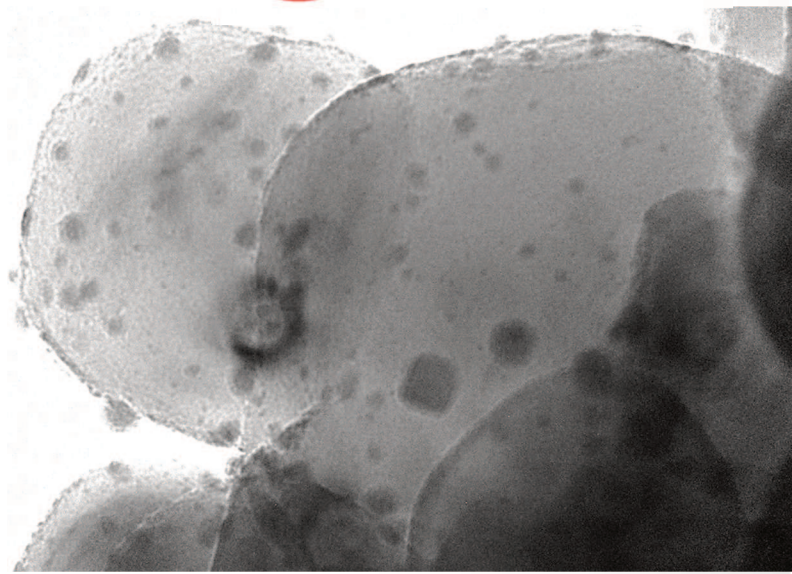


**HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE
ÁCIDOS Y ÉSTERES PARA OBTENER
ALCOHOLES GRASOS INSATURADOS
CON CATALIZADORES DE METAL
NOBLE SOPORTADO**



**UNL. FACULTAD DE
INGENIERÍA QUÍMICA**





TESIS

**“HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ÁCIDOS Y ÉSTERES
PARA OBTENER ALCOHOLES GRASOS INSATURADOS
CON CATALIZADORES DE METAL NOBLE SOPORTADO”**

Realizada por el Licenciado en Química

CRISTHIAN ANDRÉS FONSECA BENÍTEZ

Para la obtención del Grado Académico de:

DOCTOR EN QUÍMICA

Dirección: MAZZIERI, VANINA ALEJANDRA

Co-Dirección: BENITEZ, VIVIANA MÓNICA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS Y PETROQUÍMICA

ING. JOSÉ MIGUEL PARERA - INCAPE

2022



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

TESIS

*Presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral,
para la obtención del Grado Académico de:*

DOCTOR EN QUÍMICA

En el campo de: CATÁLISIS

Título de Tesis:

“HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ÁCIDOS Y ÉSTERES PARA OBTENER ALCOHOLES GRASOS INSATURADOS CON CATALIZADORES DE METAL NOBLE SOPORTADO”

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica Ing. José Miguel Parera
(INCAPE-UNL-CONICET)

***Autor:* Lic. FONSECA BENÍTEZ, Cristhian Andrés**

Dirección: Dra. MAZZIERI, VANINA ALEJANDRA

Co-Dirección: Dra. BENÍTEZ, VIVIANA MÓNICA

Jurado Titular:

- ◆ Dra. Norma Amadeo
- ◆ Dra. Mónica Casella
- ◆ Dr. Alberto Marchi

Jurado Suplente:

- ◆ Dra. Albana Marchesini
- ◆ Dr. Gabriel Ferrero

2022

Dedicada con amor a Esperanza, Fabiola, Daniela e Isabella

Resumen

La presente tesis se centra en el estudio de catalizadores Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃, y Rh-Sn-B/TiO₂, utilizados en la reacción de hidrogenación selectiva de ácido oleico y oleato de metilo para la obtención de alcohol oleico.

Los catalizadores fueron preparados por impregnación vía húmeda con cantidades necesarias de soluciones de los distintos precursores metálicos sobre los soportes previamente calcinados. Posteriormente fueron reducidos con una solución equivalente de borohidruro de sodio, lavados y reducidos en corriente de H₂ a 300°C por 2 horas, obteniéndose el catalizador fresco. Estos catalizadores fueron caracterizados a través de distintas técnicas:

- ✓ Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)
- ✓ Reducción a Temperatura Programada (TPR)
- ✓ Desorción a Temperatura Programada de Piridina (TPD-Py)
- ✓ Difracción de Rayos X (DRX)
- ✓ Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)
- ✓ Quimisorción de Monóxido de Carbono (QCO)
- ✓ Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)
- ✓ Absorción infrarroja con transformada de Fourier de CO (FTIR-CO)
- ✓ Deshidrogenación de Ciclohexano (DCH)
- ✓ Hidrogenólisis de Ciclopentano (HCP)

Inicialmente, se evaluó una serie de catalizadores 1%Rh-X%Sn-B/ γ -Al₂O₃ (X=0-5%) en la reacción de hidrogenación selectiva de ácido oleico bajo unas condiciones de presión y temperatura anteriormente determinadas con catalizadores Ru-Sn-B/ γ -Al₂O₃ (P: 62 atm, T: 270°C), con el objetivo de determinar el mejor desempeño catalítico de alguno de los catalizadores dentro de la serie, para realizar con éste algunos estudios de comportamiento. Al final

de esta etapa, se encontró que el catalizador con una relación Sn/Rh=4 fue el que presentó el mejor rendimiento a alcohol oleico dentro de la serie.

Posteriormente, dicho catalizador (1%Rh-4%Sn-B/ γ -Al₂O₃) fue utilizado en la misma reacción variando las condiciones de operación para determinar el punto de máximo rendimiento a alcohol oleico, encontrándose que las variaciones en la presión y la temperatura de reacción no influyen significativamente en el rendimiento máximo a este alcohol insaturado (>82%), sino que solamente se ve afectado el tiempo al cual se alcanza dicho máximo. En este sentido, el criterio de selección para el punto de rendimiento óptimo fue aquél cuya presión y temperatura fuera lo menor posible, con proyección a su utilización a escala industrial, con costes realmente disminuidos.

Adicionalmente, el catalizador 1%Rh-4%Sn-B/ γ -Al₂O₃ fue preparado de diferentes maneras para evaluar el efecto que tiene el método de preparación en el desempeño catalítico; por ende, el método fue variado suprimiendo o agregando unas etapas al método original. Por una parte, se eliminó el paso de reducción química con borohidruro de sodio; por otra parte, tanto al catalizador preparado convencionalmente como al modificado sin boro, se les realizó un proceso de calcinación para observar su efecto. Por tanto, junto con el catalizador normalmente preparado 1%Rh-4%Sn-B/ γ -Al₂O₃, se obtienen adicionalmente tres catalizadores diferentes:

- ✓ 1%Rh-4%Sn/ γ -Al₂O₃
- ✓ 1%Rh-4%Sn-B/ γ -Al₂O₃ calcinado
- ✓ 1%Rh-4%Sn/ γ -Al₂O₃ calcinado

Por otra parte, las modificaciones debidas al soporte también fueron analizadas al preparar catalizadores soportados en TiO₂ (anatasa), cuyos resultados son igualmente buenos a los obtenidos con los catalizadores soportados en Al₂O₃.

Finalmente, con el objetivo de aplicar los resultados del presente estudio a un proceso industrial, se determinaron también las condiciones óptimas de reacción del catalizador 1%Rh-4%Sn-B/ γ -Al₂O₃ en oleato de metilo. Bajo estas condiciones se proyecta llevar a cabo experiencias con una matriz real (biodiesel de soja) usando este catalizador 1%Rh-4%Sn-B/ γ -Al₂O₃.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades	1
1.2. Oleoquímicos	1
1.2.1. <i>Parámetros de calidad en la industria oleoquímica</i>	4
1.2.2. <i>Ácidos Grasos</i>	4
1.2.3. <i>Ésteres de Ácidos Grasos</i>	7
1.2.4. <i>Alcoholes Grasos</i>	8
1.2.4.1. <i>Alcoholes Grasos Insaturados</i>	11
1.3. Procesos industriales para la producción de alcoholes grasos	13
1.3.1. <i>Procesos industriales en reactores tipo slurry (suspensión)</i>	14
1.3.2. <i>Procesos industriales con reactores de lecho fijo</i>	15
1.3.3. <i>Otros procesos industriales</i>	16
1.4. Catalizadores	17
1.4.1. <i>Actividad</i>	19
1.4.2. <i>Selectividad</i>	19
1.4.3. <i>Estabilidad</i>	20
1.4.4. <i>Morfología</i>	20
1.4.5. <i>Regenerabilidad</i>	20
1.4.6. <i>Costo</i>	21
1.5. Hidrogenación del Grupo Carbonilo	21
1.6. Hidrogenación del ácido oleico	26
1.6.1. <i>Catalizadores usados para la hidrogenación de ácido oleico</i>	27
1.7. Hidrogenación de oleato de metilo	28
1.7.1. <i>Catalizadores usados para la hidrogenación de oleato de metilo</i>	29
1.8. Soportes	31
1.8.1. <i>Alúmina</i>	35
1.8.2. <i>Titania</i>	38
1.9. Bibliografía	40

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

2.1. Objetivo General	52
2.2. Objetivos Específicos	52

CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL

3.1. Fundamentos en la preparación de catalizadores	54
3.2. Introducción del precursor metálico	56
3.2.1. Catalizadores monometálicos	56
3.2.2. Catalizadores bi y multimetálicos	57
3.2.2.1. Método de la recarga	57
3.2.2.2. Método de la reducción catalítica	58
3.2.2.3. Métodos de impregnación de complejos órgano-bimetálicos	58
3.2.2.4. Método de co-impregnación	59
3.2.2.5. Método de impregnaciones sucesivas	59
3.3. Secado	59
3.4. Calcinación	60
3.5. Activación del catalizador	60
3.6. Precursores metálicos	61
3.6.1. Precursor de Rodio	61
3.6.2. Precursor de Estaño	62
3.7. Preparación de los catalizadores para la hidrogenación de ácido oleico y oleato de metilo	62
3.7.1. Co-Impregnación por vía húmeda	63
3.7.2. Reducción Química (borohidruro de sodio)	63
3.8. Catalizadores estudiados para la hidrogenación selectiva de ácido oleico y oleato de metilo	64
3.9. Caracterización de los catalizadores	65
3.9.1. Superficie específica y distribución de tamaño de poro	65
3.9.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	65
3.9.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	67

3.9.4. Quimisorción de gases	68
3.9.5. Desorción a Temperatura Programada (TPD-Py)	69
3.9.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	71
3.9.7. Difracción de rayos X (DRX)	71
3.9.8. Deshidrogenación de Ciclohexano (DCH)	72
3.9.9. Hidrogenólisis de Ciclopentano	73
3.9.10. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	73
3.9.11. Hidrogenación selectiva de ácido oleico y oleato de metilo	74
3.10. Bibliografía	76

CAPÍTULO IV

CATALIZADORES Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE Sn. CARACTERIZACIÓN

4.1. Objetivo	81
4.2. Preparación y Evaluación de los catalizadores	81
4.3. Caracterización de los catalizadores	82
4.4. Resultados y discusión	82
4.4.1. Composición química de los catalizadores	82
4.4.2. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	83
4.4.3. Deshidrogenación de Ciclohexano (DCH) e Hidrogenólisis de Ciclopentano (HCP)	85
4.4.4. Determinación de la dispersión de la fase metálica por Quimisorción de Monóxido de Carbono (QCO)	87
4.4.5. Determinación del estado de oxidación de la fase metálica por XPS	88
4.4.6. Desorción a Temperatura Programada de Piridina (TPD-Py)	95
4.4.7. Análisis de la fase metálica por FTIR-CO	97
4.4.8. Análisis del tamaño de partícula por TEM	101
4.5. Conclusiones	104
4.6. Bibliografía	105

CAPÍTULO V
CATALIZADORES Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃
INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE Sn. HIDROGENACIÓN

5.1. Objetivo	110
5.2. Evaluación de la actividad y selectividad en hidrogenación selectiva de ácido oleico	110
5.2.1. Conversión de ácido oleico	111
5.2.2. Rendimiento a los productos de reacción	112
5.3. Conclusiones	123
5.4. Bibliografía	125

CAPÍTULO VI
CATALIZADORES Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃
INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

