2Cu/TiO₂) son activos y muestran una conversión de alrededor del 6-11% y solo el 2Ru/TiO₂ evidencio una selectividad hacia AC del 5,0 % de baja magnitud respecto a los catalizadores bimetalicos, mientras que el 2Cu/TiO₂ no evidencia selectividad hacia AC (ver Figura 27). Se puede inferir que la conversión de los catalizadores monometálicos es mayoritariamente hacia otros subproductos como hexadecanal, metanol y otros no identificados (ver Tabla

13), se debe considerar que el carácter promotor del Cu no está presente en los catalizadores monometalicos.

También en la Figura 26 al analizar los catalizadores bimetalicos en función al agregado de Cu a 2Ru/TiO₂ podemos mencionar que la adición de cobre genera un efecto promotor para la selectividad hacia AC hasta una relación Cu:Ru de 10:2, pero observamos una mejora del rendimiento de AC de aproximadamente 2 veces cuando la relación de Cu:Ru es 5:2 respecto a la 10:2, con una conversión de PM entre 10–20%. Esto nos muestra que la selectividad hacia AC disminuye aproximadamente un 50 % al pasar la relación a Cu-Ru de 10:2 a 5:2 y creemos que se deba a un aumento sustancial en la relación Cu/Ru que generaría un incremento de las fases del Cu en la superficie del soporte (ver Tabla 12), lo que llevaría a una pérdida parcial de la sinergia entre los componentes del catalizador. Para el catalizador de relación Cu: Ru (5:2) la evidencia observada en los testeos nos permite mencionar que la actividad de Cu como promotor está presente en mayor magnitud, debido a que la difusión del Cu en 2Ru/TiO₂ genera una relación de carga adecuada entre el Cu y el Ru con un efecto sinérgico metal soporte activo para la obtención de AC, como también se discuten en otros estudios, donde mencionan que una relación de carga metálica entre Cu:Ru mezcladas a nivel atómico es suficiente para romper los enlaces C=O dando lugar a alcoholes, al mismo tiempo, que se inhibe la rotura de los enlaces C-C (Salazar et al., 2014^a). Sin embargo, la selectividad de los catalizadores bimetalicos disminuye a medida que aumenta la relación Cu:Ru por el agregado del promotor Cu, probablemente debido a la formación de fases de CuO y Cu₂O a nivel superficial del catalizador que se genera con un mayor incremento de la cantidad de Cu (5-10%) limitando la interacción del PM y las moléculas del H₂ con los sitios ácidos de Brønsted en la superficie del catalizador. Debemos considerar que las fases formadas de Cu se discutieron en los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización (TGA, TPR, XRD y Raman). De la Tabla 13 observamos que la relación de carga metálica Cu:Ru de 5:2 es la más óptima para la hidrogenación selectiva del AC, mostrando aproximadamente 17,3% de selectividad, con una conversión de aproximadamente 20,4% con lo cual se puede mencionar que mientras la relación de carga metálica aumenta en función al agregado de Cu, el catalizador 5Cu-2Ru/TiO₂ posee la mejor proporción para generar una buena interacción del Cu con 2Ru/TiO₂ con un efecto sinérgico metal soporte adecuado que evidencia una mejor interacción a nivel superficial con las moléculas del PM en un ambiente hidrogenante.

Tabla 13

Efecto de la relación de carga metálica en porcentaje en masa(%w) de cobre a rutenio sobre la actividad catalítica y selectividad en la hidrogenación palmitato de metilo.

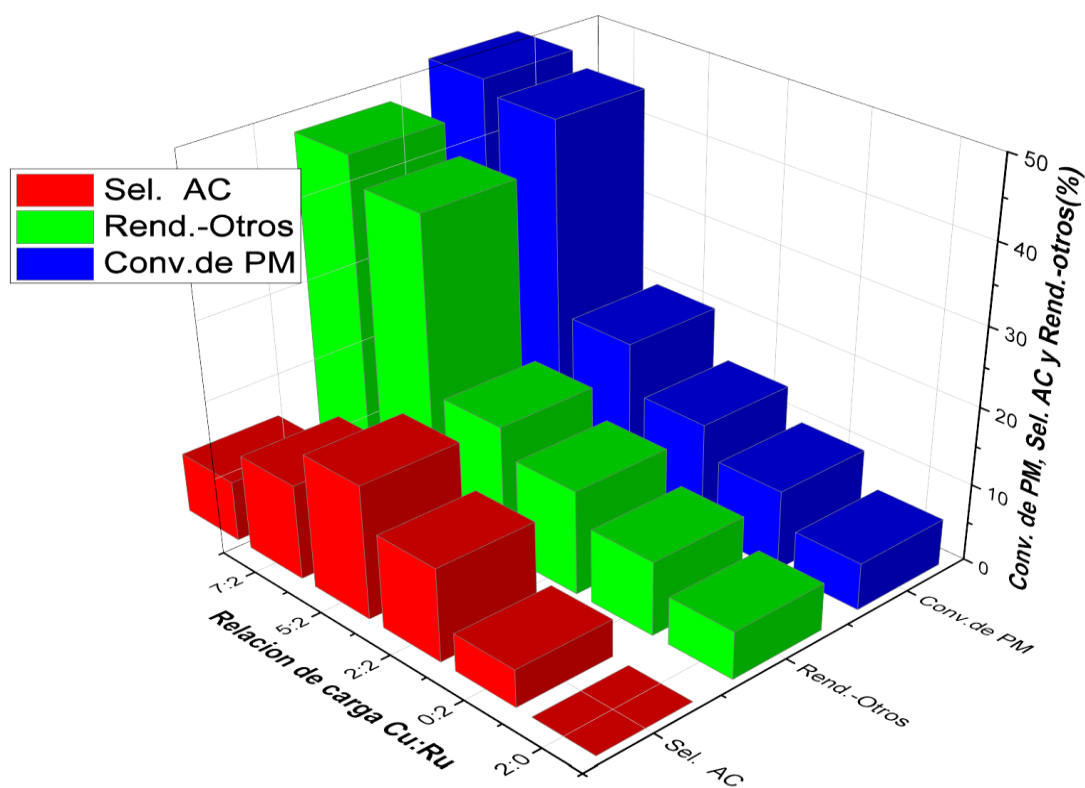
Relación(% W*) Cu: Ru	Carga met. (%w)*	%sitios acido de Brønsted	Palmitato de metilo		
			Conv. %PM	Sel. %AC	Sel. %Otros
0 : 2	2	109,11	10,4	4,9	95,1
2 : 2	4	37,49	14,3	10,1	89,9
5 : 2	7	114,88	20,4	17,3	82,7
7 : 2	9	80,43	44,6	12,3	87,7
10 : 2	12	72,23	46,2	7,8	92,2
2 : 0	2	33,62	6,2	ND	6,2

*calculada respecto al soporte.

Condiciones de reacción: masa de catalizador = 0,2 g, volumen de PM = 1,5 mL, volumen del solvente dodecano = 50 mL, temperatura= 270-300 °C, presión = 500 PSI de H₂, tiempo de reacción = 19 h, agitación= 1000 rpm.

Figura 26

Conversión de PM y selectividad AC, y rendimiento de subproductos sobre catalizadores monometalicos y bimetalicos de Cu-Ru soportados en TiO₂. Condiciones de reacción: palmitato de etilo (1,5 mL), catalizador (0,2 g), n-heptano (50 mL), 9 h, 500 psi H₂.



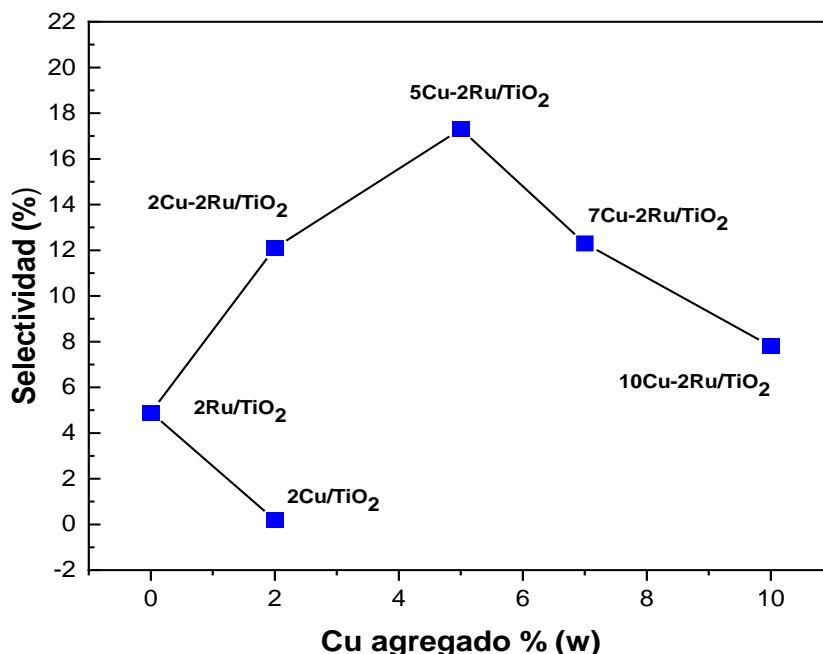
En los estudios del testeo catalítico con los catalizadores monometalicos y bimetalicos soportados, la mayor selectividad hacia AC resultó del catalizador 5Cu-2Ru/TiO₂, como se muestra en la Figura 28. Este catalizador posee un área superficial de 47 m²g⁻¹, con una mayor cantidad de sitios ácidos de Brønsted (ver Tabla 10), que generaría una mejor dispersión metálica de Cu y Ru en la fase anatasa del soporte TiO₂ a nivel de los poros y también de la superficie. Este catalizador que posee una relación de carga metálica (%w) (Cu:Ru=5:2), la cual probablemente sea la más adecuada. Donde el agregado de Cu como promotor en el sistema mixto generaría una interacción metal catalizador (Cu en Ru/TiO₂) relevante, y produciría mejores condiciones en la superficie y en los poros de este. También se debe considerar que la formación de las fases de CuO y Cu₂O generaría un efecto sinérgico más activo en comparación con los otros catalizadores bimetalicos (ver Figura 28), este efecto sinérgico proporcionaría una adecuada activación y estabilización del grupo C=O del PM, como se reportan también en otras investigaciones (He et al., 2014). En el análisis TPR se observó que el catalizador Cu:Ru=5:2 mostró propiedades reducibles intermedias con formación de especies de CuO Cu₂O a nivel superficial cuando la cantidad de Cu aumenta (ver Figura 19). También se puede mencionar que la mayor selectividad del catalizador Cu:Ru=5:2, respecto a los otros, posiblemente se deba al dopamiento del Cu en la estructura del soporte, como se discute en los análisis FTIR (Figura 21) y Raman (Figura 23), pero para confirmar el dopamiento por parte del Cu y/o Ru en el TiO₂ sugerimos realizar un análisis XPS para el seguimiento de la química superficial. Adicionalmente se observa que la selectividad disminuye cuando la cantidad de cobre supera el 5% de carga metálica en 2RuTiO₂, este aumento del agregado de Cu se vuelve un limitante, debido a una mayor formación de fases de CuO y Cu₂O, considerando que la formación de las fases podría interferir con la difusión del Cu y del Ru en el TiO₂, así como también con la interacción del PM y el hidrogeno molecular del medio.

No existen muchas hipótesis de estudios anteriores que expliquen el efecto promotor del Cu sobre la actividad del grupo C=O, así también sobre la mejora en la selectividad de los catalizadores de Cu-Ru soportados en TiO₂. Por lo tanto, sugerimos la siguiente explicación. La Figura 28 muestra la relación del agregado de cobre respecto a la selectividad donde planteamos el comportamiento de los catalizadores bimetalicos (Cu:Ru) se puede atribuir que la adsorción selectiva del grupo C=O del PM se está dando en la superficie del catalizador bajo diferentes composiciones de Cu y Ru en condiciones de reacción. En esta investigación las condiciones de reacción fueron las mismas para todos

los catalizadores, por ende, las discusiones se harán en función a la composición del catalizador. Se puede plantear que debido a que el PM es un metil éster saturado, la afinidad del sistema catalítico será más fuerte por el enlace C=O, hay dos posibles opciones para el grado de adsorción. En el caso de una adsorción muy fuerte del grupo carbonilo, la mayor parte de la superficie del catalizador puede estar cubierta por el grupo carbonilo. En este caso, no se producirá la hidrogenación del grupo carbonilo porque el hidrógeno tendrá limitaciones para unirse a la superficie del catalizador. En el caso de una adsorción moderada del grupo carbonilo, el hidrogeno se podrá unir a la superficie del catalizador porque las limitaciones por el grupo carbonilo serán menores y, por lo tanto, la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo para la conversión al alcohol se llevará a cabo. Otra inferencia que mencionamos es que el agregado de Cu aumenta la afinidad del catalizador 2Ru/TiO₂ por el grupo carbonilo hasta una cierta carga (ver Figura 28). El catalizador monometalico 2Ru/TiO₂ sin Cu posee una baja selectividad hacia el enlace C=O probablemente la molécula PM se adsorbe mínimamente en la superficie del catalizador por las propiedades hidrogenantes del Ru (Cheah et al., 1992). La incorporación de cobre en el catalizador 2Ru/TiO₂ cambia el comportamiento de adsorción del sistema catalítico. A medida que aumenta el contenido de cobre, la adsorción del grupo carbonílico se vuelve más fuerte. Esto disminuirá la actividad catalítica del catalizador porque el grupo carbonilo se adsorberá fuertemente en los sitios activos, lo que evitará que el hidrógeno llegue a la superficie del catalizador disminuyendo la selectividad hacia alcohol cetílico.

Figura 27

Comparación de la variación de la selectividad respecto al agregado de Cu sobre 2Ru/TiO₂.

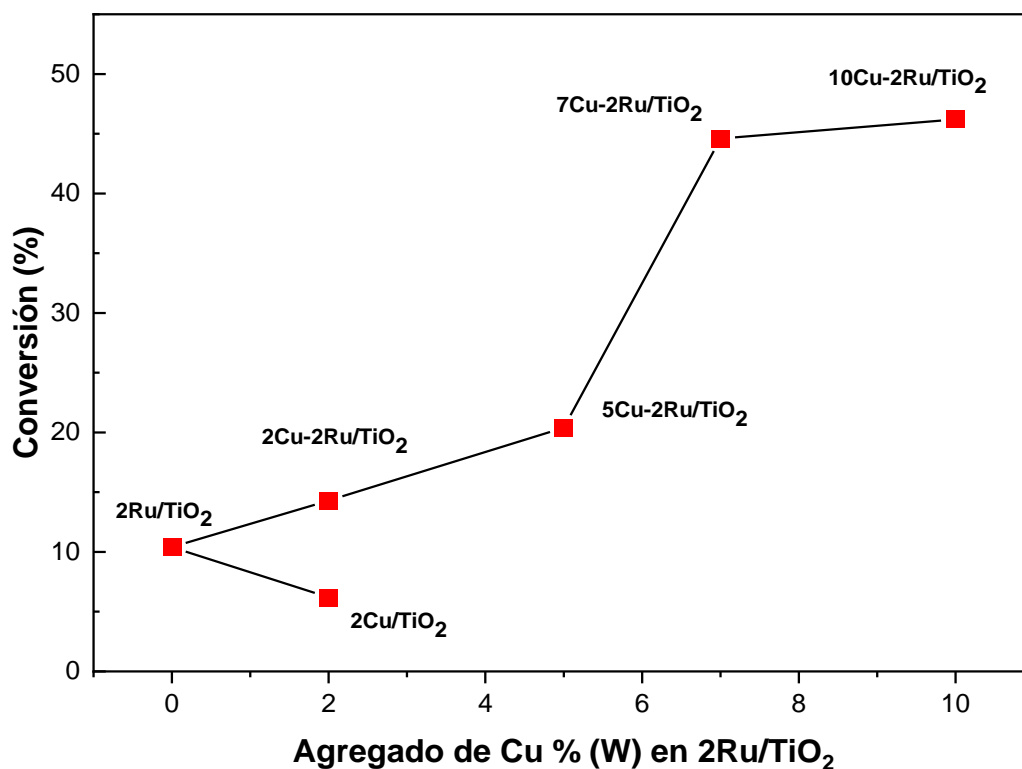


La reacción catalítica evidencia que la hidrogenación del PM forma lentamente subproductos como el hexadecanal, metanol y otros no identificados (ver Tabla 12), esto nos muestra que el PM es activo en presencia de catalizadores monometálicos y bimetalicos de Ru y Cu, independientemente de la relación de carga, de la naturaleza del metal activo y de la formación de las fases metálicas en el soporte. La Figura 28 muestra la relación de conversión respecto al agregado de Cu en 2Ru/TiO₂. Se puede observar que un aumento en la cantidad de Cu genera que la eficiencia en la conversión de PM también aumente, como se evidencia en los catalizadores bimetalicos (2Cu-2Ru/TiO₂, 5Cu-2Ru/TiO₂, 7Cu-2Ru/TiO₂ y 10Cu-2Ru/TiO₂) en comparación con los catalizadores monometalicos (2Cu/TiO₂ y 2Ru/TiO₂). La mejora en la conversión probablemente se deba a una mejor difusión de Cu como promotor, así como también a la formación de las fases de Cu (CuO y Cu₂O) y al posible dopamiento de los metales que se está dando con la adición Cu, el catalizador 10Cu-2Ru/TiO₂ posee la mayor eficiencia de conversión de PM (46,2%) y también posee el mayor contenido de carga metálica en Cu (10%), en los análisis

cromatográficos se evidencia una relación directa entre el agregado de Cu y la conversión generando un aumento en la cantidad de subproductos de la reacción. Se entiende que la formación de las fases de CuO y Cu₂O no es una limitante para la conversión, pero el estudio de esta investigación está basado en analizar la selectividad y conversión hacia AC, para este catalizador se observa que su selectividad es baja (7,8%) respecto al catalizador 5Cu-2Ru/TiO₂, y está limitada probablemente por un aumento en la formación de fases de CuO y Cu₂O.

Figura 28

Comparación de la variación de conversión respecto al agregado de Cu de diferentes catalizadores de Ru y Cu monometalicos y bimetalicos



También se realizaron una serie de mediciones en línea de tiempo utilizando el catalizador más activo (5Ru-2Cu/TiO₂) como se muestra en la Figura 30. Se analizó la hidrogenación del PM para evaluar directamente el efecto de la formación del AC, HD y subproductos sobre el rendimiento del catalizador. Observamos que es posible convertir el PM a las condiciones planteadas en esta investigación. Se evidencia la formación de AC

después 3 h de reacción, así también una composición máxima aproximadamente del 17,3% a las 9 h (Ver Tabla 14), después de las 10 h de reacción se observa una disminución del % AC pero un aumento en la formación de subproductos como hexadecanal y otros, probablemente el aumento en la cantidad de subproductos y la formación de fases de Cu limitan la hidrogenación del PM. También se exploró el efecto de la reacción en la conversión de PM (ver Figura 30). Los resultados indicaron que a la temperatura establecida se facilitó la reacción que influyó en el rendimiento de los subproductos. La conversión de PM en las 19 h aumentó hasta 32,4 %, también mencionamos que el HD se detectó a partir de las 3 h, y luego aumento de forma mínima hasta las 9 h (4,1 %), para luego alcanzar 8,5 % a las 19 h mostrando una tendencia ascendente. Los resultados anteriores indican que la hidrogenación de PM es una reacción sensible a las variables experimentales durante el tiempo de reacción de formación de AC, donde se promueve la desoxigenación parcial de los grupos oxigenados.

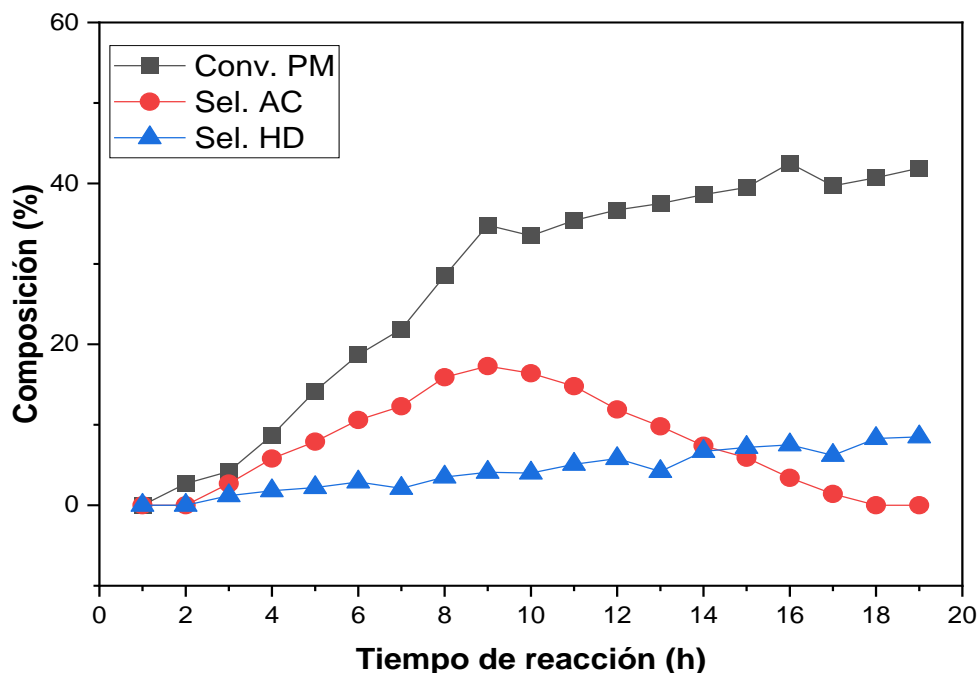
Tabla 14

Conversión y selectividad del catalizador 5Cu-2Ru/TiO₂ en la hidrogenación del palmitato de metilo.

Tiempo (h)	Conversión del PM (%)	Selectividad del AC (%)	Selectividad HD (%)	Rendimiento a subproductos (%)
1	0	0	0	0
3	4,2	2,7	1,2	2,6
5	14,2	7,9	2,2	3,2
7	21,9	12,3	2,1	7,2
9	34,9	17,3	4,1	10,5
11	35,4	14,8	5,1	15,4
13	37,5	9,8	4,2	20,4
15	39,5	5,9	7,2	24,6
17	39,7	3,4	6,2	31,2
19	41,9	0	8,5	32,4

Figura 29

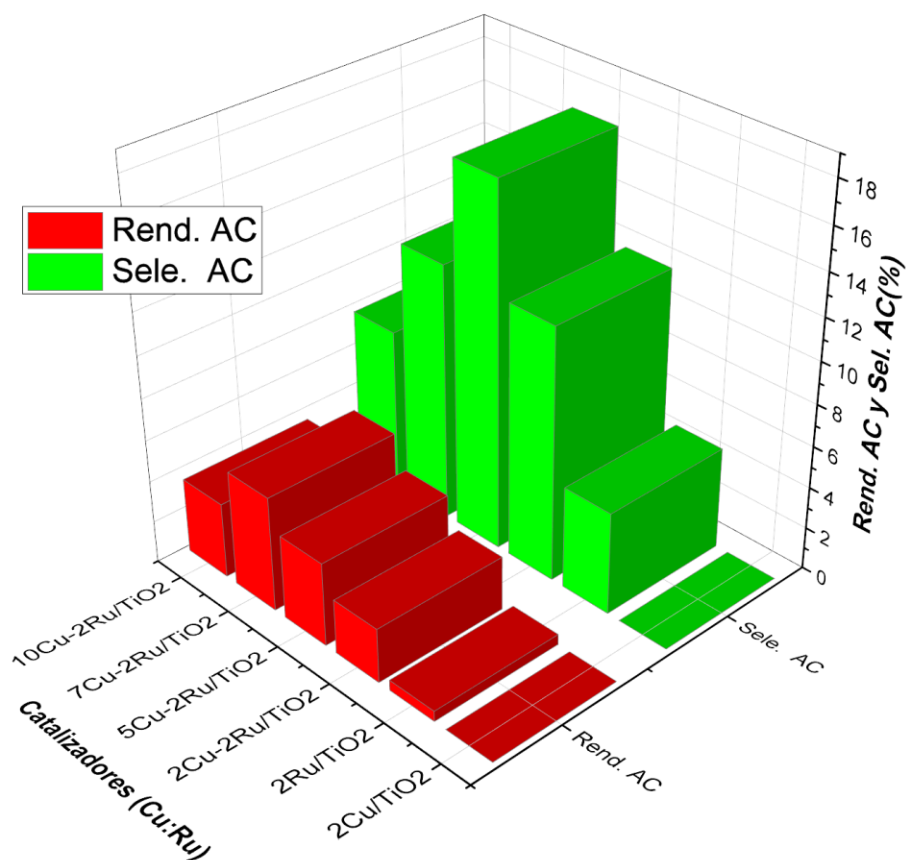
Conversión de PM (■), selectividad de AC (●), selectividad HD (▲) y rendimientos de subproductos (□) sobre 5Cu-2Ru/TiO₂. Condiciones de reacción: PM(1,5 mL), catalizador (0,2 g), dodecano (40 mL), 285 °C, 500 psi H₂.