6.1. Objetivo	127
6.2. Preparación y evaluación del catalizador	127
6.3. Hidrogenación selectiva de ácido oleico	127
6.4. Influencia de la presión de H₂ y temperatura de reacción	128
6.4.1. Conversión de ácido oleico	128
6.4.2. Rendimiento a los productos de reacción	129
6.4.3. Variación de la relación Reactivo/Masa de Catalizador	132
6.4.3.1. Conversión de ácido oleico	133
6.4.3.2. Rendimiento a los productos de reacción	133
6.5. Determinación de parámetros cinéticos (Modelado)	135
6.5.1. Submodelos cinéticos	142
6.5.1.1. Adsorción de H ₂	142
6.5.1.2. Inserción de hidrógeno sobre la reacción superficial	143
6.5.1.3. Número de sitios para la adsorción de la molécula grasa	144
6.5.1.4. Acoplamiento en el término de adsorción	145
6.5.1.5. Reactividad del grupo	146

6.5.1.6. Reducción de modelos	147
6.6. Análisis Cinético	148
6.7. Parámetros de regresión termoquímica	153
6.8. Conclusiones	155
6.9. Bibliografía	157

CAPÍTULO VII

CATALIZADORES Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃

VARIACIÓN DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN

7.1. Objetivo	160
7.2. Caracterización de los catalizadores	160
7.3. Influencia del método de preparación de los catalizadores	161
7.3.1. Método 1: Con reducción química (Método Convencional)	161
7.3.2. Método 2: Sin reducción química	162
7.3.3. Método 3: Con reducción química, con calcinación	163
7.3.4. Método 4: Sin reducción química, con calcinación	164
7.4. Determinación del contenido metálico por ICP	164
7.5. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	165
7.6. Deshidrogenación de Ciclohexano	166
7.7. Desorción a Temperatura Programada de Piridina (TPD-Py)	167
7.8. Quimisorción de CO	168
7.9. Espectroscopia Foelectrónica de Rayos X (XPS)	169
7.10. Hidrogenación de ácido oleico	174
7.10.1. Conversión de ácido oleico	174
7.10.2. Rendimiento a los productos de reacción	175
7.11. Conclusiones	179
7.12. Bibliografía	180

CAPÍTULO VIII
CATALIZADORES Rh-Sn-B/TiO₂
INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE Sn Y DEL SOPORTE.
CARACTERIZACIÓN

8.1. Objetivo	184
8.2. Preparación y evaluación de los catalizadores	184
8.3. Caracterización de los catalizadores	184
8.4. Resultados y discusión	185
8.4.1. Difracción de Rayos X (DRX)	185
8.4.2. Composición química de los catalizadores (ICP)	187
8.4.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	188
8.4.4. Deshidrogenación de Ciclohexano (DCH)	190
8.4.5. Quimisorción de Monóxido de Carbono (QCO)	192
8.4.6. Determinación del estado de oxidación de la fase metálica por XPS	193
8.4.7. Desorción a Temperatura Programada de Piridina (TPD-Py)	199
8.4.8. Análisis del tamaño de partícula por TEM	200
8.5. Conclusiones	204
8.6. Bibliografía	205

CAPÍTULO IX
CATALIZADORES Rh-Sn-B/TiO₂
INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE Sn Y DEL SOPORTE.
HIDROGENACIÓN

9.1. Hidrogenación selectiva de ácido oleico	211
9.1.1. Conversión de Ácido Oleico	211
9.1.2. Rendimiento a los productos de reacción	212
9.2. Efecto del soporte	217
9.2.1. Conversión de ácido oleico y rendimiento a los productos de reacción	217
9.3. Conclusiones	220
9.4. Bibliografía	221

CAPÍTULO X

CATALIZADORES Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃

HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE OLEATO DE METILO Y BIODIESEL

10.1. Objetivo	224
10.2. Condiciones de reacción de hidrogenación de oleato de metilo	224
10.3. Mecanismo de reacción de hidrogenación de oleato de metilo	225
10.4. Hidrogenación selectiva de oleato de metilo	226
10.4.1. Conversión de oleato de metilo	226
10.4.2. Rendimiento a los productos de reacción	226
10.5. Hidrogenación de Biodiesel de soja	231
10.5.1. Conversión de Biodiesel	234
10.5.2. Rendimiento a los productos de reacción	235
10.6. Conclusiones	237
10.7. Bibliografía	238
CONCLUSIONES FINALES Y PROSPECTIVA	239



**HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ÁCIDOS Y ÉSTERES PARA OBTENER ALCOHOLES
GRASOS INSATURADOS CON CATALIZADORES DE METAL NOBLE SOPORTADO**

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN



1. Introducción

1.1. Generalidades

La catálisis heterogénea ha cobrado importancia en los últimos años debido a que es una manera rápida, efectiva y más limpia de llevar a cabo diferentes reacciones químicas. Se utiliza a escala industrial en numerosos procesos de diversos sectores, industria farmacéutica, cosmética, alimenticia y combustibles.

En la presente tesis, se analiza la síntesis y la caracterización de catalizadores para la obtención de alcoholes grasos a partir de ácidos grasos insaturados o de sus correspondientes metil-ésteres, cuya fase activa está conformada por rodio, un metal del grupo VIII (metales nobles), combinado con Sn como promotor, y soportados sobre un material inerte.

1.2. Oleoquímicos

Debido a los precios fluctuantes del petróleo, a su carácter de materia prima no renovable recurso no renovable, y a la creciente demanda de productos industriales dada la situación de contingencia ocasionada por el COVID-19 se han buscado alternativas químicas para la obtención de compuestos de interés comercial. La Organización de las Naciones Unidas [1] promueve el uso sustentable de la biomasa, con el fin de utilizar materias primas naturales como precursores de combustibles alternativos a los derivados del petróleo, buscando además aumentar la cooperación internacional con el fin de facilitar el acceso a la investigación y las tecnologías energéticas no contaminantes, incluidas las fuentes de energía renovables, hacia un enfoque sustentable y de innovación para la conservación del ambiente, poniendo como plazo máximo el año 2030.

Los productos oleoquímicos son aquellos derivados de las grasas vegetales y animales. A diferencia de los compuestos petroquímicos, que presentan numerosos interrogantes en cuanto a su disponibilidad, los productos de la industria oleoquímica son renovables, existiendo en cantidades suficientes [2] y presentando numerosos usos en diferentes sectores industriales (biocarburantes, biodisolventes, biolubricantes). Los compuestos oleoquímicos están ampliamente distribuidos en la naturaleza dentro del grupo de los lípidos, destacando los ácidos grasos (ácidos carboxílicos de cadena larga) que conforman los aceites y grasas (ésteres de ácidos grasos con glicerol), ceras (ésteres de ácidos grasos con alcoholes grasos), esteroides y otros compuestos menores [3]. Dentro de estos productos oleoquímicos de mayor interés se encuentran los ácidos grasos (aprox. 52%), sus respectivos metil ésteres (aprox. 11%), aminas (aprox. 9%), alcoholes (aprox. 25%) [4] y la glicerina [5] (Figura 1.1).

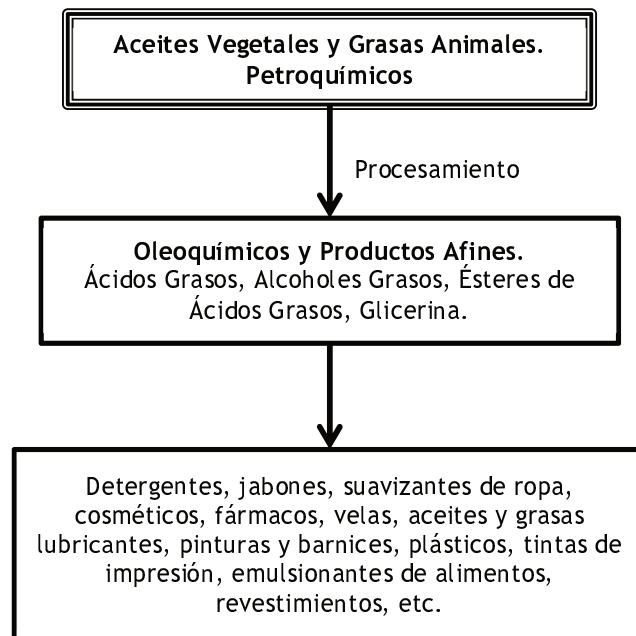


Figura 1.1: Productos industriales obtenidos a partir de Oleoquímicos.

La Figura 1.2 muestra los principales exportadores e importadores de oleaginosas. En la campaña 2017-2018, cerca de 195 millones de toneladas de oleaginosas fueron producidas en el mundo, de las cuales el 60% fue destinado a la alimentación animal, el 31% a la alimentación humana, el 5% para la producción de

biodiesel y 4% restante para otros usos, entre los que se cuentan la obtención de oleoquímicos [6].

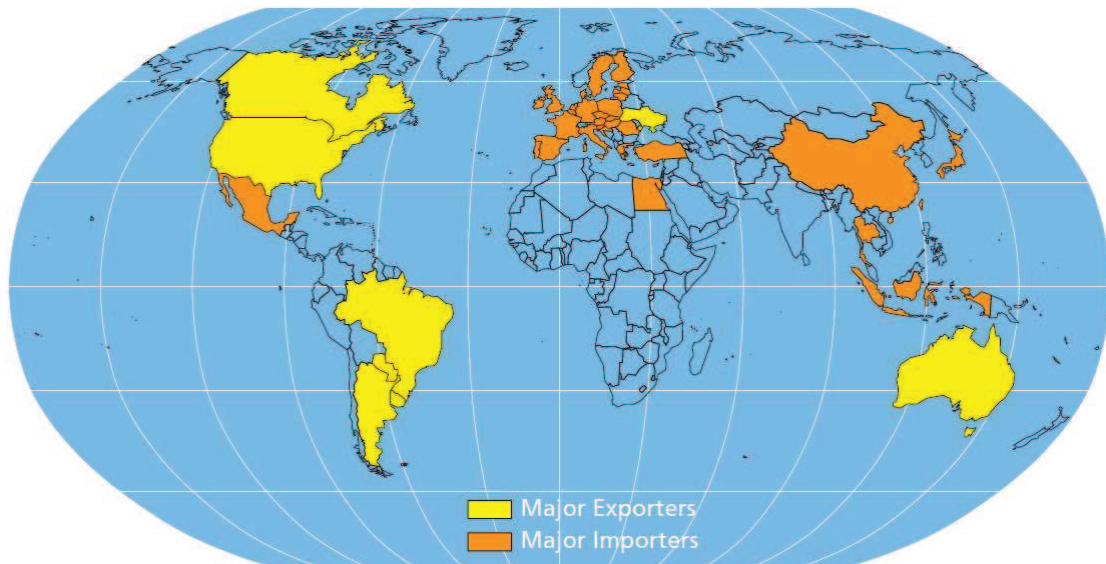


Figura 1.2: Principales exportadores e importadores globales de Oleaginosas (FAO) [6].

Actualmente, se considera que un 7% de los productos químicos sintéticos proviene de fuentes biológicas no fósiles; en este sentido, los aceites vegetales también tienen un especial interés en su uso como combustibles. El mercado global de sustancias oleoquímicas fue estimado en 19.46 billones de dólares en el 2020 y se estima que alcance los 36.2 billones de dólares para 2027 [7].

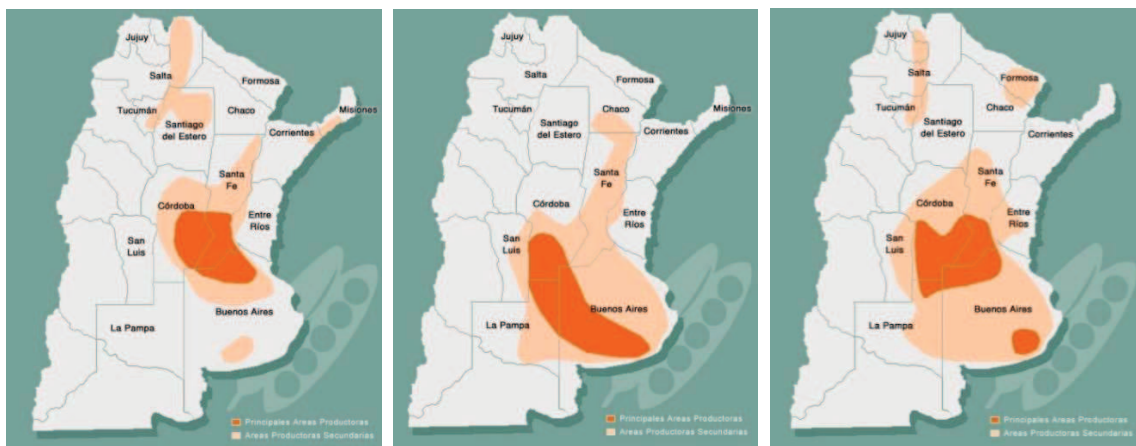


Figura 1.3: Zonas de Producción de semillas oleaginosas en Argentina. Izquierda: Soja. Centro: Girasol. Derecha: Maíz. Tono: Oscuro: Zona Primaria; Claro: Zona Secundaria [8].