La Figura 30 muestra la selectividad a AC del catalizador 5Cu-2Ru/TiO₂ donde se evidencia también un rendimiento bajo. Observamos una posible justificación en donde el agregado de Cu a 2RuTiO₂ está actuando como agente promotor en la hidrogenación selectiva del grupo C=O. Sin embargo, hay presencia de otros subproductos no identificados en todos los catalizadores, que también se deben considerar. Otra observación que mencionamos es la limitación debido a la formación de las fases de CuO y Cu₂O, en donde el catalizador con 5%Cu (5Cu-2RuTiO₂) genera una selectividad mayor debido a la sinergia adecuada entre las cantidades de Cu, Ru y de fase de CuO y Cu₂O formadas, pero para un aumento mayor al 5%Cu la selectividad a AC disminuye debido a una mayor formación de fases de CuO y Cu₂O, que se convierte en una limitante para la hidrogenación del PM

Figura 30

Comparación del rendimiento hacia alcohol cetílico de los catalizadores $X\text{Cu}-Y\text{Ru}/\text{TiO}_2$.

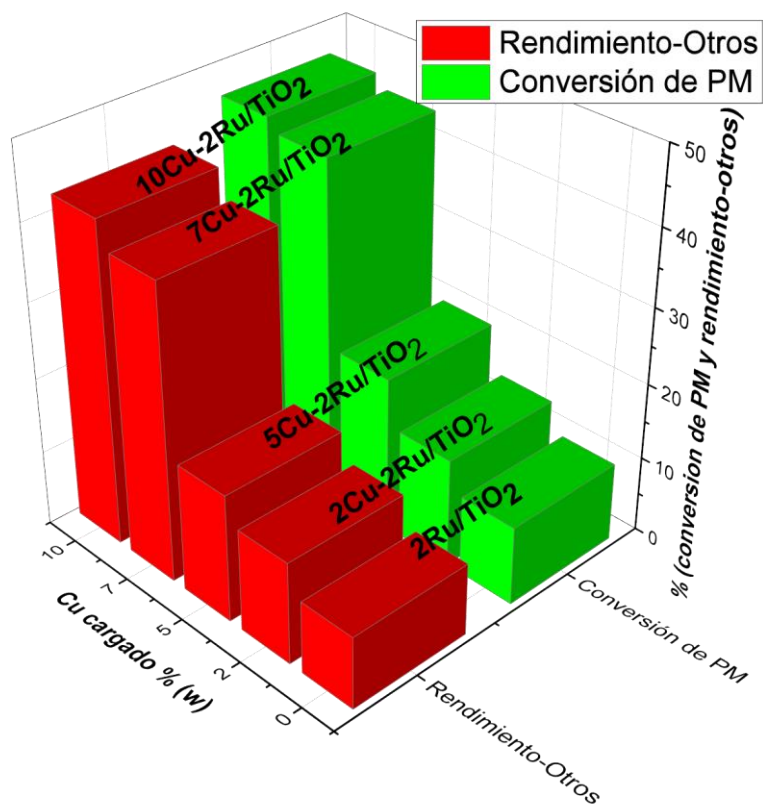


La Figura 31 muestra el efecto de la carga metálica de cobre sobre $2\text{Ru}/\text{TiO}_2$, la conversión de PM y los rendimientos a otros subproductos. Observamos que un aumento en la carga metálica de Cu a partir 0-10%W condujo a una mayor conversión de PM y rendimientos a otros subproductos. El agregado de Cu aumentó la conversión de PM (del 10,3% a 46,2%) y el rendimiento de otros subproductos (de 9,8 a 42,6%). Esto sugiere que los sitios ácidos de Brønsted del soporte desempeñan un papel importante en la formación de subproductos como hexadecanal, metanol y otros. La muestra $2\text{Ru}/\text{TiO}_2$ sin Cu convirtió aproximadamente el 10,5% del PM; sin embargo, la mayor parte se convirtió en subproductos (ver la Tabla 13), lo que llevó a un rendimiento de AC del 4,9% mostrando también una alta selectividad hacia otros subproductos (95,1%) sin agregado de Cu, pero se redujo a 82,7% cuando el agregado de Cu aumentó a 5%w debido a la menor exposición de los sitios ácidos del $2\text{Ru}/\text{TiO}_2$. Un problema que podemos observar con los

catalizadores Cu-Ru/TiO₂ es la baja conversión y selectividad hacia AC probablemente debido a la formación de las fases cristalinas del cobre a nivel superficial (Figura 15 análisis XRD, que estaría generando una desactivación y posterior pérdida de actividad debido a la disminución de los sitios ácidos Brønsted (ver Figura18 análisis TPD-NH₃)), pero también podría estar causado por una reacción de craqueo que forma depósitos de carbono que impiden el acceso de las moléculas reactivas a los sitios activos del catalizador (Santillan-Jimenez & Crocker, 2012) como se evidencia en los análisis EDX (Figura 22) donde se reporta cantidades mínimas de carbón en las muestras analizadas.

Figura 31

Efecto de la carga de cobre (% W) sobre la conversión de del PM y el rendimiento-otros. Condiciones experimentales: PM (1,5mL), dodecano (40 mL), catalizador (0,2 g), 285 °C, 9h, 500 psi H₂.

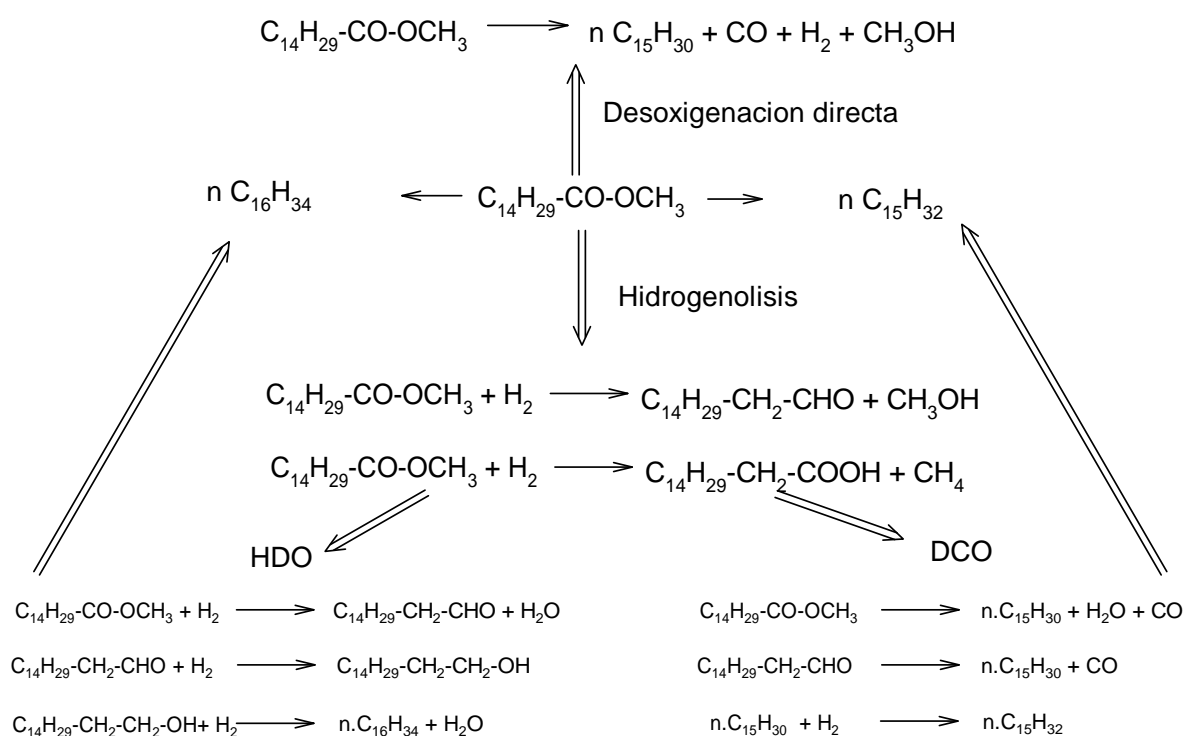


Existen estudios del mecanismo de reacción para el PM (Han et al., 2015^a). En nuestra investigación se puede plantear lo siguiente. Para poder entender el mecanismo que sigue el PM (Figura 2) se tendría que determinar la presencia de CH₄ en la etapa inicial de la hidrogenólisis del PM, como se mencionan en otros estudios (Han et al., 2015^a), sin embargo, en nuestro reactor Batch existen limitaciones en nuestro sistema de muestreo donde se dificulta la captación del gas (CH₄), en comparación a un sistema continuo de lecho fijo que tanto gas como líquido son cuantificados directamente en el cromatógrafo de gases.

Existen dos rutas posibles en la hidrogenólisis del PM como se muestra en la Figura 33. Una primera ruta es la hidredesoxigenación (HDO), la cual se podría estar dando, en esta ruta se debería comprobar la presencia de hexadecanal (HD) como intermediario para la obtención de AC (Han et al., 2015a), si bien nuestro estudio no se basa en plantear la ruta del mecanismo del PM, pero si se pudo identificar el AC y también HD, por ende, sugerimos que esta sería la ruta más adecuada por las evidencias que mostramos. La otra ruta que se plantea en otros estudios es la descarboxilación o descarbonilación (DCO) (S. Chen et al., 2018; Han et al., 2015^a), en donde la hidrogenación del grupo C=O se daría de forma total, obteniendo hidrocarburos como sub productos de la reacción de hidrogenación, si bien no se identificó la composición de los subproductos de la hidrogenación del PM en este trabajo, se debe entender que ambas rutas de estudio generan reacciones competitivas que dependen de las condiciones de reacción de trabajo y propiedades del catalizador empleado, La idea de mencionar la ruta de reacción del PM más adecuada en este trabajo, es para resaltar la importancia que se debe dar a la hidrogenación del grupo C=O, porque esta etapa en nuestra investigación, nos evidencia el papel promotor del agregado del Cu a 2Ru/TiO₂ hacia la hidrogenación del grupo C=O del PM y de cómo la ruta de HDO sería la más adecuada para la obtención del AC. Finalmente, también mencionamos que es importante la formación de sitios ácidos de Brønsted en los catalizadores, porque estos sitios generan las condiciones adecuadas para la hidrogenación de las especies, así como también inhiben la descarboxilación total del PM.

Figura 32

Mecanismo de reacción de la hidrogenación (desoxigenación/hidrogenolisis) del palmitato de metilo.



Fuente: (Han et al., 2015^a).

4.2.2 Comparativa de los resultados de selectividad y conversión catalítico con otras publicaciones

En la literatura se tiene pocos trabajos en la hidrogenación de PM para la conversión de AC debido a que la mayoría se enfoca en la hidrogenación del PM con conversión hacia hidrocarburos.

En comparación con los resultados reportados en la literatura presentada en la Tabla 13, notamos mayores resultados de conversión que los encontrados en este trabajo, especialmente en condiciones de temperatura más altas. Curiosamente, la selectividad hacia AC (1-hexadeno) para catalizadores monometálicos de rutenio y más aún para 5Cu-

2Ru/TiO₂ presentan buenos resultados en comparación con otros sistemas catalíticos en la literatura.

Tabla 15

Comparación de selectividad y conversión con catalizadores informados en la literatura.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%) 1-Hexadecanol	Condiciones de reacción	Referencia
5Cu/2Ru/TiO ₂	20,4	17,3	T=285±15 °C, 3,1±0,2 MPa H ₂ Masa=0,2 g, 9 h,	(este trabajo-2023)
10Co/ZrO ₂	18,3	1,3	T=240 °C, 2 MPa H ₂ Masa=0,1 g, 8 h,	(Y. Zhou et al., 2020)
10%Ni/ZrO ₂	88	0,48	T=300 °C, 4,5 MPa H ₂ Masa=0,5 g, 6 h,	(Miao et al., 2016)
%Pd– Cu(3:1)/diatomita	98,8	83,9	T=270 °C, 5,5 MPa H ₂ Masa=20 mg, 7 h,	(Huang et al., 2012)
4%Ru2Ni1/Al ₂ O ₃	30	20	T=260°C, 3,5 MPa H ₂ Masa=0,2 g, 9 h,	(M. Rojas et.al., 2020)

En el caso de la investigación de Huang con nanocatalizadores Pd-X (M= Cu, Co, Ni) soportados en diatomita obtuvieron selectividades hacia alcohol cetílico entre 21-86%, este tipo de soporte tiene carácter más ácido que el TiO₂, tanto así que al ser puesto a reacción de hidrogenación sin ningún tipo de catalizador produjo selectividades del 22%, no obstante el catalizador Cu(3:1)/diatomita produjo la mayor selectividad (Huang et al., 2012), pero debemos considerar las dimensiones del reactor de trabajo son algo particulares (volumen de 6 mL) y probablemente no se pueda escalar debido a las altas presiones de trabajo (5,5 MPa) que utilizaron.

En la investigación de Miao mostraron resultados de la hidrogenación de ácido palmítico (precursor del palmitato de metilo) sobre el catalizador 10%Ni/ZrO₂. La selectividad de alcohol cetílico que obtuvieron fue de 0,48% con una conversión del 88%.

Si bien la investigación se basó en obtener parafinas ellos demostraron claramente que era necesaria una cantidad mínima de presión inicial (hasta 5,5 MPa) de hidrógeno para aumentar la conversión de ácido palmítico; que además promovieron la formación de hexadecanol (alcohol cetílico) (Miao et al., 2016).

En la investigación de Zhou trabajaron con catalizadores Co/ZrO₂ para la desoxigenación de palmitato de etilo, donde mostraron el efecto de la temperatura de reacción en la conversión de palmitato de etilo. Indicaron que la temperatura facilitó la reacción e influyó en la distribución de los productos. Cuando trabajaron con el catalizador 10Co/ZrO₂ la conversión de palmitato de etilo aumentó del 33,8 % al 100 % al aumentar la temperatura de reacción de 180 a 220 °C y más. El rendimiento de hexadecanol creció inicialmente, alcanzando el máximo a 220 °C (65,3%), y luego disminuyó drásticamente y desapareció a 240 °C. La selectividad del hexadecanol fue máxima a 200 °C (1.3%). Los resultados indicaron que la hidrogenación de palmitato de etilo era una reacción sensible a la temperatura: la formación de hexadecanol se favorecía a temperaturas más bajas (p. ej., 200–220 °C), mientras que temperaturas más altas (p. ej., ≥ 240 °C) promovían la desoxigenación de los oxigenados a alcanos, y cuyo craqueo generó alcanos de cadena más corta. Es decir, la formación de 1-hexadecanol fue más rápida que su conversión posterior por debajo de 240 °C. (Y. Zhou et al., 2020)

En la literatura más actual se pudo encontrar las investigaciones mencionadas que consideran la obtención de alcohol cetílico, es necesario mencionar que la conversión y selectividad, no sólo depende de la preparación y propiedades de los catalizadores sino también del diseño y modelo del reactor (volumen del reactor, velocidad de agitación, temperatura) que al modificarse podrían mejorar el rendimiento hacia alcoholes.

En la Tabla 16 colocamos un resumen de las propiedades del mejor catalizador bimetalico 5Cu-2Ru/TiO₂ en comparación con los catalizadores monometalicos donde se evidencian el carácter promotor del Cu discutidas por las caracterizaciones y complementadas por los valores del testeo catalítico en función de la selectividad y conversión, resaltamos los valores de temperatura de reducción que muestra una disminución del grado de reducibilidad y el aumento de la cuantificación de los sitios ácidos de Brønsted con el agregado de Cu a 2Ru/TiO₂, estas variaciones son evidentes en el catalizador bimetalico mientras no son observables en los monometalicos.

Tabla 16

Comparación de propiedades del mejor catalizador bimetalico (5Cu-2Ru/TiO₂) con los catalizadores monometalicos como argumento para sustentar la presencia del Cu como promotor para la obtención y distribución de los diferentes subproductos de la reacción

Catalizador	Subproducto	Argumentos	Evidencias experimentales						
			Prop. Texturales			TPD	Testeo catalítico		
			S _{Bet} (m ² g ⁻¹)	V _T (cm ³ g ⁻¹)	d (nm)	[NH ₃] mmol	% Sel. AC	% Sel. HD	% Conv
5Cu-2Ru/TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> Selectividad hacia AC y HD mejorada Aumento del rendimiento hacia Otros subproductos (Metanol, Hexadecano...) 	<ul style="list-style-type: none"> Variación de las propiedades texturales con el agregado de Cu y Ru. Cantidad mejorada de sitios ácidos de Brønsted. (TPR-NH₃) por el agregado de Cu a 2Ru/TiO₂. Mejora en el grado de reducibilidad por la presencia de Ru (TPR-H₂) Presencia de fases de CuO y Cu₂O evidenciadas por los análisis: TPR, XRD, FTIR y Raman. Mejora la sinergia de los componentes e interacción metal soporte con las proporciones de Cu:Ru (5:2) y las fase de Cu formadas en la hidrogenación de PM con obtención de AC. 	47	0,1227	10,5	114,88	17,3	4,1	20,4
2Ru/TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> Baja Selectividad hacia AC y HD Rendimiento bajo hacia otros subproductos 	<ul style="list-style-type: none"> Variación en las propiedades texturales con el agregado de Ru. Cantidad normal de sitios ácidos de Brønsted. (TPR-NH₃) por el agregado de Ru. Mejora en el grado de reducibilidad (TPR-H₂) con el agregado de Ru. No presenta fases de CuO y Cu₂O. Se evidencia sinergia de los componentes e interacción metal soporte con las proporciones de Ru (2%w)) y en la hidrogenación de PM con obtención de AC. 	39	0,1033	10,5	109,11	4,9	1,9	10,4

2Cu/TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Selectividad nula hacia AC y HD • Rendimiento bajo a subproductos no identificados 	<ul style="list-style-type: none"> • Variación en las propiedades texturales con el agregado de Cu • Cantidad baja de sitios ácidos de Brønsted. (TPR-NH₃) por el agregado de Cu. • No hay mejora en el grado de reducibilidad (TPR-H₂) con el agregado de Cu • Presencia de fases de CuO y Cu₂O (TPR, XRD, FTIR y Raman) • No existe sinergia de los componentes e interacción metal soporte con las proporciones de Cu (2%w) y las fases de Cu formadas en la hidrogenación de PM con obtención de AC. 	54	0,1036	4,4	33,62	ND	0,16	6,2
TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Selectividad nula hacia AC y HD • Rendimiento nulo a subproductos 	<ul style="list-style-type: none"> • Mejoras de las propiedades texturales (Bet) por método sol-gel • Cantidad limitada de sitios ácidos de Brønsted. (TPR-NH₃) • No presenta grado de reducibilidad (TPR-H₂). • No presenta fases de CuO y Cu₂O. • No existe sinergia para la hidrogenación de PM con obtención de AC. 	94	0,1543	6,5	30,03	ND	0,3	4,1

5. Capítulo V. Conclusiones

- Se preparó el soporte TiO_2 por el método sol-gel y se caracterizó por diferentes técnicas donde se pudo evidenciar mejoras en el área superficial, el cual resultó 94 gm^{-2} a diferencia del comercial de 10 gm^{-2} . También se pudo obtener mejoras en otras propiedades como: el tamaño y diámetro de poros (ver Tabla 7). Además, se pudo comprobar el mayor porcentaje de fase anatasa que es algo característico del soporte TiO_2 . Así también se prepararon los catalizadores monometálicos y bimetálicos por el método impregnación acuosa insipiente, donde el análisis textural mostro la formación de solidos mesoporosos con fases dispersas en la superficie del soporte, donde el agregado del Cu al $2\text{Ru}/\text{TiO}_2$ permitió mejorar las condiciones de reducibilidad en los catalizadores bimetálicos por efectos de interacción metal-soporte, también permitió una mejora de la formación de sitios ácidos Brønsted y permitió la formación de fases de CuO y Cu_2O que generan un efecto sinérgico favorable para la hidrogenación del palmitato de metilo y así también permitió discutir el posible dopamiento del Cu y Ru en el soporte TiO_2 . En la evaluación de las caracterizaciones de los catalizadores preparados se dilucidaron propiedades estructurales mediante varias técnicas de análisis. Donde el análisis EDS confirmó la presencia de Ru con una baja interacción con el soporte dando como resultado una buena difusión en la superficie, donde se redujeron fácilmente a Ru^0 comprobándose en los análisis TPR- H_2 . También atreves del análisis XRD, FTIR y Raman se evidencia que el Cu está presente como fases CuO y Cu_2O en pequeños grupos en la superficie. La relaciones Cu:Ru determinada por EDS mostró valores similares que los nominalmente calculados. El enriquecimiento superficial con Cu indica que está presente como fases de CuO y Cu_2O formadas en los catalizadores bimetálicos. También se menciona que el cobre está actuando como promotor en $2\text{Ru}/\text{TiO}_2$ debido a que los catalizadores bimetálicos Cu-Ru soportados mostraron mejoras en sus propiedades respecto a los catalizadores monometálicos, como se puede evidenciar en la Tabla 15, donde se resalta el catalizador mixto $5\text{Cu}-2\text{Ru}/\text{TiO}_2$ que posee mejoras en propiedades como: mayores sitios ácidos Brønsted, confirmado por los análisis de fisisorción de NH_3 , disminución de la temperatura de reducibilidad comprobado por el análisis de fisisorción de H_2 entre otros.
- Las pruebas catalíticas en la hidrogenación de metilpalmitato de los catalizadores mixtos soportados mostraron mejoras respecto a los catalizadores monometálicos tanto en la

conversión de palmitato de metilo y en la selectividad hacia alcohol cetílico en donde resaltaron al catalizador bimetalico Cu:Ru (5:2) con mejor valor en selectividad (17,3 %) y conversión (20,4 %) y el catalizador Cu:Ru (10:2) con mejor valor en conversión (44,6 %) y selectividad (7,0%), estas mejoras probablemente son debido al carácter promotor del Cu generando un aumento de los sitios ácidos Brønsted, confirmada por el análisis TPD-NH₃, como también en la formación de fases de CuO y Cu₂O a nivel superficial, verificados por el análisis TPR-H₂, XRD y Raman. Estas evidencias nuevas de los catalizadores mixtos promocionaron condiciones de adsorción del grupo carbonílico del metilpalmitato, favoreciendo la formación de alcohol cetílico. Sin embargo, se debe considerar que un aumento del contenido de Cu en las muestras mixtas Cu:Ru (7:2 y 10:2) no favoreció la selectividad hacia alcohol cetílico, pero si a la conversión del palmitato de metilo (ver Tabla 11), probablemente debido a la disminución de sitios ácidos relacionada con el aumento de las fases CuO y Cu₂O. También se discutió la ruta del mecanismo de obtención del alcohol cetílico, en base a la reacción de hidrogenolisis como fase intermediaria, verificada por la formación de metanol y la reacción de Hidrodesoxigenación parcial del palmitato de metilo, donde se comprobó que el catalizador 5Cu-2Ru/TiO₂ genera mejores interacciones metal-soporte evidenciadas por los análisis TPR y Raman, debido a un mejor efecto sinérgico entre el Cu, Ru, TiO₂ y las fases CuO y Cu₂O. En la Tabla 15 se comparan las principales evidencias experimentales de los catalizadores 5Cu-2Ru/TiO₂, 2Cu/TiO₂ y 2Ru/TiO₂, que resume los argumentos fisicoquímicos, que favorecieron la mayor formación de alcohol cetílico en la hidrogenación del palmitato de metilo para el mejor catalizador bimetalico 5Cu-Ru/TiO₂.

Retos y Perspectivas futuras

- Se debe trabajar en un sistema óptimo de reacción, debe ser un reactor batch más adecuado y así obtener mejores resultados en conversión y selectividad. Se tuvo dos factores limitantes, primero el sistema de trabajo del reactor batch que se implementó en el proyecto utilizaba volúmenes grandes haciendo gastos innecesarios tanto de precursores como de reactivos, y segundo en los testeos catalíticos no se utilizó una gran cantidad de catalizador debido a la limitación de los precursores, considerando ello se podría mejorar la selectividad y conversión de la mezcla de reacción.
- Para un estudio más específico de los catalizadores es importante realizar un análisis XPS para evidenciar y discutir la química superficial de los catalizadores y el probable dopamiento de los metales Ru y Cu en el soporte.