Argentina se consolida tercera en el mundo en producción de cultivos de semillas oleaginosas en la campaña de 2021/22. En la campaña 2020/21, fue tercera en exportación de *commodities* agrícolas al embarcar un total de 100.5 MT [9, 10], no obstante, debido a las variaciones climáticas de los últimos años que ocasionaron una cruenta sequía en el río Paraná, la producción total de los cultivos podría verse seriamente amenazada. La **Figura 1.3** muestra la distribución geográfica de las zonas de producción, de las principales semillas oleaginosas (soja, girasol y maíz). La región del Litoral argentino, en especial la provincia de Santa Fe, exhibe un gran potencial para la producción de biocombustibles y de productos de mayor valor agregado, como es el caso de los alcoholes grasos.

1.2.1. Parámetros de calidad en la industria oleoquímica

La industria petroquímica aporta muchas bases para la determinación de las propiedades y características de los productos oleoquímicos. Como complemento de los parámetros comunes se pueden mencionar el *punto de niebla*, el *índice de yodo*, el *número de hidroxilo*, el *número de saponificación* y el *número de acidez*. El primero se refiere a la temperatura en la que el oleoquímico comienza a tener un aspecto turbio cuando es mantenido en un baño controlado de salmuera congelada y luego en hielo seco. El índice de yodo se usa como indicador de las insaturaciones en las cadenas hidrocarbonadas. El número o valor hidroxilo está definido como la cantidad de KOH (en mg) que es necesaria para neutralizar el ácido acético remanente de la reacción de acetilación de un gramo de una sustancia química que tiene grupos hidroxilos libres. Análogamente, el número de saponificación se refiere a la cantidad de KOH (en mg) necesaria para saponificar un gramo de grasa bajo condiciones establecidas; y el número de acidez analiza la cantidad de KOH necesaria para neutralizar 100 g de aceite [3].

1.2.2. Ácidos Grasos

El término “ácido graso” se aplicaba originalmente a los ácidos carboxílicos separados de las grasas animales, vegetales o ceras. Hoy en día se aplica a todos

los ácidos carboxílicos alifáticos de cadena saturada o insaturada con longitudes en el rango C₆-C₂₄ [3] o incluso desde C₄ [11].

Tabla 1.1: Ácidos grasos componentes de los principales aceites y grasas.

Ácido Graso	No. C	No. C=C	Algodón	Maní	Coco	Lino	Semilla de Palma	Oliva	Colza	Palma
Capróico	C ₆	0	-	-	0-1	-	<i>tr</i>	-	-	-
Caprílico	C ₈	0	-	-	5-10	-	3-6	-	-	-
Cáprico	C ₁₀	0	-	-	5-10	-	3-5	-	-	-
Láurico	C ₁₂	0	-	-	45-53	-	40-52	-	-	-
Mirístico	C ₁₄	0	0-2	0-1	15-21	<i>tr</i>	14-18	0-1	-	-
Palmitico	C ₁₆	0	17-29	6-16	-	5-8	6-10	7-16	1-5	0-2
Esteárico	C ₁₈	0	1-4	1-7	-	2-4	1-4	1-3	1-3	38-48
Araquídico	C ₂₀	0	0-1	1-3	-	<i>tr</i>	-	0-1	0-1	3-6
Behénico	C ₂₂	0	<i>tr</i>	2-5	-	-	-	-	0-1	0-1
Palmitoleico	C ₁₆	1	0-2	0-1	-	-	-	-	-	-
Oleico	C ₁₈	1	13-44	36-72	6-8	15-25	9-16	65-85	50-66	38-44
Gadoleico	C ₂₀	1	<i>tr</i>	0-2	-	-	-	-	1-3	-
Erúcico	C ₂₂	1	-	-	-	-	-	-	0-5	-
Linoleico	C ₁₈	2	33-58	13-45	1-3	12-16	1-3	4-15	15-30	9-12
Linolénico	C ₁₈	3	-	0-1	-	50-60	-	0-1	6-13	-

Tabla 1.1: Ácidos Grasos componentes de los principales aceites y grasas (Continuación).

Ácido Graso	No. C	No. C=C	Ricino	Colza (Rico C22)	Soya	Girasol (Rico C18:2)	Girasol (Rico C18:1)	Sardina	Sebo bovino
Capróico	C ₆	0	-	-	-	-	-	-	-
Caprílico	C ₈	0	-	-	-	-	-	-	-
Cáprico	C ₁₀	0	-	-	-	-	-	-	-
Láurico	C ₁₂	0	-	-	-	-	-	-	-
Mirístico	C ₁₄	0	-	0-1	<i>tr</i>	<i>tr</i>	-	4-6	1-6
Palmitico	C ₁₆	0	2-3	2-5	7-12	3-10	3-5	9-11	20-37
Esteárico	C ₁₈	0	2-3	0-3	2-3	1-10	3-5	1-3	15-30
Araquídico	C ₂₀	0	-	0-2	0-3	0-1	-	-	<i>tr</i>
Behénico	C ₂₂	0	-	0-1	<i>tr</i>	0-1	1-2	10-15	1-9
Palmitoleico	C ₁₆	1	-	<i>tr</i>	<i>tr</i>	0-1	0-1	15-25	20-50
Oleico	C ₁₈	1	4-9	11-24	20-30	18-28	82-86	-	-
Gadoleico	C ₂₀	1	-	5-12	0-1	<i>tr</i>	<i>tr</i>	-	-
Erúcico	C ₂₂	1	-	40-55	-	<i>tr</i>	-	-	-
Ricinoleico	C ₁₈	1	80-87	-	-	-	-	-	-
Linoleico	C ₁₈	2	2-7	11-29	45-58	60-68	4-7	3-8	0-5
Linolénico	C ₁₈	3	-	6-13	4-10	0-1	0-1	1-3	0-3

Estos compuestos naturalmente se encuentran como mezcla primaria de glicéridos, predominantemente de número par de átomos de carbono, que a temperatura ambiente pueden estar en estado líquido (aceites) o sólido (grasas) [12]. Estos compuestos pueden presentar dobles enlaces C=C, siendo de especial interés en esta tesis, las moléculas de ácidos grasos con insaturaciones. El ácido oleico es un ácido graso con una insaturación, pero también hay ácidos grasos poli-insaturados como el ácido linolénico que contiene tres dobles enlaces en los carbonos 9, 12 y 15. La **Tabla 1.1** presenta los ácidos grasos componentes de los principales aceites y grasas de origen vegetal y animal. Los ácidos grasos libres se obtienen químicamente a partir de ésteres de acil glicerol (triglicéridos) por medio de una hidrólisis básica. Como producto de esta reacción (**Figura 1.4**) también se obtiene el glicerol [13]. A través de esta reacción se producen los jabones.

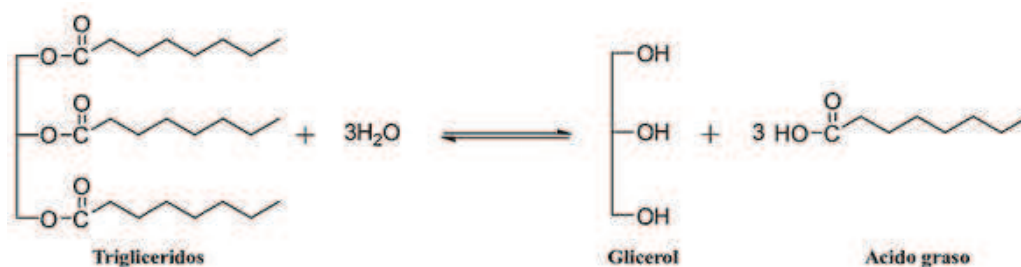


Figura 1.4: Obtención de ácidos grasos libres por hidrólisis de triglicéridos.

Tabla 1.2: Principales usos de los ácidos grasos en 2018.

Usos	Mundo (%)
Suplementos dietarios	23
Fórmulas infantiles	15
Farmacéuticos	12
Alimentos y bebidas	22
Nutrición animal	12
Cosméticos	6
Otros	10
TOTAL	100

Adicionalmente, los ácidos grasos también se utilizan como intermediarios químicos en la manufactura de surfactantes, emulsificantes, detergentes, resinas alquílicas, plastificantes, estabilizantes, pinturas y barnices, dispersantes, adhesivos, cosméticos, farmacéuticos y combustibles, entre otros [6, 7, 14-16]. Las mayores empresas manufactureras tales como Lanxess, Arkema, BASF DSM, Solvay y DuPont han orientado su industria en productos químicos base para la manufactura de polímeros [17].

El ácido oleico (*cis*-octa-9-decenoico) es el más abundante de los ácidos grasos insaturados en la naturaleza, se utiliza como referencia para reportar la acidez de los aceites y grasas cuando no se especifica la composición del material (el número de acidez se refiere a los miligramos de KOH necesarios para neutralizar un gramo de sustancia [18]); sus fuentes principales son los aceites de girasol y de lino [12], oliva, colza y canola [19]. Su estructura se muestra en la **Figura 1.5**:

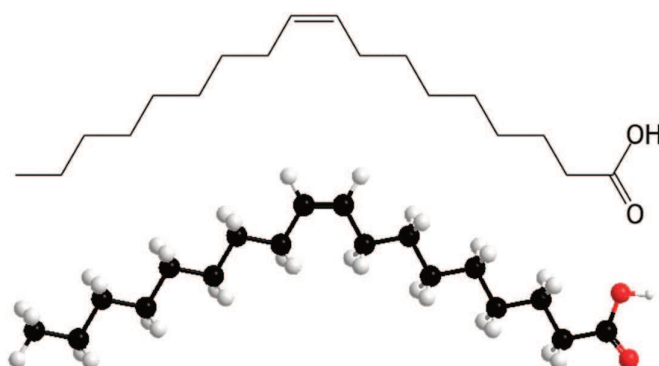


Figura 1.5: Estructura del ácido (*cis*) oleico.

1.2.3. Ésteres de Ácidos Grasos

Los ácidos grasos, al ser ácidos carboxílicos, son susceptibles de presentar reacciones de condensación, en las cuales el grupo carboxilo de la molécula reacciona con un grupo alquilo de otra molécula (por ejemplo, un grupo alcóxido) dando como resultado un éster.



Figura 1.6: Reacción de Esterificación de Fisher.

La reacción de esterificación más común es la denominada esterificación de Fischer (**Figura 1.6**) donde los ácidos grasos reaccionan con un alcohol en medio ácido de manera reversible [13]. Las reacciones homogéneas de esterificación catalizadas en medio ácido presentan el inconveniente de generar desechos ácidos (HCl, H₂SO₄, etc.) con el consiguiente problema ambiental. Debido a esto, se hace énfasis en reacciones catalíticas con materiales ácidos que reducen la producción de tales desechos [20]. Por el contrario, las reacciones de esterificación en medio básico no generan los desechos peligrosos, y pueden ser más fácilmente neutralizables. Paralelamente, los ácidos y ésteres grasos están siendo utilizados en la producción de biodiesel (mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos) con el fin de ayudar a la disminución de las emisiones de gases de invernadero. El biodiesel es un combustible seguro, renovable, no tóxico y biodegradable, contiene menos azufre y un punto de inflamación mayor a 130° C [21].

1.2.4. Alcoholes Grasos

Los alcoholes grasos son alcoholes alifáticos con cadenas entre C₆ y C₂₂, son predominantemente lineales y monohidroxilados y pueden ser saturados o tener uno o más dobles enlaces C=C, e incluso dependiendo de la materia prima utilizada y el proceso de manufactura, los alcoholes grasos pueden ser primarios o secundarios, lineales o ramificados, naturales o sintéticos [18].