6. Capítulo VI. Referencias

- Abdedayem, A., Guiza, M., & Ouederni, A. (2015). Copper supported on porous activated carbon obtained by wetness impregnation: Effect of preparation conditions on the ozonation catalyst's characteristics. *Comptes Rendus Chimie*, 18(1), 100–109. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.07.011>
- Alherbawi, M., McKay, G., Mackey, H. R., & Al-Ansari, T. (2021). *Jatropha curcas* for jet biofuel production: Current status and future prospects. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 135). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110396>
- Aliaa Razali, N., & Amira Othman, S. (2022). Sol-gel technique in study of titanium dioxide (TiO₂) photocatalytic activity- a short review. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.150>
- Antonio, J., & Heredia, R. (2011). *UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA*.
- Aubrecht, J., Pospelova, V., Martínez, A., Concepción, P., Kikhtyanin, O., Straka, P., & Kubička, D. (2022). CuZnAl hydrotalcites as suitable precursors for chromium-free ester hydrogenolysis catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 644. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118811>
- Avellaneda Vargas, F. Augusto. (2010). Producción y caracterización de biodiesel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal. In *Universitat Rovira i Virgili*. <http://www.tdx.cat/handle/10803/8588>
- Azeem, M., Ali, A., Arockiam Jayasundar, P. G. S., Bashir, S., Hussain, Q., Wahid, F., Ali, E. F., Abdelrahman, H., Li, R., Antoniadis, V., Rinklebe, J., Shaheen, S. M., Li, G., & Zhang, Z. (2021). Effects of sheep bone biochar on soil quality, maize growth, and fractionation and phytoavailability of Cd and Zn in a mining-contaminated soil. *Chemosphere*, 282. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131016>
- Bhaskar, S., Dobal, P. S., Majumder, S. B., & Katiyar, R. S. (2001). X-ray photoelectron spectroscopy and micro-Raman analysis of conductive RuO₂ thin films. *Journal of Applied Physics*, 89(5), 2987–2992. <https://doi.org/10.1063/1.1337588>
- Bouaid, A., El boulifí, N., Hahati, K., Martinez, M., & Aracil, J. (2014). Biodiesel production from biobutanol. Improvement of cold flow properties. *Chemical Engineering Journal*, 238, 234–241. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.022>
- Brands, D. S., Poels, E. K., & Blik, A. (1999). *Ester hydrogenolysis over promoted Cu/SiO₂ catalysts*.
- Cedeño-Caero, L., Hernández-Vega, D., & Ramírez-Solís, J. (2002). *CHARACTERIZACION DE CATALIZADORES PARA HDT SOPORTADOS EN MATERIALES MESOPOROSOS MODIFICADOS CON Ce, La Y Sm CHARACTERIZATION OF CATALYSIS FOR HDT SUPPORTED IN MESOPOROUS MODIFIED WITH Ce, La AND Sm* (Vol. 1).
- Cheah, K. Y., Tang, T. S., Mizukami, F., Niwa, S. ichi, Toba, M., & Choo, Y. M. (1992). Selective hydrogenation of oleic acid to 9-octadecen-1-ol: Catalyst preparation and optimum reaction conditions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69(5), 410–416. <https://doi.org/10.1007/BF02540940>
- Chen, S., Miao, C., Luo, Y., Zhou, G., Xiong, K., Jiao, Z., & Zhang, X. (2018). Study of catalytic hydrodeoxygenation performance of Ni catalysts: Effects of prepared method. *Renewable Energy*, 115, 1109–1117. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.09.028>
- Chen, Y., Zhou, Y., Zhang, R., & Hu, C. (2020). Conversion of saccharides in enteromorpha prolifera to furfurals in the presence of FeCl₃. *Molecular Catalysis*, 484, 110729. <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2019.110729>
- Colón, G., Maicu, M., Hidalgo, M. C., & Navío, J. A. (2006). Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67(1–2), 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.03.019>
- Corradini, S. A. da S., Lenzi, G. G., Lenzi, M. K., Soares, C. M. F., & Santos, O. A. A. (2008). Characterization and hydrogenation of methyl oleate over Ru/TiO₂, Ru-Sn/TiO₂ catalysts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(42–44), 4865–4870. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.040>
- Crisafulli, C., Maggiore, R., Sciri, S., Galvagno, S., & Milone, C. (1993). Bimetallic Ru-Cu/SiO₂ catalysts: effect of total surface area on the catalytic properties. In *Journal of Molecular Catalysis* (Vol. 83).
- Dehestaniathar, S., Khajelakzay, M., Ramezani-Farani, M., & Ijadpanah-Saravi, H. (2016). Modified diatomite-supported CuO-TiO₂ composite: Preparation, characterization and catalytic CO oxidation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 252–258. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.05.030>
- Delannay, F. (1984). *Caracterización de catalizadores sólidos*. 81–170.

- Ding, S., Li, Z., Li, F., Wang, Z., Li, J., Zhao, T., Lin, H., & Chen, C. (2018). Catalytic hydrogenation of stearic acid over reduced NiMo catalysts: Structure–activity relationship and effect of the hydrogen-donor. *Applied Catalysis A: General*, *566*, 146–154. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.08.028>
- Donati, G., Paludetto Snamprogetti SpA, R., & Mse, D. (2009). Research and Development, Reactor and Modelling Department, Via Maritano. In *Research & Technology, P.za Boldrini* (Vol. 26).
- Dos Santos, S. M., Silva, A. M., Jordão, E., & Fraga, M. A. (2005). Performance of RuSn catalysts supported on different oxides in the selective hydrogenation of dimethyl adipate. *Catalysis Today*, *107–108*, 250–257. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.076>
- Echeverri, D. A., Rios, L. A., & Marin, J. M. (2010). Hidrogenación de metil oleato con catalizadores de Ru-Sn/Al₂O₃: Método sol-gel vs. impregnación. *Informacion Tecnologica*, *21*(3), 77–86. <https://doi.org/10.1612/inf.tecnol.4278it.09>
- Etim, A. O., Jisieike, C. F., Ibrahim, T. H., & Betiku, E. (2022). Biodiesel and its properties. In *Production of Biodiesel from Non-Edible Sources* (pp. 39–79). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824295-7.00004-8>
- Fonseca Benítez, C. A., Mazzieri, V. A., Sánchez, M. A., Benitez, V. M., & Pieck, C. L. (2019). Selective hydrogenation of oleic acid to fatty alcohols on Rh-Sn-B/Al₂O₃ catalysts. Influence of Sn content. *Applied Catalysis A: General*, *584*. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117149>
- Fonseca Benítez, C. A., Mazzieri, V. A., Vera, C. R., Benitez, V. M., & Pieck, C. L. (2021). Selective hydrogenation of oleic acid to fatty alcohols over a Rh-Sn-B/Al₂O₃catalyst: Kinetics and optimal reaction conditions. *Reaction Chemistry and Engineering*, *6*(4), 726–746. <https://doi.org/10.1039/d0re00488j>
- Fontana, J., Vignado, C., Jordão, E., & Carvalho, W. A. (2010). Support effect over bimetallic ruthenium-promoter catalysts in hydrogenation reactions. *Chemical Engineering Journal*, *165*(1), 336–346. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.050>
- Francisco, M. S. P., & Mastelaro, V. R. (2002). Inhibition of the anatase-rutile phase transformation with addition of CeO₂ to CuO-TiO₂ system: Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and textural studies. *Chemistry of Materials*, *14*(6), 2514–2518. <https://doi.org/10.1021/cm011520b>
- Gallegos-Suarez, E., Guerrero-Ruiz, A., Rodriguez-Ramos, I., & Arcoya, A. (2015). Comparative study of the hydrogenolysis of glycerol over Ru-based catalysts supported on activated carbon, graphite, carbon nanotubes and KL-zeolite. *Chemical Engineering Journal*, *262*, 326–333. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.121>
- Glinskis, E. A., & Gutiérrez-Vélez, V. H. (2019). Quantifying and understanding land cover changes by large and small oil palm expansion regimes in the Peruvian Amazon. *Land Use Policy*, *80*, 95–106. <https://doi.org/10.1016/J.LANDUSEPOL.2018.09.032>
- Gonzalez-Diaz, A., Pataquiva-Mateus, A., & García-Núñez, J. A. (2021). Recovery of palm phytonutrients as a potential market for the by-products generated by palm oil mills and refineries—A review. In *Food Bioscience* (Vol. 41). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.100916>
- Gosselink, R. W., Hollak, S. A. W., Chang, S. W., Van Haveren, J., De Jong, K. P., Bitter, J. H., & Van Es, D. S. (2013). Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oils and related model compounds. In *ChemSusChem* (Vol. 6, Issue 9, pp. 1576–1594). <https://doi.org/10.1002/cssc.201300370>
- Guo, L., Zhou, J., Mao, J., Guo, X., & Zhang, S. (2009). Supported Cu catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols. *Applied Catalysis A: General*, *367*(1–2), 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.040>
- Hamzah, N., Nordin, N. M., Nadzri, A. H. A., Nik, Y. A., Kassim, M. B., & Yarmo, M. A. (2012). Enhanced activity of Ru/TiO₂ catalyst using bisupport, bentonite-TiO₂ for hydrogenolysis of glycerol in aqueous media. *Applied Catalysis A: General*, *419–420*, 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.020>
- Han, F., Guan, Q., & Li, W. (2015a). Deoxygenation of methyl palmitate over SiO₂-supported nickel phosphide catalysts: effects of pressure and kinetic investigation. *RSC Advances*, *5*(130), 107533–107539. <https://doi.org/10.1039/c5ra22973a>
- Han, F., Guan, Q., & Li, W. (2015b). Deoxygenation of methyl palmitate over SiO₂-supported nickel phosphide catalysts: effects of pressure and kinetic investigation. *RSC Advances*, *5*(130), 107533–107539. <https://doi.org/10.1039/c5ra22973a>
- He, L., Li, X., Lin, W., Li, W., Cheng, H., Yu, Y., Fujita, S. I., Arai, M., & Zhao, F. (2014). The selective hydrogenation of ethyl stearate to stearyl alcohol over Cu/Fe bimetallic catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *392*, 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.009>
- Holgado, M. J., Rives, V., & San Román, M. S. (2001). Characterization of Ni-Mg-Al mixed oxides and their catalytic activity in oxidative dehydrogenation of n-butane and propene. *Applied Catalysis A: General*, *214*(2), 219–228. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00496-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00496-3)

- Hongloi, N., Prapainainar, P., & Prapainainar, C. (2022). Review of green diesel production from fatty acid deoxygenation over Ni-based catalysts. *Molecular Catalysis*, 523. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111696>
- Hou, M., Jiang, H., Liu, Y., & Chen, R. (2017). Role of initial water content in glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol over Cu–ZnO catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 122(2), 1129–1143. <https://doi.org/10.1007/s11144-017-1267-y>
- Huang, C., Wen, J., Sun, Y., Zhang, M., Bao, Y., Zhang, Y., Liang, L., Fu, M., Wu, J., Ye, D., & Chen, L. (2019). CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO plate model catalyst: Effects of reducing gas induced Cu nanoparticle morphology. *Chemical Engineering Journal*, 374, 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.123>
- Huang, C., Zhang, H., Zhao, Y., Chen, S., & Liu, Z. (2012). Diatomite-supported Pd-M (M=Cu, Co, Ni) bimetal nanocatalysts for selective hydrogenation of long-chain aliphatic esters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 386(1), 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.032>
- Hurtado Cotillo Mario Martin. (2017). “CATALIZADORES BASADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE NÍQUEL (II) Y HIERRO (III) SOPORTADOS SOBRE TiO₂ Y γ -Al₂O₃ PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL ETANO A ETILENO.”
- Iida, H., Itoh, D., Minowa, S., Yanagisawa, A., & Igarashi, A. (2015). Hydrogenation of soybean oil over various platinum catalysts: Effects of support materials on trans fatty acid levels. *Catalysis Communications*, 62, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.12.025>
- Introduction: Infrared and Raman Spectroscopy*. (n.d.).
- Kikugawa, M., Yamazaki, K., & Shinjoh, H. (2017). Characterization and catalytic activity of CuO/TiO₂-ZrO₂ for low temperature CO oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 547, 199–204. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.005>
- Kim, Y. H., Park, E. D., Lee, H. C., & Lee, D. (2009). Selective CO removal in a H₂-rich stream over supported Ru catalysts for the polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). *Applied Catalysis A: General*, 366(2), 363–369. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.030>
- Kominami, H., Kato, J.-I., Murakami, S.-Y., Kohno, M., Kera, Y., Nishimoto, S.-I., Inoue, M., Inui, T., & Ohtani, B. (2000). *Thermal Treatment of Titanium Aikoxides in Organic Media: Novel Synthesis Methods for Titanium(IV) Oxide Photocatalyst of Ultra-high Activity*.
- Kong, X., Fang, Z., Bao, X., Wang, Z., Mao, S., & Wang, Y. (2018). Efficient hydrogenation of stearic acid over carbon coated Ni–Fe catalyst. *Journal of Catalysis*, 367, 139–149. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.08.022>
- Koshy, A. M., Sudha, A., Yadav, S. K., & Swaminathan, P. (2023). Effect of substrate temperature on the optical properties of DC magnetron sputtered copper oxide thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 650. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414452>
- Krishnan, K., & Hill, S. L. (1990). FT-IR Microsampling Techniques. In *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (pp. 103–165). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-254125-4.50008-2>
- Landmann, M., Köhler, T., Köppen, S., Rauls, E., Frauenheim, T., & Schmidt, W. G. (2012). Fingerprints of order and disorder in the electronic and optical properties of crystalline and amorphous TiO₂. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 86(6). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.064201>
- Li, X., Han, Y., Huang, Y., Lin, J., Pan, X., Zhao, Z., Zhou, Y., Wang, H., Yang, X., Wang, A., Li, L., Qiao, B., & Wang, X. (2021). Hydrogenated TiO₂ supported Ru for selective methanation of CO in practical conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 298. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120597>
- Liang, G., He, L., Cheng, H., Li, W., Li, X., Zhang, C., Yu, Y., & Zhao, F. (2014). The hydrogenation/dehydrogenation activity of supported Ni catalysts and their effect on hexitols selectivity in hydrolytic hydrogenation of cellulose. *Journal of Catalysis*, 309, 468–476. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.10.022>
- Long, F., Liu, W., Jiang, X., Zhai, Q., Cao, X., Jiang, J., & Xu, J. (2021). State-of-the-art technologies for biofuel production from triglycerides: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 148, 111269. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.111269>
- López-Martín, A., Caballero, A., & Colón, G. (2020). Structural and surface considerations on Mo/ZSM-5 systems for methane dehydroaromatization reaction. *Molecular Catalysis*, 486. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110787>
- Low, J., Cheng, B., & Yu, J. (2017). Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review. *Applied Surface Science*, 392, 658–686. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.093>
- M. Rojas et.al. (2020). *Preparación de catalizadores basados en Ru-Ni soportados en γ -Al₂O₃ para la hidrogenación de palmitato de metilo y conversión a*.

- Mel'gunov, M. S., & Ayupov, A. B. (2017). Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 243, 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.019>
- Mendes, M. J., Santos, O. A. A., Jordão, E., & Silva, A. M. (2001). Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 217(1–2), 253–262. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00613-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00613-5)
- Miao, C., Marin-Flores, O., Davidson, S. D., Li, T., Dong, T., Gao, D., Wang, Y., Garcia-Pérez, M., & Chen, S. (2016). Hydrothermal catalytic deoxygenation of palmitic acid over nickel catalyst. *Fuel*, 166, 302–308. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.120>
- Mishra, D. K., Lee, J. M., Chang, J. S., & Hwang, J. S. (2012). Liquid phase hydrogenation of d-glucose to d-sorbitol over the catalyst (Ru/NiO-TiO₂) of ruthenium on a NiO-modified TiO₂ support. *Catalysis Today*, 185(1), 104–108. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.11.020>
- Miyake, T., Makino, T., Taniguchi, S. ichi, Watanuki, H., Niki, T., Shimizu, S., Kojima, Y., & Sano, M. (2009a). Alcohol synthesis by hydrogenation of fatty acid methyl esters on supported Ru-Sn and Rh-Sn catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 364(1–2), 108–112. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.036>
- Miyake, T., Makino, T., Taniguchi, S. ichi, Watanuki, H., Niki, T., Shimizu, S., Kojima, Y., & Sano, M. (2009b). Alcohol synthesis by hydrogenation of fatty acid methyl esters on supported Ru-Sn and Rh-Sn catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 364(1–2), 108–112. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.036>
- Monthly Energy Review July 2023. (n.d.). *sec10_8*.
- Mutlu, V. N., & Yilmaz, S. (2016). Esterification of cetyl alcohol with palmitic acid over WO₃/Zr-SBA-15 and Zr-SBA-15 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 522, 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.010>
- Nguyen, T. T., Lam, M. K., Uemura, Y., Mansor, N., Lim, J. W., Show, P. L., Tan, I. S., & Lim, S. (2020). High biodiesel yield from wet microalgae paste via in-situ transesterification: Effect of reaction parameters towards the selectivity of fatty acid esters. *Fuel*, 272, 117718. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.117718>
- Ni, J., Leng, W., Mao, J., Wang, J., Lin, J., Jiang, D., & Li, X. (2019). Tuning electron density of metal nickel by support defects in Ni/ZrO₂ for selective hydrogenation of fatty acids to alkanes and alcohols. *Applied Catalysis B: Environmental*, 253, 170–178. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.043>
- Olowoyo, J. O., Kumar, M., Dash, T., Saran, S., Bhandari, S., & Kumar, U. (2018). Self-organized copper impregnation and doping in TiO₂ with enhanced photocatalytic conversion of H₂O and CO₂ to fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(42), 19468–19480. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.209>
- Osman, J. R., Crayston, J. A., Pratt, A., & Richens, D. T. (2008). RuO₂-TiO₂ mixed oxides prepared from the hydrolysis of the metal alkoxides. *Materials Chemistry and Physics*, 110(2–3), 256–262. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.02.003>
- Palcheva, R., Dimitrov, L., Tyuliev, G., Spojakina, A., & Jiratova, K. (2013). TiO₂ nanotubes supported NiW hydrodesulphurization catalysts: Characterization and activity. *Applied Surface Science*, 265, 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.001>
- Perez-Sena, W. Y., Wärnå, J., Eränen, K., Tolvanen, P., Estel, L., Leveneur, S., & Salmi, T. (2021). Use of semibatch reactor technology for the investigation of reaction mechanism and kinetics: Heterogeneously catalyzed epoxidation of fatty acid esters. *Chemical Engineering Science*, 230. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116206>
- Pires, M. H. M., Passos, F. B., & Xing, Y. (2023). Hydrogenolysis of glycerol over ZSM-5 supported ruthenium and copper catalysts: Structural study and effects in reaction. *Catalysis Today*, 419. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114161>
- Piskun, A. S., Ftouni, J., Tang, Z., Weckhuysen, B. M., Bruijninx, P. C. A., & Heeres, H. J. (2018). Hydrogenation of levulinic acid to Γ -valerolactone over anatase-supported Ru catalysts: Effect of catalyst synthesis protocols on activity. *Applied Catalysis A: General*, 549(March 2017), 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.032>
- Pramanik, M., Patra, A. K., & Bhaumik, A. (2013). Self-assembled titanium phosphonate nanomaterial having a mesoscopic void space and its optoelectronic application. *Dalton Transactions*, 42(14), 5140–5149. <https://doi.org/10.1039/c3dt32744b>
- Prasad Vishwakarma, D., Mohan, R., Goga, G., Kumar, S., Kumar, D., Kumar, K., Agrawal, S., & Viswanath Allamraju, K. (2023). Comparative studies of blended palm oil biodiesel at different proportion of biogas and their effects on performance and emission characteristics. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2023.05.019>

- Pritchard, J., Ciftci, A., Verhoeven, M. W. G. M. T., Hensen, E. J. M., & Pidko, E. A. (2017). Supported Pt-Re catalysts for the selective hydrogenation of methyl and ethyl esters to alcohols. *Catalysis Today*, 279, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.043>
- Rachmadona, N., Harada, Y., Amoah, J., Quayson, E., Aznury, M., Hama, S., Kondo, A., & Ogino, C. (2022). Integrated bioconversion process for biodiesel production utilizing waste from the palm oil industry. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107550>
- Riguetto, B. A., Rodrigues, C. E. C., Morales, M. A., Baggio-Saitovitch, E., Gengembre, L., Payen, E., Marques, C. M. P., & Bueno, J. M. C. (2007). Ru-Sn catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde: Effect of the Sn/(Ru + Sn) ratio. *Applied Catalysis A: General*, 318, 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.10.045>
- Rozmysłowicz, B., Kirilin, A., Aho, A., Manyar, H., Hardacre, C., Wärnå, J., Salmi, T., & Murzin, D. Y. (2015). Selective hydrogenation of fatty acids to alcohols over highly dispersed ReOx/TiO2 catalyst the paper is dedicated to the living memory of Dr. Haldor Topsøe. *Journal of Catalysis*, 328, 197–207. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.01.003>
- Salazar, J. B., Falcone, D. D., Pham, H. N., Datye, A. K., Passos, F. B., & Davis, R. J. (2014a). Selective production of 1,2-propanediol by hydrogenolysis of glycerol over bimetallic Ru-Cu nanoparticles supported on TiO2. *Applied Catalysis A: General*, 482, 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.06.002>
- Salazar, J. B., Falcone, D. D., Pham, H. N., Datye, A. K., Passos, F. B., & Davis, R. J. (2014b). Selective production of 1,2-propanediol by hydrogenolysis of glycerol over bimetallic Ru-Cu nanoparticles supported on TiO2. *Applied Catalysis A: General*, 482, 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.06.002>
- Santillan-Jimenez, E., & Crocker, M. (2012). Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives to hydrocarbon fuels via decarboxylation/decarbonylation. In *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (Vol. 87, Issue 8, pp. 1041–1050). <https://doi.org/10.1002/jctb.3775>
- Savarese, M., Castellini, G., Paleologo, M., & Graffigna, G. (2022). Determinants of palm oil consumption in food products: A systematic review. *Journal of Functional Foods*, 96, 105207. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2022.105207>
- Shapiro, E. S., Griinert, W., Joyner, R. W., & Baeva, G. N. (1994). Nature, distribution and reactivity of copper species in over-exchanged Cu-ZSM-5 catalysts: an XPS / XAES study. In *Catalysis Letters* (Vol. 24).
- Sierra-Cantor, J. F., & Guerrero-Fajardo, C. A. (2017). Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 72, pp. 774–790). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.077>
- Sinfelt, J. H., Lam, Y. L., Cusuxano, J. A., & Barnett, A. E. (1976). Nature of Ruthenium-Copper Catalysts. In *JOURNAL OF CATALYSIS* (Vol. 42).
- Smith, P. C., Ngohai, Y., Nguyen, Q. D., & O'Neill, B. K. (2009). Alkoxylation of biodiesel and its impact on low-temperature properties. *Fuel*, 88(4), 605–612. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.026>
- Tada, S., & Kikuchi, R. (2015). Mechanistic study and catalyst development for selective carbon monoxide methanation. In *Catalysis Science and Technology* (Vol. 5, Issue 6, pp. 3061–3070). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5cy00150a>
- Tahir, M., & Amin, N. S. (2015). Photocatalytic CO2 reduction with H2 as reductant over copper and indium co-doped TiO2 nanocatalysts in a monolith photoreactor. *Applied Catalysis A: General*, 493, 90–102. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.053>
- Thongkumkoon, S., Kiatkittipong, W., Hartley, U. W., Laosiripojana, N., & Daorattanachai, P. (2019). Catalytic activity of trimetallic sulfided Re-Ni-Mo/ γ -Al2O3 toward deoxygenation of palm feedstocks. *Renewable Energy*, 140, 111–123. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2019.03.039>
- Thunyaratchanon, C., Luengnaruemitchai, A., Chollacoop, N., Chen, S. Y., & Yoshimura, Y. (2018). Catalytic hydrogenation of soybean oil-derived fatty acid methyl esters over Pd supported on Zr-SBA-15 with various Zr loading levels for enhanced oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, 179, 422–435. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.07.014>
- Vázquez, E. S., Pliego, J. A., Pariente, J. P., Sánchez, M. S., Arteaga Licona, Á. R., Ruiz, M. G., & Solís-Casados, D. (2020). Obtaining of value added chemicals from catalytic dehydration of glycerol. *Catalysis Today*, 356, 349–358. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.056>
- Wang, L., Niu, X., & Chen, J. (2020a). SiO2 supported Ni-In intermetallic compounds: Efficient for selective hydrogenation of fatty acid methyl esters to fatty alcohols. *Applied Catalysis B: Environmental*, 278. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119293>