Una manera eficiente pero demasiado costosa, para la producción de los alcoholes grasos es a partir de los ésteres grasos por medio de una reacción de reducción con sodio metálico y un alcohol como reductor [22], reacción descubierta por Bouveault y Blanc en 1903 y optimizada por Hausley y Peddicord. En Estados Unidos, *Procter & Gamble* fue la primera empresa en producir alcoholes

grasos comercialmente a partir de reducción con sodio en 1942. Este proceso mantiene las insaturaciones originales produciendo alcoholes insaturados. Los puntos de ebullición de estas sustancias son más altos que sus correspondientes hidrocarburos debido a las interacciones entre los grupos hidroxilo a través de los puentes de hidrógeno [23]. La **Tabla 1.3** muestra las propiedades físicas y químicas de algunos alcoholes grasos comunes.

Tabla 1.3: Propiedades físicas y químicas de alcoholes grasos.

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

*Entre paréntesis figuran los valores de las presiones (mm Hg) a las cuales se determinó el punto de ebullición. El índice de yodo equivale a los gramos de yodo absorbidos por 100 gramos de grasa o aceite. Constituye una medida del grado de insaturación.

La importancia económica de alcoholes grasos se refleja en el creciente impacto en el mercado al mover 5.2 billones de dólares en 2020, en medio de la pandemia de COVID-19, y se espera que alcance los 7.3 billones de dólares, con una proyección de crecimiento anual de 5%, para 2027 [24]. La **Tabla 1.4** muestra la capacidad de producción clasificada por el volumen, la ubicación y las materias primas.

Tabla 1.4: Capacidades de producción de alcoholes grasos en el mundo

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

En el proceso de conversión de las materias primas en productos con alto valor comercial hace necesaria la utilización de catalizadores que promuevan las reacciones químicas. Todos los procesos de obtención de alcoholes grasos están basados en fuentes oleaginosas renovables, como por ejemplo aceites de coco, semilla de palma, colza y soja. Cuando se quieren extraer los ácidos grasos desde los triglicéridos, se emplea una transesterificación con metanol (recuperada durante el proceso), y luego se hidrogenan usando catalizadores heterogéneos produciendo alcoholes grasos [23].

Los alcoholes grasos tienen una gran importancia industrial debido a la gran cantidad de reacciones en las que el grupo hidroxilo puede participar; siendo su principal uso como intermediario en varios procesos [25]. En particular, los alcoholes grasos son utilizados en emulsiones cosméticas (cremas, lociones, etc.) para proporcionar consistencia, y en emulsiones industriales como co-surfactantes o solubilizantes. Por otra parte, el carácter medianamente polar de las moléculas de estos alcoholes y sus derivados permite su uso como lubricantes en el procesamiento de polímeros o como materia prima para ceras y cremas en aplicaciones técnicas (ésteres de ceras). Del mismo modo, en el sector cosmético se usan ésteres líquidos de alcoholes grasos, en cuyo caso se prefieren los basados en alcoholes (y/o ésteres) no saturados. Dada la situación sanitaria actual afrontada por el mundo por la pandemia de COVID-19, el uso de alternativas sustentables y biodegradables soportan el crecimiento del mercado de estos productos [24].

La industria química aprovecha el carácter anfifílico de los alcoholes grasos en la formación de emulsiones y microemulsiones, por ejemplo, para conferirle consistencia a algunos cosméticos y como plastificantes y antiespumantes, en la industria textil y del cuero [18,26,27]. El alcohol oleico es ampliamente usado en la generación de surfactantes no iónicos con excelentes propiedades emolientes y humectantes, también es buen inhibidor de la corrosión lo que es un factor importante en sus aplicaciones metalúrgicas [28]. Debido a nuevas aplicaciones su uso sigue en aumento. En Europa Occidental, por ejemplo, se utiliza el 5% como alcohol graso puro y el 95% se utiliza en su forma derivada [29].

En la **Figura 1.7** se muestra el consumo mundial de algunos surfactantes por regiones [30], dentro de los cuales se cuentan los alquil-sulfatos (AS), los alquilfenol etoxilatos (APE), los sulfatos de alquil-éter (AES), los etoxilatos de alcohol (AE) y los alquilbencen sulfonatos (LAS).

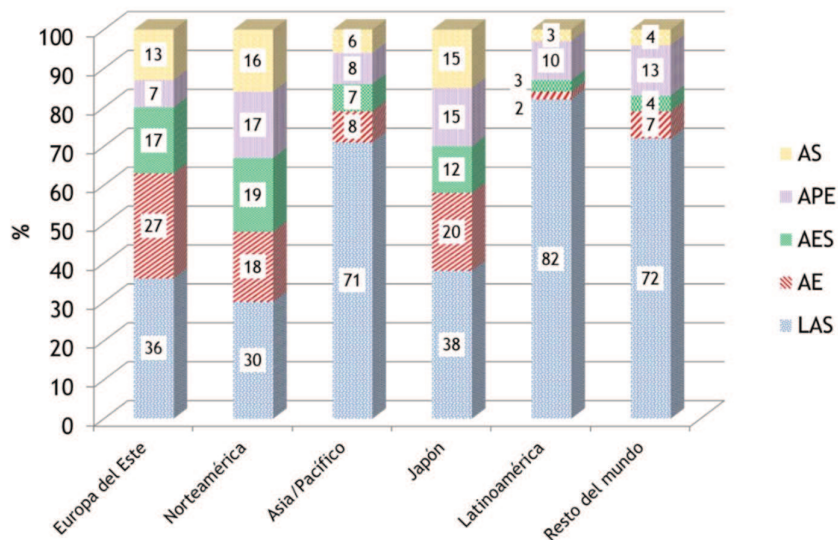


Figura 1.7: Consumo de principales surfactantes en el mundo.

Dentro de las reacciones de los alcoholes grasos se presenta una variedad de posibilidades, con altos valores agregados y aplicaciones. La etoxilación con óxido de etileno produce éteres poliglicólicos, que tienen gran importancia en la industria de los detergentes (**Figura 1.8**):

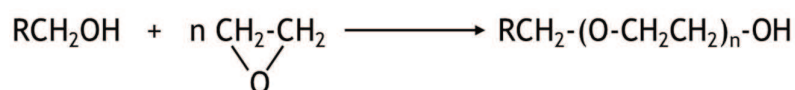


Figura 1.8: Reacción de etoxilación de alcoholes.

1.2.4.1. Alcoholes grasos insaturados

Los alcoholes grasos insaturados son de especial interés gracias a su gran versatilidad que proviene de la existencia conjunta de grupos hidroxilo y enlaces olefínicos en la misma molécula. La existencia de uno o más dobles

enlaces C=C, conlleva a que estos compuestos tengan menores puntos de fusión que los correspondientes alcoholes saturados. Entre los alcoholes grasos insaturados más importantes están el 10-Undecen-1-ol, el (Z)-9-Octadecen-1-ol (alcohol oleílico u oleico), el (E)-9-Octadecen-1-ol (alcohol elaídico), el (Z,Z)-9,12-Octadecadien-1-ol (alcohol linoleílico), el (Z,Z,Z)-9,12,15-Octadecatrien-1-ol (alcohol linolenílico), el (Z)-13-Docosen-1-ol (alcohol erucílico) y el (E)-13-Docosen-1-ol (alcohol brassidílico). El principal alcohol insaturado es el alcohol oleico, el cual es usado como aditivo en aceites de petróleo y lubricantes. Las propiedades físicas y químicas del compuesto puro se muestran en la **Tabla 1.5**:

Tabla 1.5: Propiedades físicas y químicas de alcohol oleico. [18]

Propiedad	Valor
Peso molecular	268.27
Índice de yodo	88-95
Número hidroxilo	209
Punto de ebullición (° C)	330-360
Punto de fusión (° C)	13-19

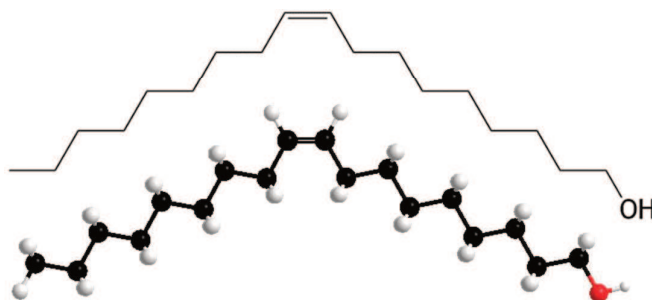


Figura 1.9: Estructura del alcohol (*cis*) oleico.

En Estados Unidos, los alcoholes grasos insaturados son llamados alcoholes oleicos si contienen al menos 55% de alcohol oleico y tiene un índice de yodo de 65 o más. Se clasifican como alcoholes oleicos grado refinado, puro o industrial. Se caracterizan por número de grupos hidroxilo, valor de yodo, valor de acidez, valor de saponificación, punto de niebla, color y olor. El índice de hidroxilo, yodo y punto de niebla son los principales factores usados para juzgar la calidad del alcohol oleico. Las distintas clases de alcohol se muestran en la **Tabla 1.6**. El alcohol refinado es el que posee mayor índice de yodo y el menor

punto de niebla. Los alcoholes saturados que se encuentran usualmente con el alcohol oleico son estearílico y cetílico. El punto de niebla también se incrementa si el contenido de éster es superior del 1-2% o si están presentes hidrocarburos C₁₆-C₁₈ en cantidades mayores a 1-2%.

Tabla 1.6: Clases comerciales de alcohol oleico.

Tipo	Valor Hidroxilo	Valor de Yodo	Punto de niebla AOCS* (°C)
Refinado	205-215	85-95	<10
Técnico	205-220	80-90	<15
Industrial	205-225	65-75	<28

*En los EEUU los estándares de calidad son definidos por la *American Oil Chemists' Society*. (AOCS).

1.3. Procesos industriales de producción de alcoholes grasos

Los ácidos grasos y sus ésteres son convertidos a alcoholes grasos mediante hidrogenación catalítica a alta presión. Los métodos de hidrogenación se dividen en procesos de suspensión (*slurry*) o lecho fijo [24]. La primera planta de hidrogenación para obtener estos alcoholes data de 1950. Previamente eran producidos por hidrólisis de aceite de ballena o por reducción con sodio de ésteres de cera por el método de Bouveault-Blanc. Actualmente se dispone de un amplio rango de materias primas naturales para su producción. Su selección depende fundamentalmente del grado de insaturación del producto final deseado.

La conversión de ácidos grasos a alcoholes grasos por hidrogenación catalítica sin pre-esterificación requiere materiales resistentes a la corrosión construidos de aceros especiales. Por este motivo, la mayoría de las plantas productoras de alcoholes grasos utiliza oleato de metilo como materia prima que no es corrosivo. En consecuencia, pueden usar equipos de acero al carbono que son menos costosos. La industria actualmente se concentra en la hidrogenación de metil ésteres (FAME, por sus siglas en inglés) o de ésteres de alcohol graso y ácido graso (ésteres de cera, FAWE) [31]. La hidrogenación de metil ésteres de ácidos grasos para la producción de alcoholes grasos es un proceso de tecnología conocida que ha permanecido prácticamente inalterada en las últimas décadas [23].

Desde el punto de vista industrial es importante lograr alta actividad y selectividad a menores presiones y/o menores relaciones H_2 /aceite. Dado que una desventaja importante de los procesos actuales es la del costo elevado de compresión del hidrógeno (Lurgi, Henkel). En el proceso Davy el problema que subsiste es el gran reciclo y las altas relaciones de H_2 /aceite necesarias. Debido a que el uso de ésteres necesita de pasos adicionales de esterificación y separación, se ha propuesto la obtención de los alcoholes grasos a partir de la hidrogenación de ácidos grasos. Esto ha impulsado un gran interés en el desarrollo de catalizadores alternativos que sean más activos para la hidrogenación de ácidos grasos insaturados, con énfasis en la preservación del doble enlace carbono-carbono del ácido original para producir así alcoholes grasos insaturados.

1.3.1. Procesos industriales en reactores tipo *slurry* (suspensión)

La **Figura 1.10** muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso de hidrogenación en reactores *slurry*.