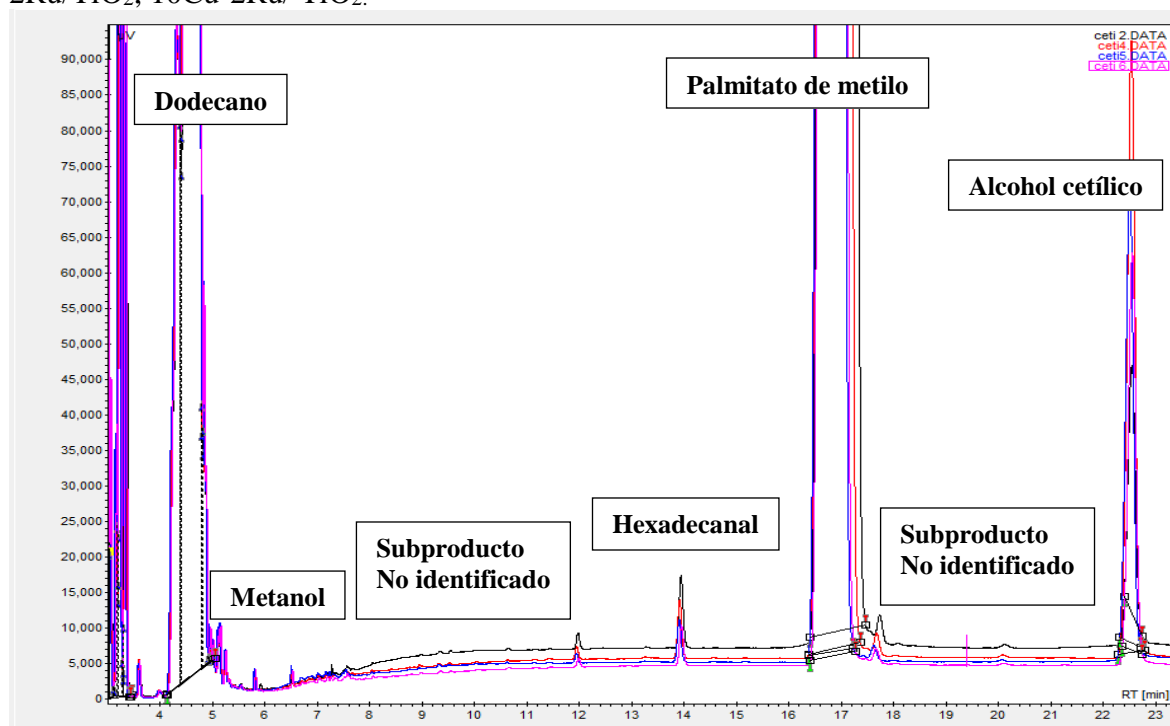
- Wang, L., Niu, X., & Chen, J. (2020b). SiO₂ supported Ni-In intermetallic compounds: Efficient for selective hydrogenation of fatty acid methyl esters to fatty alcohols. *Applied Catalysis B: Environmental*, 278, 119293. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119293>
- Westerterp, K. R., & Molga, E. J. (2006). Safety and runaway prevention in batch and semibatch reactors - A review. In *Chemical Engineering Research and Design* (Vol. 84, Issue 7 A, pp. 543–552). Institution of Chemical Engineers. <https://doi.org/10.1205/cherd.05221>
- Xavier, A. M., Davis Jacob, I., Surender, S., Saravana kumaar, M. S. S., & Elangovan, P. (2022). Structural, optical and electronic properties of copper doped TiO₂: Combined experimental and DFT study. *Inorganic Chemistry Communications*, 146. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110168>
- Xin, Z., Wei, G., Zhang, L., Gao, L., Li, Z., & Zhao, W. (2021). Partial hydrogenation of fatty acid methyl esters under mild conditions using sodium borohydride as hydrogen donor. *Fuel*, 299. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120877>
- Xu, G., Zhang, Y., Fu, Y., & Guo, Q. (2017). Efficient Hydrogenation of Various Renewable Oils over Ru-HAP Catalyst in Water. *ACS Catalysis*, 7(2), 1158–1169. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03186>
- Yu, X., Kim, B., & Kim, Y. K. (2013). Highly enhanced photoactivity of anatase TiO₂ nanocrystals by controlled hydrogenation-induced surface defects. *ACS Catalysis*, 3(11), 2479–2486. <https://doi.org/10.1021/cs4005776>
- Zahan, K., & Kano, M. (2018). Biodiesel Production from Palm Oil, Its By-Products, and Mill Effluent: A Review. *Energies*, 11(8), 2132. <https://doi.org/10.3390/en11082132>
- Zhang, X., Chen, S., Wang, F., Deng, L., Ren, J., Jiao, Z., & Zhou, G. (2019). Effect of surface composition and structure of the mesoporous Ni/KIT-6 catalyst on catalytic hydrodeoxygenation performance. *Catalysts*, 9(11). <https://doi.org/10.3390/catal9110889>
- Zhong, H., Jiang, C., Zhong, X., Wang, J., Jin, B., Yao, G., Luo, L., & Jin, F. (2019). Non-precious metal catalyst, highly efficient deoxygenation of fatty acids to alkanes with in situ hydrogen from water. *Journal of Cleaner Production*, 209, 1228–1234. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.10.318>
- Zhou, G., Dong, Y., & He, D. (2018). Bimetallic Ru–M/TiO₂ (M = Fe, Ni, Cu, Co) nanocomposite catalysts fabricated by galvanic replacement: Structural elucidation and catalytic behavior in benzene selective hydrogenation. *Applied Surface Science*, 456, 1004–1013. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.206>
- Zhou, L., Lin, W., Liu, K., Wang, Z., Liu, Q., Cheng, H., Zhang, C., Arai, M., & Zhao, F. (2020). Hydrodeoxygenation of ethyl stearate over Re-promoted Ru/TiO₂ catalysts: Rate enhancement and selectivity control by the addition of Re. *Catalysis Science and Technology*, 10(1), 222–230. <https://doi.org/10.1039/c9cy01909j>
- Zhou, Y., Huang, Y., Fang, Y., & Tan, T. (2016). Selective conversion of castor oil derived ricinoleic acid methyl ester into jet fuel. *Green Chemistry*, 18(19), 5180–5189. <https://doi.org/10.1039/c6gc00942e>
- Zhou, Y., Liu, X., Yu, P., & Hu, C. (2020). Temperature-tuned selectivity to alkanes or alcohol from ethyl palmitate deoxygenation over zirconia-supported cobalt catalyst. *Fuel*, 278. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118295>
- Zhou, Y., Remón, J., Jiang, Z., Matharu, A. S., & Hu, C. (2023). Tuning the selectivity of natural oils and fatty acids/esters deoxygenation to biofuels and fatty alcohols: A review. In *Green Energy and Environment* (Vol. 8, Issue 3, pp. 722–743). KeAi Publishing Communications Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.03.001>

ANEXO 1

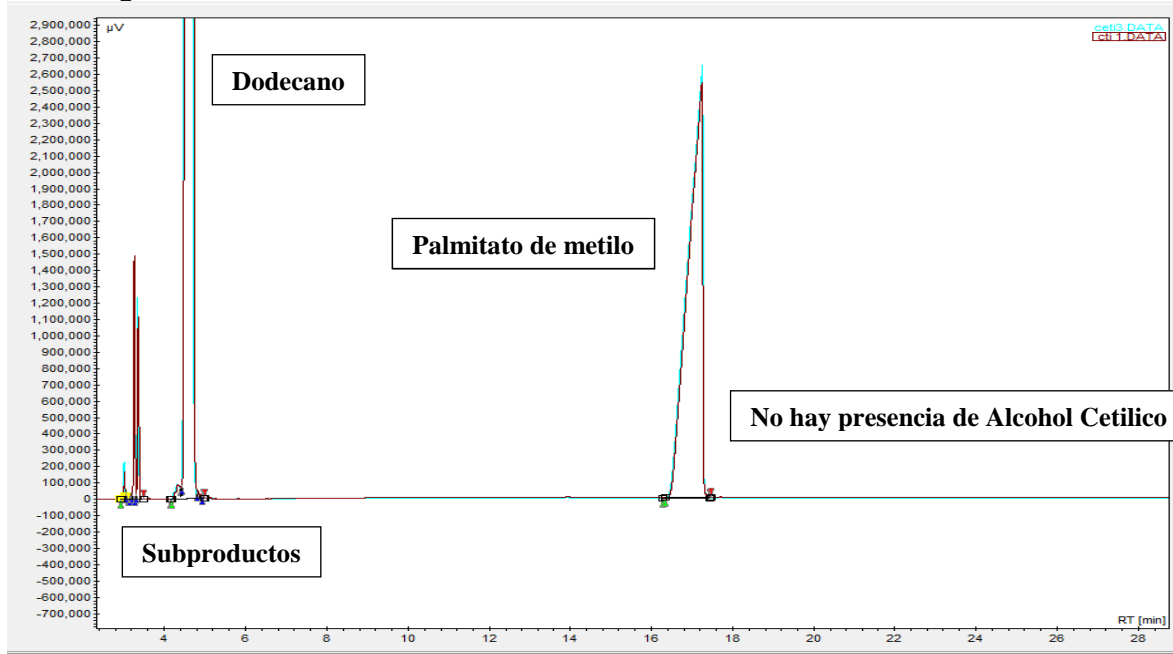
Resultados cromatográficos de las reacciones de catalizadores XRu-YSu/TiO₂.

#Muestra	Catalizador	Selectividad AC	Conversión
Ceti 1	TiO ₂	ND	4,1
Ceti 2	2Ru/TiO ₂	4,9	10,4
Ceti 7	2Cu-2Ru/TiO ₂	12,1	14,3
Ceti 4	5Cu-2Ru/TiO ₂	17,3	20,4
Ceti 5	7Cu-2Ru/TiO ₂	12,3	44,6
Ceti 6	10Cu-2Ru/ TiO ₂	7,8	46,2
Ceti 3	2Cu/TiO ₂	ND	6,2

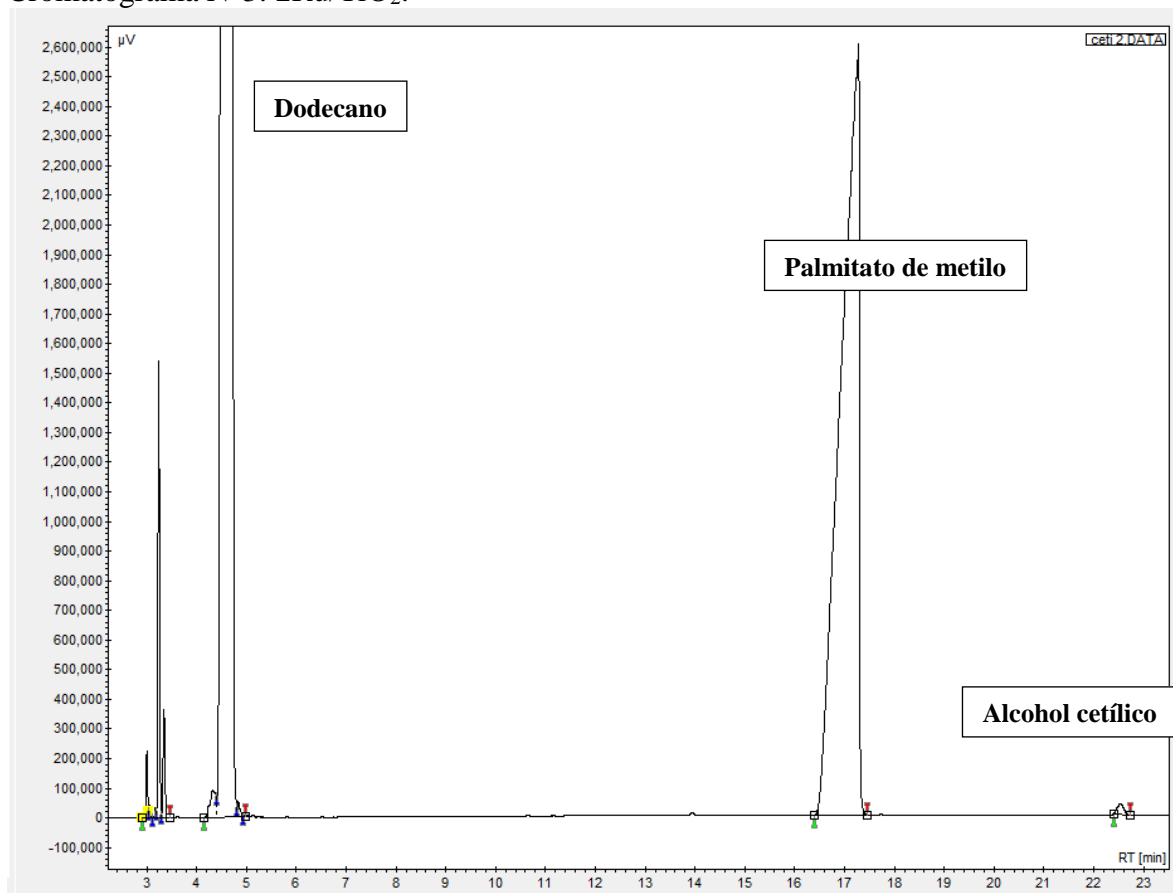
Cromatograma N°1: catalizadores 2Ru/TiO₂, 2Cu-2Ru/TiO₂, 5Cu-2Ru/TiO₂, 7Cu-2Ru/TiO₂, 10Cu-2Ru/ TiO₂.



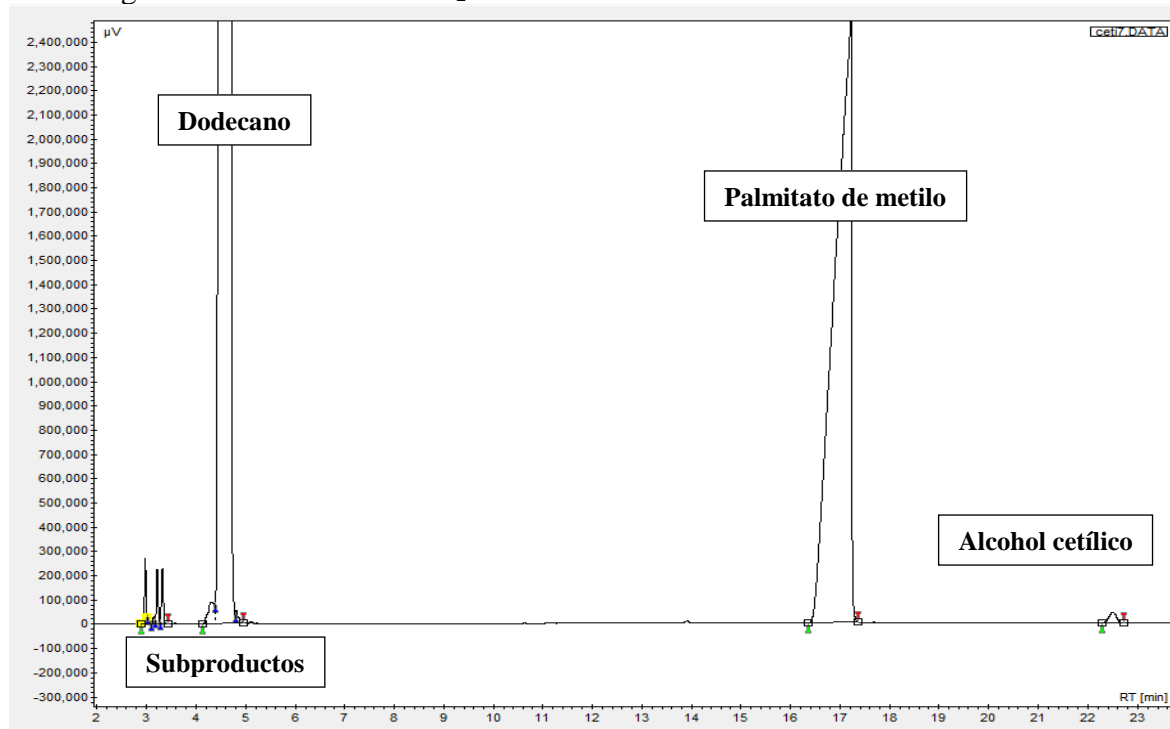
Cromatograma N°2: TiO₂, 2Cu/TiO₂.