El metil éster seco, el hidrógeno y la suspensión de catalizador son alimentados a una serie de cuatro reactores operados entre 250-300 atm y 250-300°C. El catalizador fresco es suspendido en la corriente de reciclo con el catalizador usado en un tanque de mezcla. Luego se introduce por la parte inferior del primer reactor manteniendo una proporción del 3% con la alimentación de éster. El hidrógeno precalentado se alimenta por la parte inferior del primer reactor con una relación de 30/1 moles de H_2 /éster. A la salida del último reactor, los productos son enviados a un separador de fases: la primera fase (vapor) contiene metanol, hidrógeno y algo de alcohol graso, que es separada en una corriente superior. La parte inferior contiene el éster no reaccionado, el catalizador usado y el alcohol crudo [32]. Al reciclar esta corriente, se debe agregar catalizador fresco para mantener la actividad. El proceso se encuentra gobernado por la temperatura de reacción, el tiempo de residencia, la proporción del catalizador y el uso de catalizador fresco.

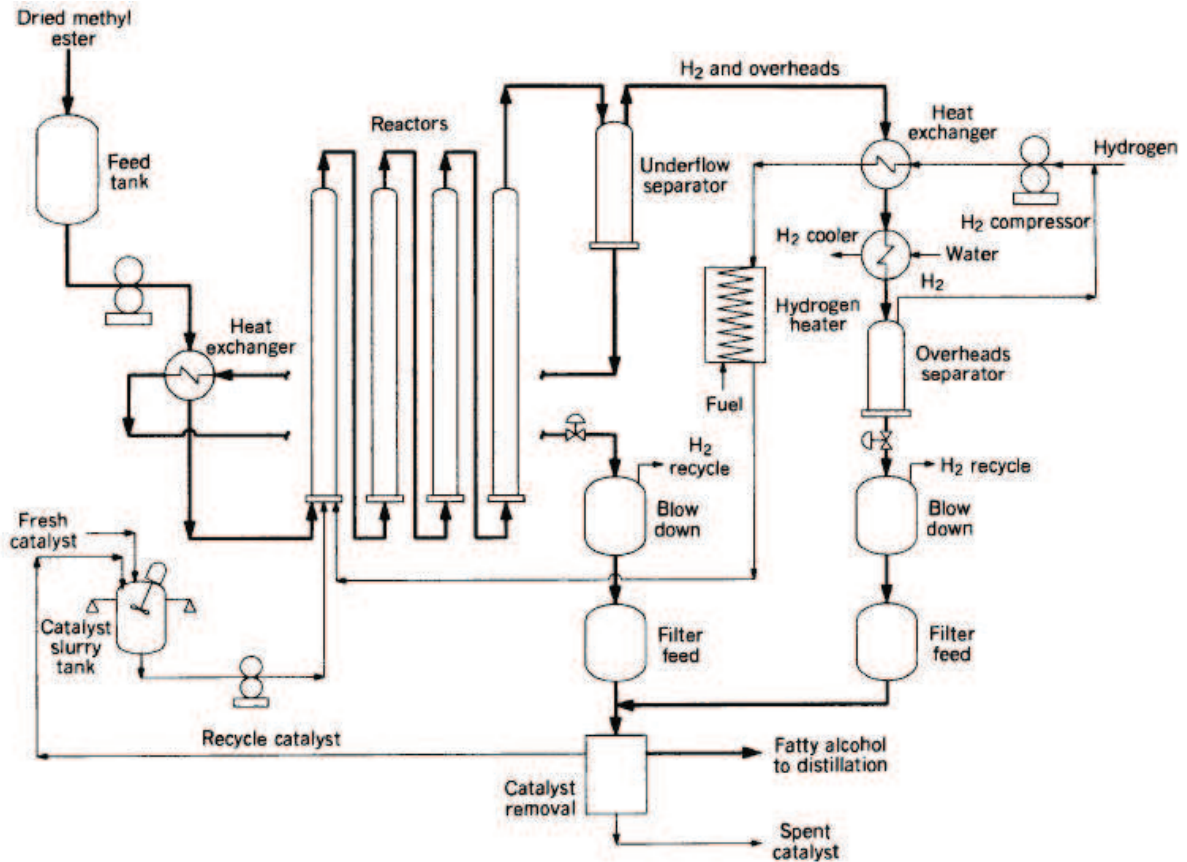


Figura 1.10: Diagrama de flujo del proceso de suspensión de metil-ésteres para hidrogenación catalítica [32].

1.3.2. Procesos industriales con reactores de lecho fijo

Para la hidrogenación de metil ésteres en reactores de lecho fijo (Figura 1.11), se requiere un gran exceso de hidrógeno mezclado en la corriente de alimentación del éster, el cual en parte se vaporiza y es llevado a uno o más reactores de lecho fijo a 200-250° C y una presión similar al proceso *slurry* [33].

La mezcla, se recicla, y se calienta en un intercambiador de calor. Luego de abandonar el reactor, la mezcla reaccionante se enfría y entra en un separador donde se separa la fase líquida (alcoholes grasos y metanol) de la fase gaseosa. La fase gaseosa consiste mayormente en hidrógeno que se recicla, y la fase líquida

se despresuriza en un tanque que elimina el metanol, quedando los alcoholes grasos en un grado tal que no requieren purificación posterior.

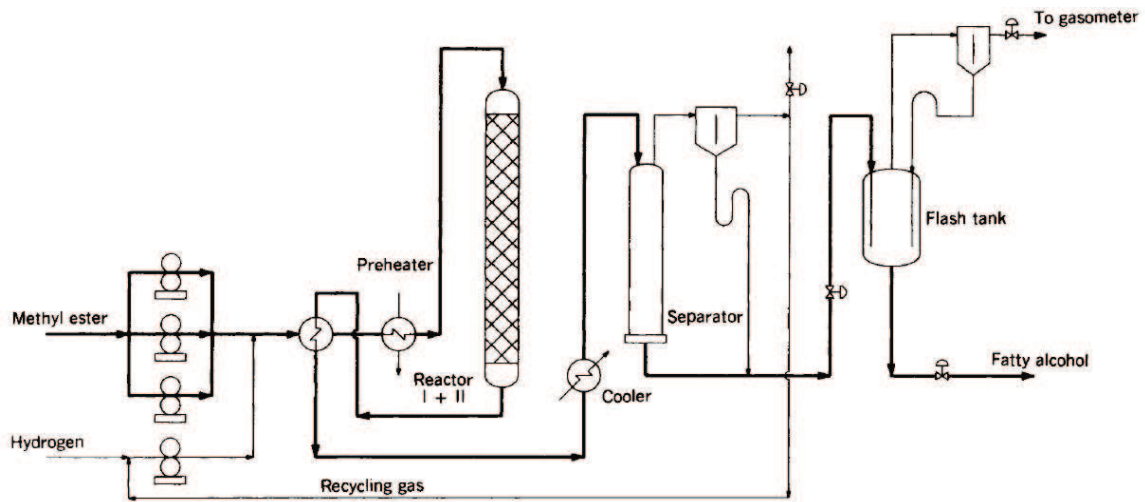


Figura 1.11: Diagrama de flujo de hidrogenación catalítica de metil-ésteres en reactor de lecho fijo [32].

La elevada relación de hidrógeno que se pone en recirculación en este proceso es necesaria para remover rápidamente el calor producido, alcanzando altos rendimientos y disminuyendo la ocurrencia de reacciones paralelas como por ejemplo la formación de hidrocarburos [32].

1.3.3. Otros procesos industriales

Se han desarrollado procesos que hacen posible hidrogenar directamente ácidos grasos, sin previa esterificación (Figura 1.12). El proceso utiliza un reactor tipo *slurry* obteniéndose alcoholes grasos con longitudes variables de cadena y una mezcla de metanol-agua que es reutilizada en el proceso [31]. El proceso opera a 315 °C y a 310 atm. Se introducen al reactor una corriente de alcoholes grasos preparados que reaccionan con otra corriente de ácidos grasos con el fin de promover una reacción de alcoholisis y producir ésteres pesados, liberando una mol de agua por cada mol de ácido graso. Posteriormente, una mol de éster graso

produce dos moles de alcohol graso, en exceso de hidrógeno, y esta corriente se recircula al reactor para seguir reaccionando con la alimentación de ácidos grasos. Luego, en una etapa de enfriamiento y de separación, el exceso de hidrógeno es separado para su reciclo, así como el agua proveniente de la reacción. El catalizador se separa de la corriente de alcoholes grasos por centrifugación, y se extrae una pequeña porción del catalizador y se reemplaza por catalizador fresco. Finalmente, luego de una filtración el alcohol crudo es enviado a una torre de destilación donde se separan las diferentes fracciones de acuerdo a su número de átomos de carbono.

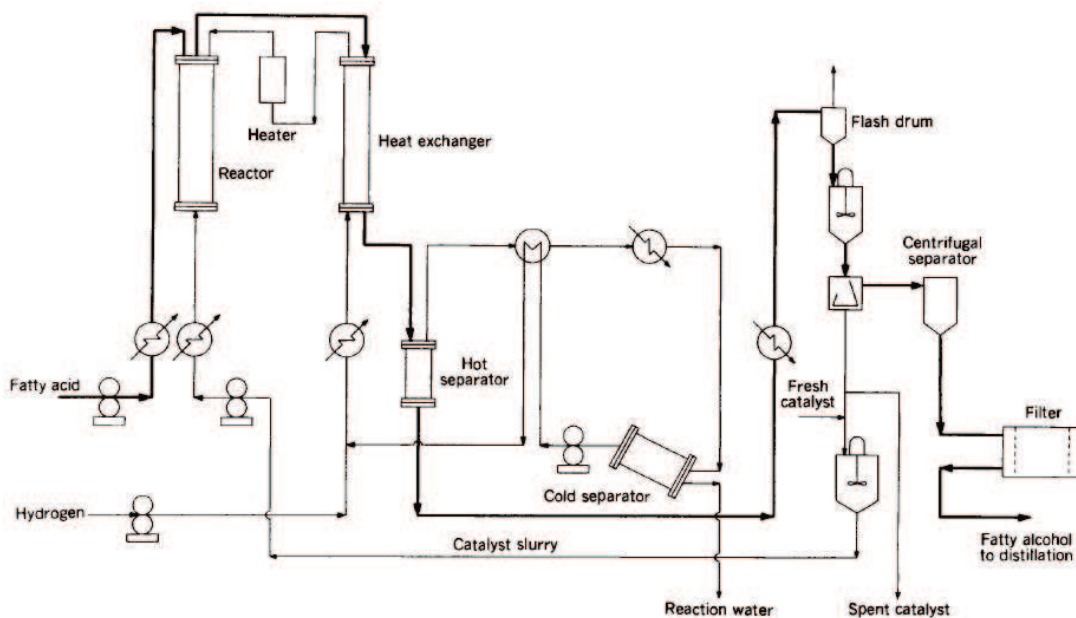


Figura 1.12: Proceso de hidrogenólisis de ácidos grasos para producción de alcoholes grasos [32].

1.4. Catalizadores

De manera natural, los organismos vivos sintetizan sustancias que ayudan a sus procesos biológicos. Los catalizadores naturales (enzimas) poseen estructuras proteínicas complejas que los hacen extremadamente selectivos a los sustratos con los que reaccionan, limitando su número, principalmente por impedimento estérico (selectividad de forma) y por las fuerzas de atracción específicas para cada compuesto químico. Con los descubrimientos científicos y las aplicaciones de

sustancias químicas en la vida cotidiana (combustibles, medicina, agricultura, plásticos, etc.), se fueron abriendo paulatinamente las puertas para la utilización de diversos tipos de sustancias a escalas mayores, lo que generó la necesidad del aumento en las fuentes de explotación o la sustitución de los orígenes naturales por una producción sintética controlada. En este sentido, los laboratorios de química orgánica comenzaron a diseñar la creación de sustancias que ayudan a catalizar reacciones químicas con el fin de sintetizar compuestos de interés. La catálisis homogénea aporta sus investigaciones al conocimiento de las reacciones químicas que ocurren en la naturaleza y al descubrimiento de nuevas rutas de síntesis y obtención de compuestos de un valor agregado mayor, promoviendo la creación de enlaces químicos entre moléculas orgánicas, con o sin función aparente directa sobre el sustrato, y los metales activos en reacciones de interés.