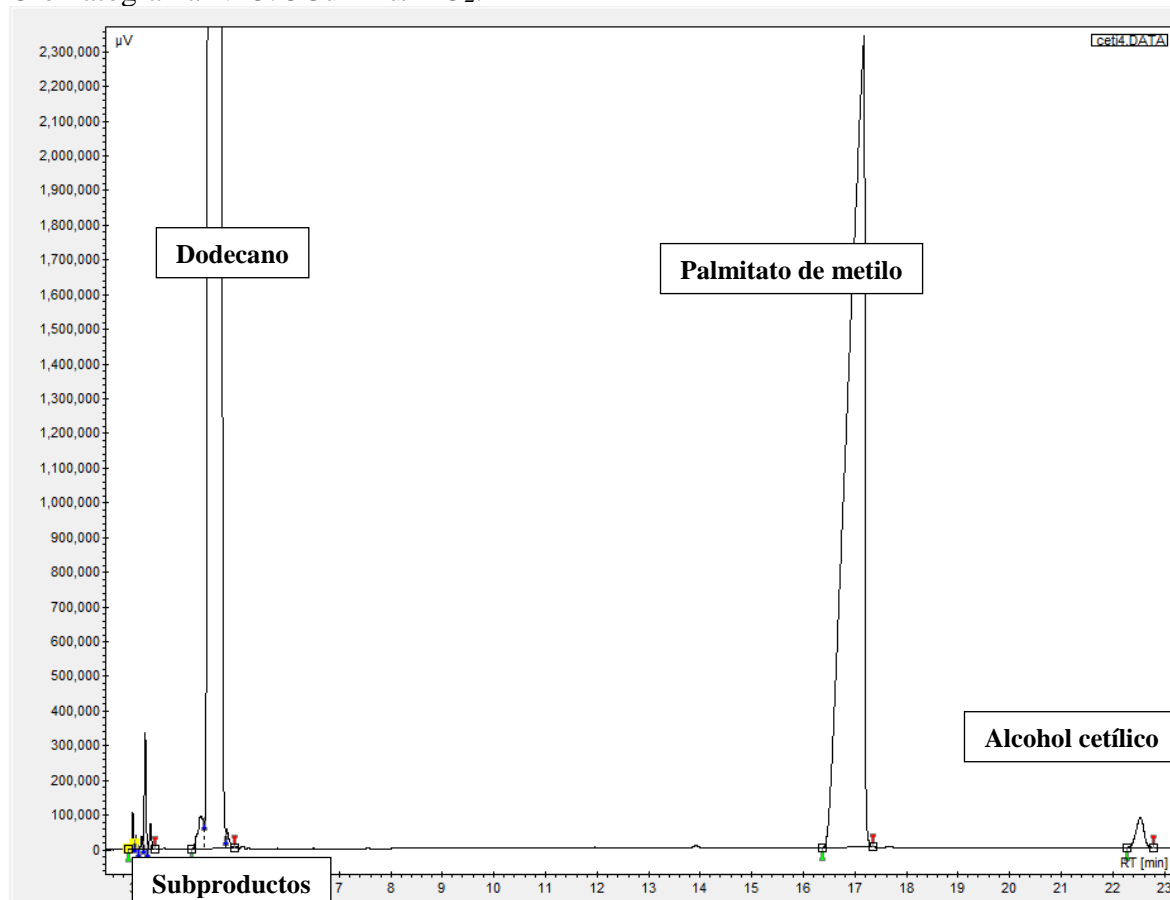
Cromatograma N°3: 2Ru/TiO₂.



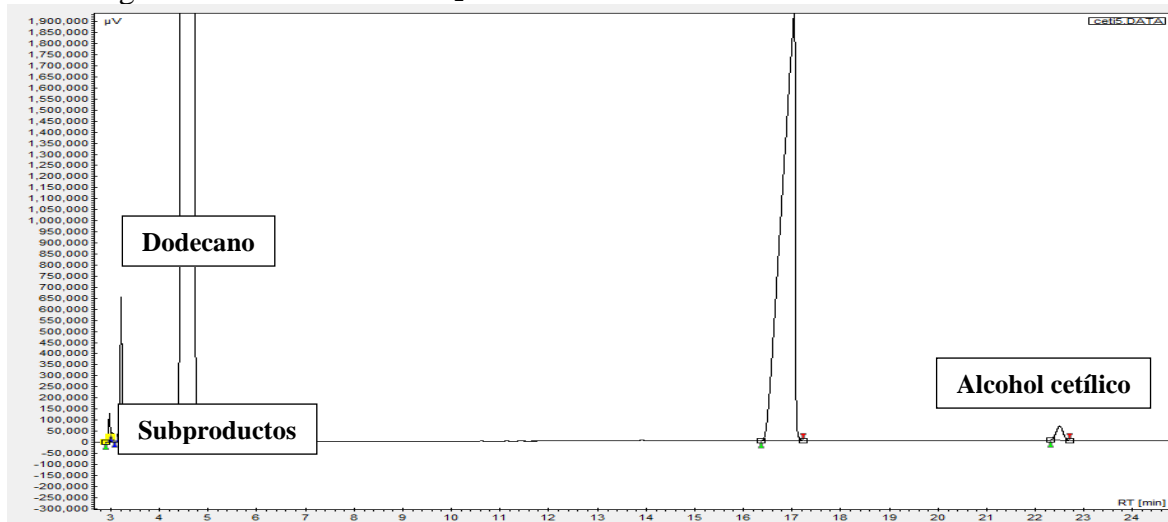
Cromatograma N°4: 2Cu-2Ru/TiO₂



Cromatograma N° 5: 5Cu-2Ru/TiO₂.



Cromatograma N°6: 7Cu-2Ru/TiO₂.



Cromatograma N° 7: 10Cu-2Ru/TiO₂.

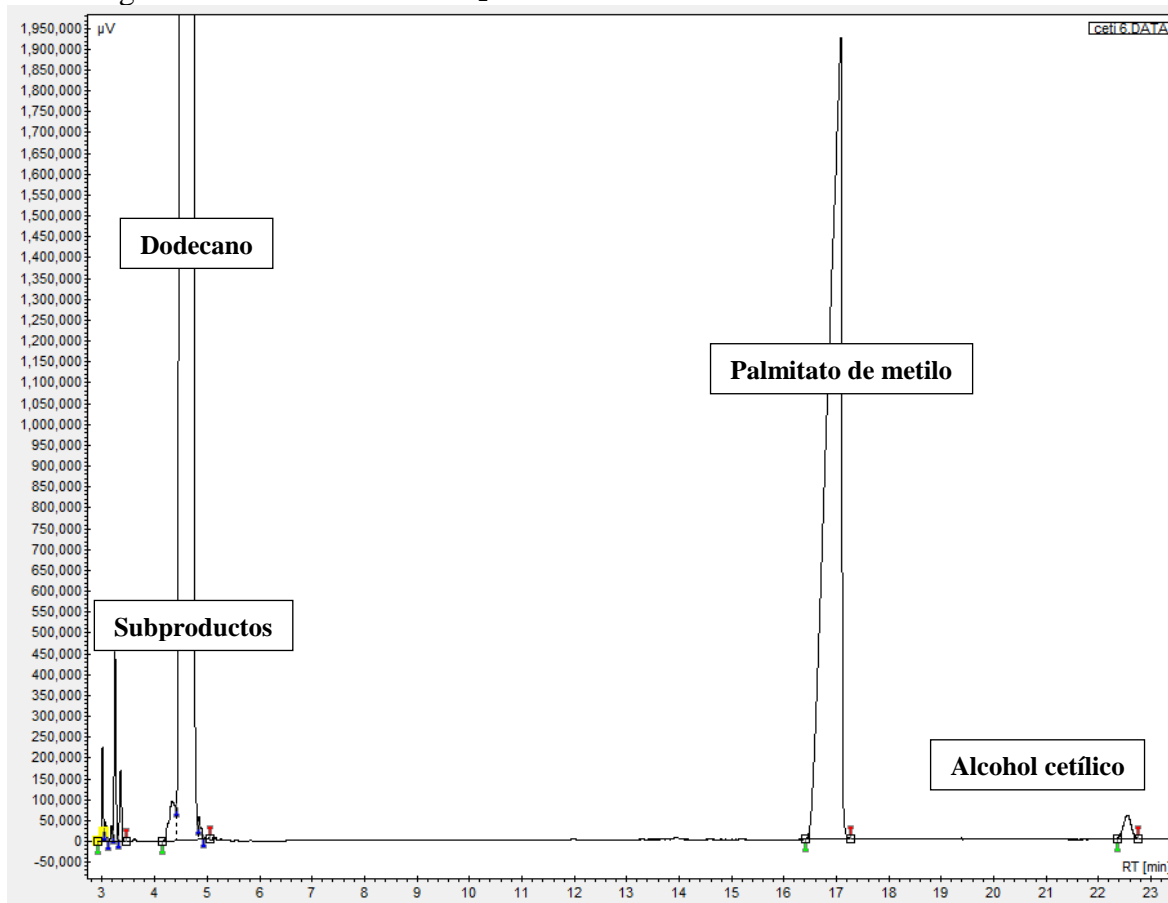
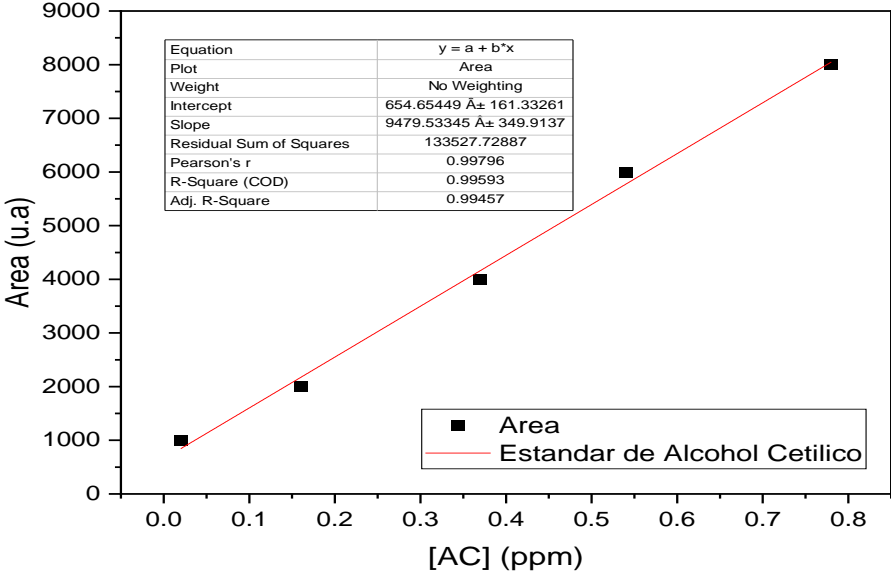


Gráfico de la curva de calibración por patrones externos del estándar de alcohol cetílico



ANEXO 2

Componentes del reactor:

- 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)

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.
105.
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 P_0 . 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. Programación del controlador de temperatura Autonics modelo TCN4S
 - a. 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").
 - b. Ubicar el cable de alimentación (cable con enchufe color amarillo) a una fuente de 220 V.
 - c. Activar el suministro eléctrico al tablero colocando las dos llaves termomagnéticas en posición "ON"), luego cerrar el tablero.
 - d. Encender el tablero ubicando la perrilla color negro en la ubicación 1 de encendido.
 - e. Programar el controlador de temperatura a la temperatura (OC) que se desea mantener el reactor, para ello se marca las flechas de lado 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.

- f. 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 de este, 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.
- g. 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.