Con el objetivo de aumentar la versatilidad de los catalizadores, se emulan las características de las enzimas y, aprovechando las propiedades de algunos metales, se obtienen complejos órgano-metálicos mucho más versátiles en las reacciones, que son solubles en sustancias compatibles con los reactivos y que son altamente activos. Sin embargo, los catalizadores homogéneos presentan algunas desventajas como, por ejemplo, que algunos se sintetizan con metales altamente contaminantes como el cromo, en ocasiones requieren condiciones drásticas de temperatura (altas o bajas) e igualmente se hace engorrosa la separación de la mezcla de reacción al finalizar el proceso; adicionalmente, estos catalizadores son más susceptibles a la degradación por temperatura, contacto con el aire y la humedad.

Por lo tanto, el uso de materiales sólidos como catalizadores es revolucionario. Los catalizadores heterogéneos ayudan a solucionar algunos de los inconvenientes que se tienen con los catalizadores homogéneos. Entre ellos, la separación de éstos de la mezcla de reacción se hace mucho más sencilla (por métodos físicos), son mucho más robustos frente a los procesos térmicos, mecánicos y ambientales y, dependiendo de las reacciones, pueden ser regenerados y reutilizados en la misma reacción aumentando su vida útil, disminuyendo los costos de operación y reduciendo el impacto ambiental al disminuir la generación de desechos, o al facilitar su disposición. Sin embargo, también presentan desventajas, como por ejemplo que los

sitios activos generalmente no son conocidos, el modelado molecular se hace difícil debido a que los cálculos computacionales tienen un límite de átomos para hacerlos (mínimo 500 átomos aproximadamente) y la reproducibilidad en la síntesis de catalizadores es baja [34].

A las propiedades fundamentales que surgen de la definición de un catalizador (actividad, selectividad y estabilidad), se suman las características derivadas de las aplicaciones industriales de un catalizador, como la posibilidad de ser regenerado, reproducible, estable mecánica y térmicamente, económico y que posea las características morfológicas adecuadas [34]. A continuación, se detalla cada una de las propiedades requeridas de los catalizadores.

1.4.1. Actividad

Es la capacidad del catalizador de modificar la velocidad de una reacción para determinadas condiciones de presión, temperatura, etc. La actividad suele medirse a través de la velocidad de reacción. Una alta actividad se reflejará en una elevada productividad. En catálisis tanto en sistemas sólido-gas o sólido-líquido, es necesaria la adsorción del o de los reactivos para que exista actividad. Al menos uno de ellos debe permanecer, de alguna manera, unido a la superficie del catalizador por un período de tiempo, de manera que la reacción de interés tenga alta probabilidad de ocurrir.

1.4.2. Selectividad

Es la propiedad del catalizador de favorecer una de las reacciones termodinámicamente posibles a partir de un determinado reactivo. Una alta selectividad genera una elevada producción del compuesto deseado, mientras que evita las reacciones indeseables, disminuyendo los costos de purificación.

1.4.3. Estabilidad

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

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

1.4.4. Morfología

La forma y tamaño del grano deben ser adecuadas para que haya libre difusión de reactivos y productos desde los sitios activos del catalizador y que no existan bloqueos o impedimentos para dicha difusión.

1.4.5. Regenerabilidad

Teóricamente, un catalizador no debería modificarse durante la reacción, es decir, debe poseer las mismas propiedades antes y después de ser utilizado en el proceso. No obstante, todos los catalizadores sufren de envejecimiento con las condiciones ambientales o el tiempo, y cuando su actividad y/o selectividad van

decaendo, se hace necesario regenerar los sitios activos a través de tratamientos adecuados que permitan recuperar total o parcialmente las propiedades catalíticas originales.

1.4.6. Costo

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

1.5. Hidrogenación del grupo carbonilo

La reacción de hidrogenación de compuestos carbonílicos presenta grandes desafíos, puesto que este grupo funcional presenta una estabilidad bastante alta, aún más cuando este grupo se encuentra dentro de una molécula polifuncional afectando la quimio y la estereoselectividad [35] en una reacción catalítica. En este sentido, al tener un aldehído α - β insaturado sobre un catalizador metálico, la termodinámica favorece la hidrogenación del enlace olefínico (C=C) por encima de la hidrogenación del grupo carbonilo (C=O) [36-40]. Este comportamiento está sustentado en que el calor de hidrogenación del enlace C=C (~30 Kcal/mol) es mayor que el calor de hidrogenación promedio del grupo funcional C=O (~15 Kcal/mol) [41]. En conclusión, es más sencillo realizar la adición de hidrógeno a un enlace C=C que a un grupo C=O.

La posibilidad de que una reacción catalítica ocurra depende, fundamentalmente, de la adsorción de los reactivos sobre los centros metálicos. Por lo tanto, es fundamental conocer cuál es la estereoquímica de las moléculas de los reactivos y también buscar el grado de dispersión adecuado en los catalizadores a utilizar con el fin de buscar las opciones más acertadas para que ocurra la

interacción. Por ejemplo, para moléculas con enlaces olefínicos o carbonílicos, las probabilidades de adsorción sobre los sitios metálicos se muestran resumidas en la **Figura 1.13**. Todas estas especies adsorbidas están confirmadas por distintas técnicas instrumentales de análisis de vibración espectroscópica (IR, FTIR, HREELS) y se encuentran reportadas en la literatura.

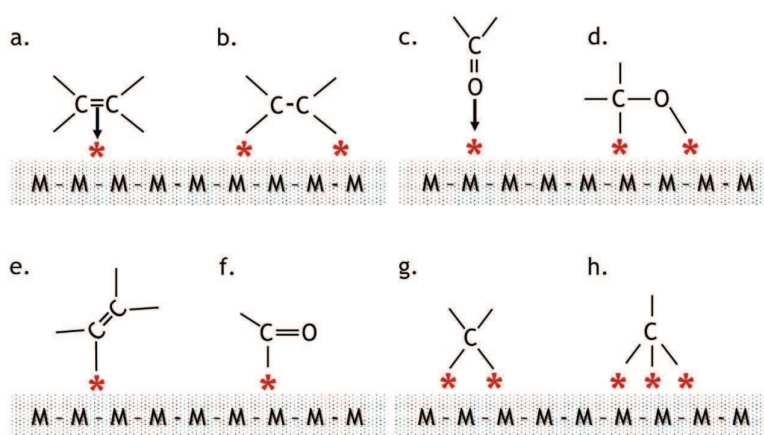


Figura 1.13: Probabilidades de adsorción de un compuesto carbonílico sobre un catalizador metálico.

Sin embargo, cuando los dos grupos funcionales se encuentran en la misma molécula (sistemas conjugados α - β insaturados) puede haber otros “enlaces potencialmente formados” (**Figura 1.13**), y están sujetos a las leyes de la química cuántica (entre ellos el principio de exclusión de Pauli) que ayudan a explicar los efectos de repulsión y estéricos que tienen este tipo de moléculas dependiendo de los grupos sustituyentes que posean [42, 43], influyendo sobre los modos de adsorción. Dentro de esos análisis teóricos se mostró, por ejemplo, que los enlaces mostrados en los esquemas (c.) y (d.) en aldehídos α - β insaturados son mucho más probables que un enlace del tipo (a.) en el grupo C=O.

Los resultados de distintos análisis espectroscópicos mostraron que los compuestos carbonílicos se adsorben sobre distintos planos cristalinos dependiendo de la naturaleza de los metales; Delbecq y Sautet [44], referenciando a otros autores, reportan que la acetona es adsorbida sobre el plano cristalino Pt(111) principalmente en el modo (c.) [45-48]; sobre Pd(111) [49], Rh(111) [50-53] y Ru(001) [50-54] coexisten las especies (c.) y (d.) con prevalencia de la especie (d.).

La misma tendencia se observa en la adsorción de aldehídos sobre Pd(111) [55, 56], Rh(111) [51, 52], y Ru(001) [57].

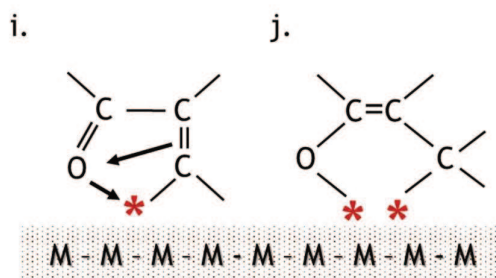
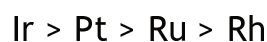


Figura 1.14: Modos de adsorción de un aldehído α-β insaturado sobre un catalizador metálico.

En la **Figura 1.14** se esquematizan los modos de adsorción de un aldehído α-β insaturado sobre un catalizador metálico, donde se evidencia la aparición de especies 1,4-diadsorbidas, las cuales son la potencial razón de la baja selectividad de hidrogenación al grupo C=O en aldehídos insaturados [35, 43], y permite explicar, por ejemplo, porqué el paladio presenta una selectividad casi nula en la hidrogenación del grupo carbonilo (especies tipo (d.)). Dentro de los metales de la familia del platino, la clasificación de acuerdo a la selectividad de hidrogenación del grupo C=O es:



Sin embargo, esta condición de baja selectividad puede ser cambiada al agregar un *promotor* al catalizador metálico. Un *promotor* es un agregado no metálico que, a pesar de ser inactivo, tiene influencia sobre la actividad y la selectividad del catalizador [35]; de la misma manera, el promotor puede cambiar la superficie del catalizador afectando la dispersión de los metales activos [58]. Comúnmente se sabe que el paladio es un buen catalizador para reacciones de hidrogenación de enlaces olefínicos (C=C) y propilénicos (C≡C), pero no es capaz de catalizar reacciones de hidrogenación sobre el grupo carbonilo; no obstante, sobre un catalizador de cromito cúprico la actividad es diferente, viéndose reducida la selectividad por las insaturaciones entre átomos de carbono, y este efecto se debe a que, en este caso, la reacción está promovida por un catión [59].

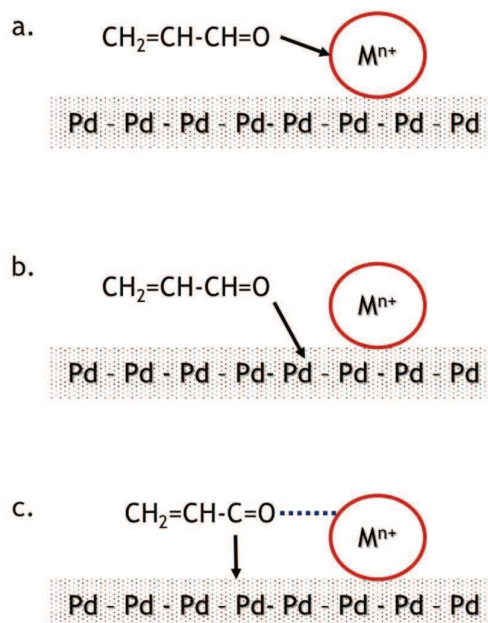


Figura 1.15: Posibles efectos de activación promovida del grupo carbonilo sobre un catalizador bimetalico.

La **Figura 1.15** esquematiza los posibles efectos que puede tener el promotor en un catalizador metálico para activar el grupo carbonilo. En el esquema (15-a.), se muestra la posibilidad de que el grupo carbonilo sea inducido por el catión del promotor por un acercamiento directo, por lo que se puede llegar a dificultar la transferencia de hidrógeno a la molécula de reactivo. En el esquema (15-b.), el acercamiento se puede dar directamente sobre las partículas metálicas del catalizador, interactuando entre sí, sin embargo, el campo electrostático creado por el catión adyacente puede debilitar la interacción entre el reactivo y la superficie sin la posibilidad de que este enlace sea fortalecido. Entonces, para que exista la adición de hidrógeno al grupo carbonilo, la interacción no se debe dar por medio del campo eléctrico creado por el catión del promotor, pero sí debe haber una interacción simultánea entre el promotor, el grupo carbonilo y el metal de la fase activa que permita la activación del grupo C=O, la posterior adición y la transformación en la especie $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{M}^{(n+1)+}$.

Ponec [35] presenta una lista de los potenciales efectos en el mecanismo de promoción de la hidrogenación del grupo C=O en catalizadores soportados, entre los cuales destaca:

a. El agregado no metálico se reduce a su forma metálica durante la reducción o durante la reacción propiamente dicha, teniendo como resultado la formación de aleaciones, los efectos de dicha aleación son:

- ✓ Efecto de agrupación-tamaño
- ✓ Efecto de agrupación-composición
- ✓ Efecto ligando o electrónico

Siendo los dos primeros efectos más pronunciados y evidentes que el tercero.

b. Compuestos iónicos agregados como potenciales promotores pueden influenciar la composición superficial del soporte.

c. Sensibilidad a la estructura, indicando que la morfología y el tamaño de partículas en un soporte pueden influenciar la selectividad en la hidrogenación del grupo C=O.

d. La promoción no es solamente por efectos físicos sino también por efectos de origen químico, tales como promoción de un campo electrostático (entre enlaces metal-O y metal-C) y el enlace químico mediado por los orbitales del ion promotor y aquellas moléculas adsorbidas.

e. Los promotores pueden influenciar la accesibilidad a sitios especiales. Las formas reactivas deberían formarse más fácilmente en los bordes o en otros átomos metálicos con bajo número de coordinación.

El promotor más versátil y más utilizado en reacciones en fase gas y líquida es el Sn. En el caso particular del Rh [60, 61, 62-64] y el Ru [61, 65-67], la literatura menciona que no poseen buena selectividad en la hidrogenación del enlace C=O, pero se han encontrado buenos resultados usando Sn, Ge y Pb como promotores en la obtención de alcoholes insaturados. Al adicionar Cu como promotor a catalizadores de Pt o Ni y reduciéndolos aproximadamente a 130°C, no se observó una mejora en la selectividad al enlace C=O. Sin embargo, al utilizar Sn como promotor en catalizadores de Pt o Ru, y reduciendo a las mismas temperaturas, donde el Sn en su mayoría queda en su estado no reducido, la selectividad se ve mejorada. Comparando este efecto con el obtenido con el cromito cúprico (donde el centro activo es el catión Cu⁺) sobre compuestos carbonílicos, sugiere la idea que el Sn^{δ+} es un centro promotor efectivo, el cual

—de acuerdo con algunos autores— tiene la capacidad de mantener inalterado su centro positivo [66, 68], por lo tanto, permanece en un estado oxidado y favorece la activación del enlace C=O.

1.6. Hidrogenación del ácido oleico

Como se describió anteriormente, el ácido oleico es un ácido carboxílico de cadena larga con un doble enlace C=C, y puede presentar dos estructuras diferentes: el ácido (*cis*) oleico y el ácido (*trans*) oleico (ácido elaídico).

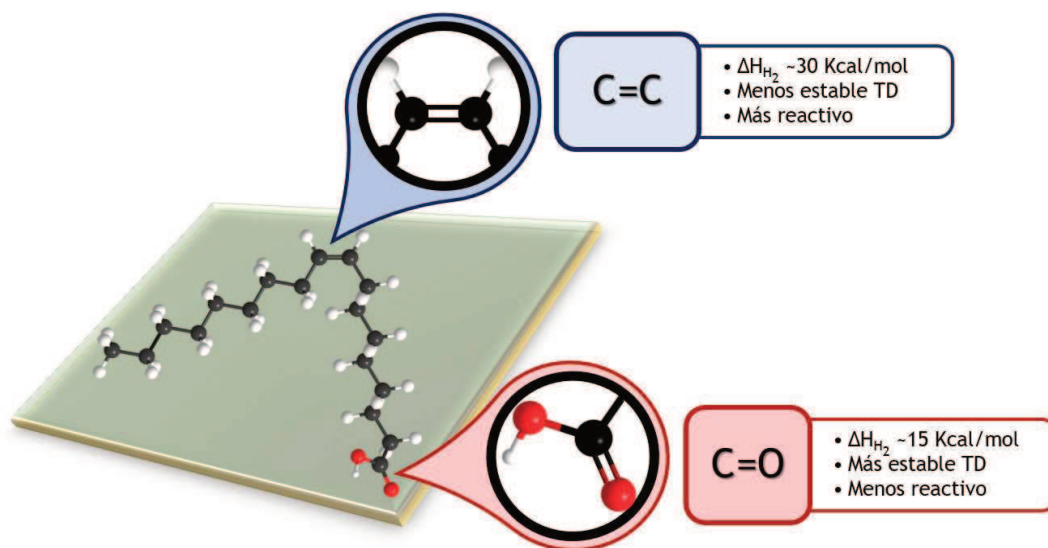


Figura 1.16: Esquema de la molécula de ácido oleico con sus grupos funcionales.

La reacción de hidrogenación se presenta de manera competitiva entre la reducción del carbonilo y la olefina. Al partir del ácido oleico (ácido Z-9-octadecenoico), se tienen dentro de la molécula dos sitios susceptibles de adición de hidrógeno (Figura 1.16), dando lugar a las siguientes reacciones primarias:

- Hidrogenación del enlace C=C para formar ácido esteárico.
- Isomerización del enlace C=C para formar ácido elaídico (ácido E-9-octadecenoico, insaturado).
- Hidrogenación del grupo carbonilo para formar el alcohol oleico (insaturado).

La **Figura 1.17** presenta un esquema de reacción para la hidrogenación del ácido oleico contemplando los productos de isomerización del enlace C=C [69].

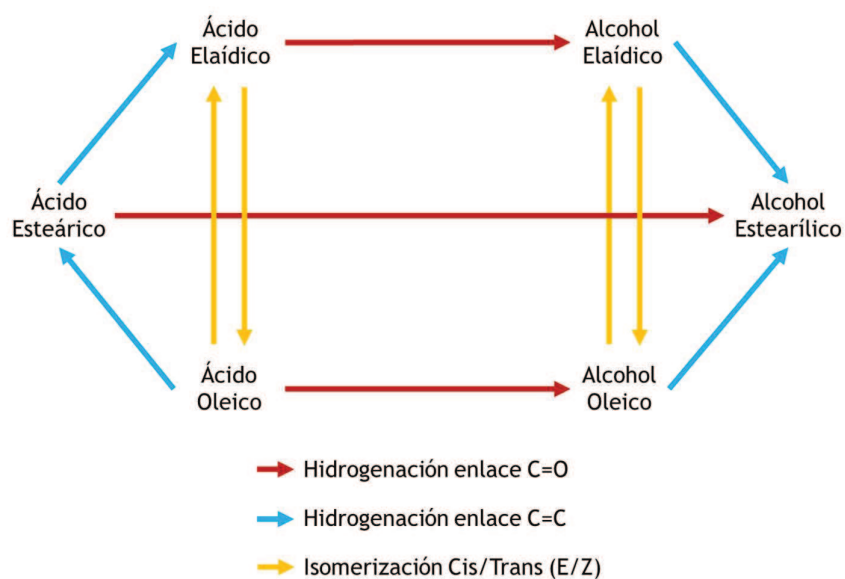


Figura 1.17: Esquema de reacción e isomerización para la hidrogenación del ácido oleico.

1.6.1. Catalizadores usados para la hidrogenación de ácido oleico

La hidrogenación directa de los ácidos grasos evitaría el proceso previo de metilación, disminuyendo el costo de la materia prima. El alcohol oleico, por su parte, es el alcohol insaturado de mayor importancia comercial, siendo el ácido oleico una materia prima barata, natural y renovable, de modo que el desarrollo de catalizadores altamente selectivos y resistentes al medio de reacción (acidez, temperatura, presión, etc.) es un desafío importante en la actualidad. Tres puntos principales están siendo estudiados hoy en día: el uso de catalizadores más activos para disminuir las condiciones severas de reacción, mejorar la selectividad en la producción de alcoholes insaturados y la estabilidad catalítica en medios ácidos [70, 71].

La hidrogenación de ácidos grasos para obtener alcoholes grasos insaturados se lleva a cabo actualmente a 250-280°C y 200-300 atm, con catalizadores

comerciales que incluyen ZnO, Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃ y otros promotores [24, 71-74]. Puede encontrarse bibliografía complementaria sobre catalizadores tradicionales utilizados hasta los años 70 [75-78]. Algunas patentes más recientes muestran gran interés en catalizadores más selectivos, pero no se han implementado comercialmente [79-84]. En general, podría decirse que los catalizadores basados en Cu han alcanzado su máxima eficiencia posible.

1.7. Hidrogenación de oleato de metilo

En la **Figura 1.18**, se puede observar, que análogamente como en el caso del ácido oleico, las posibles reacciones son:

- (a) Hidrogenación del doble enlace C=C obteniéndose estearato de metilo, que luego se hidrogena para dar alcohol estearílico (reacción indeseable).
- (b) Reacción del oleato de metilo con el alcohol oleico producido, da como resultado el éster pesado, oleato de oleilo, que a su vez se hidrogena para dar el alcohol insaturado (reacción indeseable).
- (c) Hidrogenación del grupo carboxílico da como resultado alcohol oleico insaturado (reacción deseable).
- (d) Hidrogenación del grupo carboxílico y del enlace C=C produciendo alcohol saturado (alcohol estearílico, reacción indeseable).

En este sentido, como se ha señalado anteriormente, la hidrogenación selectiva del oleato de metilo o del ácido oleico, representa un desafío al pretender realizar la reducción del grupo carbonilo en presencia de un enlace olefínico, considerando que la reacción de reducción de enlaces C=C está termodinámicamente más favorecida, en catalizadores metálicos, que la reducción del grupo carbonilo [13].

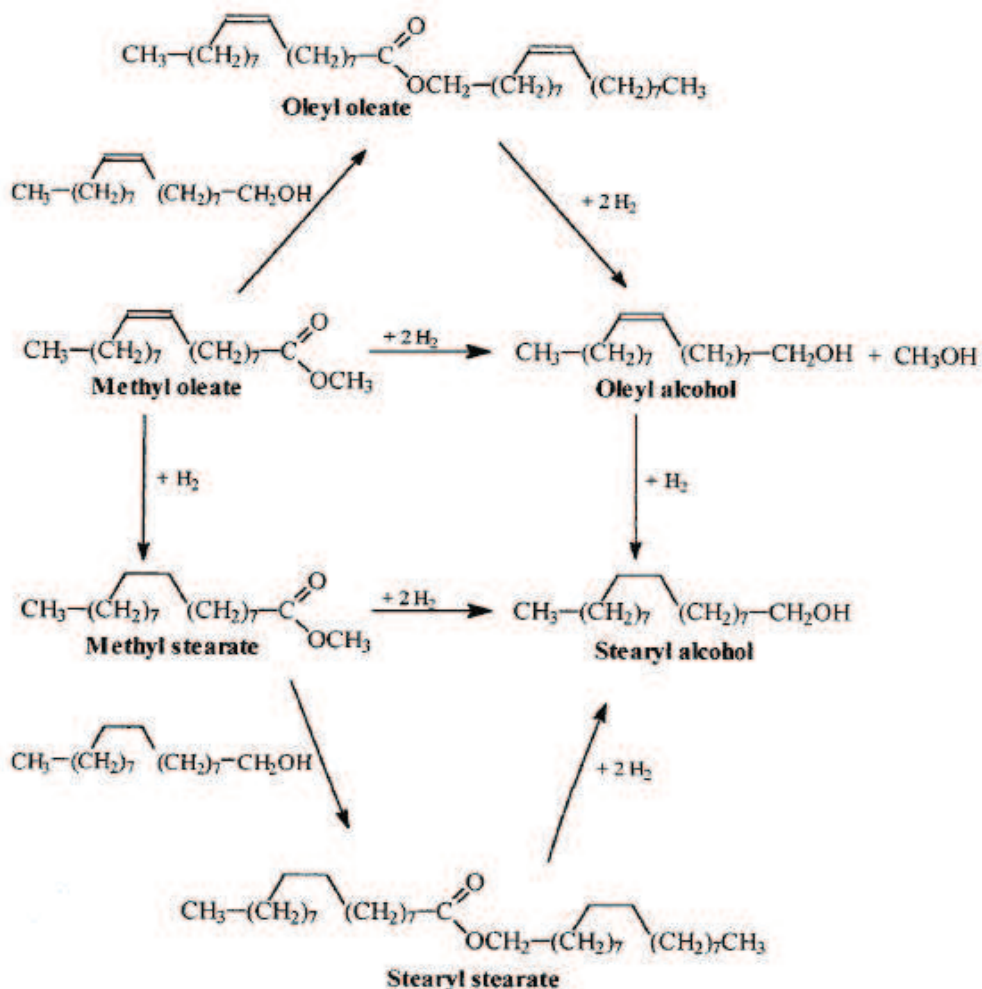


Figura 1.18. Mecanismo de hidrogenación del oleato de metilo [85].

1.7.1. Catalizadores usados para la hidrogenación de oleato de metilo

La hidrogenación catalítica selectiva del grupo carbonilo, cercano al doble enlace doble C=C (aislado o conjugado) es llevada a cabo usualmente sobre metales del grupo VIII (Pt, Rh, Ru, etc.). El desempeño de estos catalizadores puede ser mejorado por el uso de soportes del tipo de óxidos reducibles (TiO₂, WO₃, MoO₃, etc.) y/o a través de promotores (Sn, Ge, Fe, etc.) [86, 87]. Comercialmente, los catalizadores más utilizados en el desarrollo de este proceso son los de Cu-Cr (Tabla 1.7), pero debido a su alta toxicidad se ha estudiado también el uso de otros promotores como Mn o Zn [88-90].

Tabla 1.7: Procesos de fabricación de alcoholes grasos.

Compañía	Sistema Catal.	Cataliz.	Materia Prima	Relación alimentac.	LHSV	Condiciones de Operación		REF
				mol H ₂ / mol éster		L/L·h	P (bar)	
COGNIS	Lecho Fijo	Cu-Cr	FAME	100	1.50	250	228	-
P&G	Slurry	Cu-Cr	FAME	50	1.00	300	250	-
KAO CORP	Slurry	Cu-Cr	FAME	100	0.75	245	285	-
KAO CORP	Slurry	Cu-Fe-Al	FAME	200	0.75	250	275	-
DAVY	Lecho Fijo	Cu-Zn	FAME (Vapor)	600	0.30	40	220	[31]
LURGI	Slurry	Cu-Cr	Á. Grasos	50	1.00	300	280	[91]
LURGI	Lecho Fijo	Cu-Cr	FAME	100	0.40	250	210	[91]
LURGI	Lecho Fijo	Cu-Cr	FAME	100	0.40	250	250	-
HENKEL	Lecho Fijo	Cu-Cr+ Ba+ Grafito	Triglicér.	200	1.00	100	200	[92,93]
HENKEL	Lecho Fijo	Cu-Zn	Triglicér.	200		200-280	200-230	-
HENKEL	Lecho Fijo	Cu-Zn	FAME	100	1.50	250	240	-
HENKEL	Lecho Fijo	Cu+Cr+ Mn+Ba	FAME	100	2.00	250	200	-

Los catalizadores de Cu son relativamente inactivos para hidrogenar los enlaces C=C, sin embargo, no presentan buena estabilidad mecánica ni resisten la sinterización, por lo que se hace necesaria la adición de cromo como promotor [94]. Adicionalmente se ha reportado la utilización de catalizadores de Co-Sn/Al₂O₃ y Co-Sn/ZnO para la hidrogenación selectiva del oleato de metilo [95, 99], mientras que los catalizadores de Co/SiO₂ pueden reducir más selectivamente el grupo carbonilo de aldehídos α - β insaturados [100]. Otros estudios muestran que con la utilización de catalizadores de Ru-Sn-B presentan una buena selectividad en la hidrogenación de ésteres metílicos a los correspondientes alcoholes grasos insaturados [101-104]. En estos sistemas bimetalícos, los efectos electrónicos juegan un papel importante en la reacción de hidrogenación selectiva, ya que la interacción entre el metal y el promotor se presenta de manera tal que favorece una mayor polarización del enlace C=O y con esto se facilita la adición de hidrógeno sobre la molécula. El soporte y el modo de activación de la fase metálica también tienen influencia sobre la actividad y la selectividad a los diferentes productos de la reacción.

1.8. Soportes

Si bien la actividad catalítica se debe principalmente a los componentes activos del catalizador (fase metálica), normalmente estos metales se depositan sobre un soporte inerte a la reacción, que permita modificar algunas de las características del metal (dispersión, reducibilidad, acidez, etc.). En este sentido, los catalizadores comerciales heterogéneos poseen dos fases: el material de soporte y la fase activa. El soporte proporciona una estructura porosa que permite la difusión de reactivos y productos de la reacción. Los materiales con alta, meso y micro porosidad y alta área superficial, también juegan un papel importante. Por lo general, ayudan a aumentar la dispersión de la fase activa. La dispersión no es sólo debida a la presencia de meso y microporos, sino también a agentes químicos y/o las interacciones electrónicas entre el soporte y la fase activa. Regularmente, esta interacción química puede traer serios inconvenientes, dado que pueden tener lugar reacciones sólido-sólido entre el soporte y la fase activa y eventualmente destruir la especificidad del catalizador. No obstante, la dispersión es un factor muy importante puesto que incrementa la actividad del catalizador, aumentando el número de sitios activos disponibles y accesibles sin modificar la cantidad de especies activas agregadas en la preparación (metales preciosos o productos químicos complejos).

La estabilización física de la fase activa por el soporte puede ir más allá de un simple efecto de dispersión, en algunos casos, alguna fase o estructura cristalina activa o selectiva puede verse favorecida y estar más expuesta a los reactivos, debido a su interacción con el soporte.

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

Generalmente, la resistencia mecánica se ve reforzada por un diseño específico de la forma macroscópica del catalizador, es decir, gránulos, extrudados, esferas, monolitos, etc. Sin embargo, la reducción de la atrición (desgaste de las partículas) mediante la mejora de las propiedades mecánicas del catalizador (soporte), sigue siendo el mejor remedio a este problema. Las propiedades del soporte unido a su resistencia y conductividad térmica fueron objeto de pocas investigaciones en el pasado. Por tanto, el diseño de un catalizador debe tener en cuenta la difusión de las sustancias, los incrementos en la presión y la temperatura y la resistencia a efectos físicos como vibraciones, fluidez (movimientos aleatorios debidos a la agitación) y acumulaciones (resistencia a su propio peso) dentro de los reactores.

El propio soporte puede afectar a las propiedades catalíticas mediante la adición de funcionalidades químicas debido a sus propiedades ácidas o básicas o de recibir o donar electrones. En todos los casos, si se considera su desarrollo y uso comercial, el soporte debe ser fácil de preparar, a partir elementos abundantes y, por tanto, bajo procesos económicos. Los soportes de las especies catalíticamente activas deben poseer las siguientes cualidades:

- ✓ Ser inerte y barato
- ✓ Poseer elevada área superficial
- ✓ Permitir buena accesibilidad al centro catalítico por los reactivos deseados, es decir, poseer un sistema de poros acorde al tamaño de los reactivos a emplear (Diámetro cinético)
- ✓ Ser recuperable cuantitativamente del medio de reacción
- ✓ Ser ambientalmente adecuados

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

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

Las partículas de óxidos sumergidas en una solución, se polarizan. Dependiendo del medio de la solución, la superficie de dichas partículas llevará una carga positiva o negativa y de este modo va a interactuar con aniones o cationes. Se ha señalado que un parámetro útil para describir el comportamiento en el intercambio iónico de un óxido es su pH de carga neta cero (ZPC). Entre los soportes más comunes, las zeolitas, sílice-alúminas y sílices adsorben cationes; la alúmina, la zirconia y óxido de titanio son anfóteros (en solución ácida adsorben aniones y en soluciones alcalinas adsorben cationes); el cloruro de magnesio adsorbe aniones. El equilibrio de adsorción puede representarse por las siguientes reacciones (**Figura 1.19**):

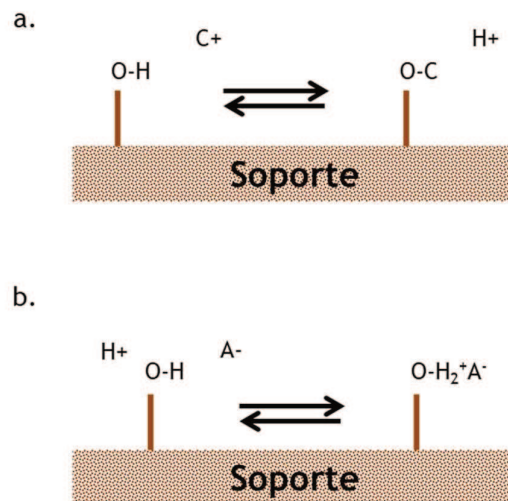
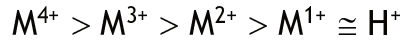
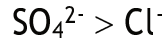
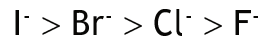


Figura 1.19: Equilibrio de adsorción en soportes: a. De cationes, b. De aniones.

Para un dado soporte, el equilibrio y fuerza de interacción de ambos procesos son determinados por el pH de la solución de impregnación (con el aumento del pH se incrementa la captación de cationes y la de aniones decrece) y de la afinidad del grupo funcional hacia el ion particular. Para el intercambio catiónico, la afinidad entre el ion y el soporte es función de la carga y del radio del catión, aumentando con el estado de oxidación del metal:



La afinidad para aniones se incrementa con la capacidad de polarización del anión y la carga iónica:



Las predicciones de los parámetros iónicos (cantidades adsorbidas, fuerza de la adsorción) son complicadas para los iones complejos usados como precursores, ya que no sabe con cierta certeza si estos complejos se forman en la solución de impregnación o en el proceso de activación. En este caso, además de los parámetros ligados al pH y la afinidad iónica, el equilibrio depende del agente complejante y de la estabilidad del ion complejo. A pesar que cada proceso de adsorción debe ser considerado separadamente, ha sido demostrada la aplicación de las reglas generales en adsorción (bosquejadas anteriormente) en un estudio de la adsorción de complejos de oxalatos y cianuros de metales de transición con diferentes cargas en la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En ausencia de reacciones de desplazamiento de los ligandos, los resultados han sido interpretados como un mecanismo de adsorción (**Figura 1.20**) que involucra la co-adsorción simultánea de protones y aniones complejos de metales de transición:

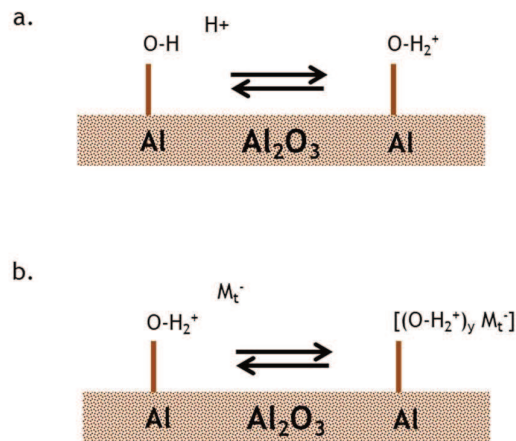


Figura 1.20: Co-adsorción de cationes y aniones complejos de metales de transición.

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

Para el desarrollo de esta tesis se utilizan como soportes la γ - Al_2O_3 y la Titania (TiO_2 , anatasa).

1.8.1. Alúmina

La alúmina porosa es preparada por una deshidratación controlada del hidróxido ($\text{Al}(\text{OH})_3$) o del oxihidróxido ($\text{AlO}(\text{OH})$, hidróxido hidratado) de aluminio [105, 106]. La Tabla 1.8 presenta las formas alotrópicas tanto del óxido como de los distintos hidróxidos, que existen en sus formas α y γ que, para efectos de comodidad en su nomenclatura, se utilizan los nombres comunes [107].

Tabla 1.8: Formas alotrópicas del mineral de aluminio

Fórmula Química	Forma	Nombre Mineral
$\text{Al}(\text{OH})_3$	α	Bayerita
$\text{Al}(\text{OH})_3$	γ	Gibbsita, Hidrargilita, Nordstrandita
$\text{AlO}(\text{OH})$	α	Diáspora
$\text{AlO}(\text{OH})$	γ	Boehmita
Al_2O_3	α	Corindón
Al_2O_3	γ	-

En la Figura 1.21 se puede observar las rutas de síntesis de la alúmina a partir de los minerales naturales. Al ser sensibles a tratamientos térmicos; las transiciones a las diferentes fases dependen del tiempo, atmósfera, propiedades del precursor y de la temperatura. Esto puede significar un inconveniente cuando se quiera escalar una preparación a nivel industrial debido a los sobrecalentamientos en reacciones exotérmicas. Sin embargo, esta propiedad tiene muchas ventajas, ya que pueden variarse ampliamente las propiedades de la alúmina para lograr un óptimo desempeño del catalizador [108].

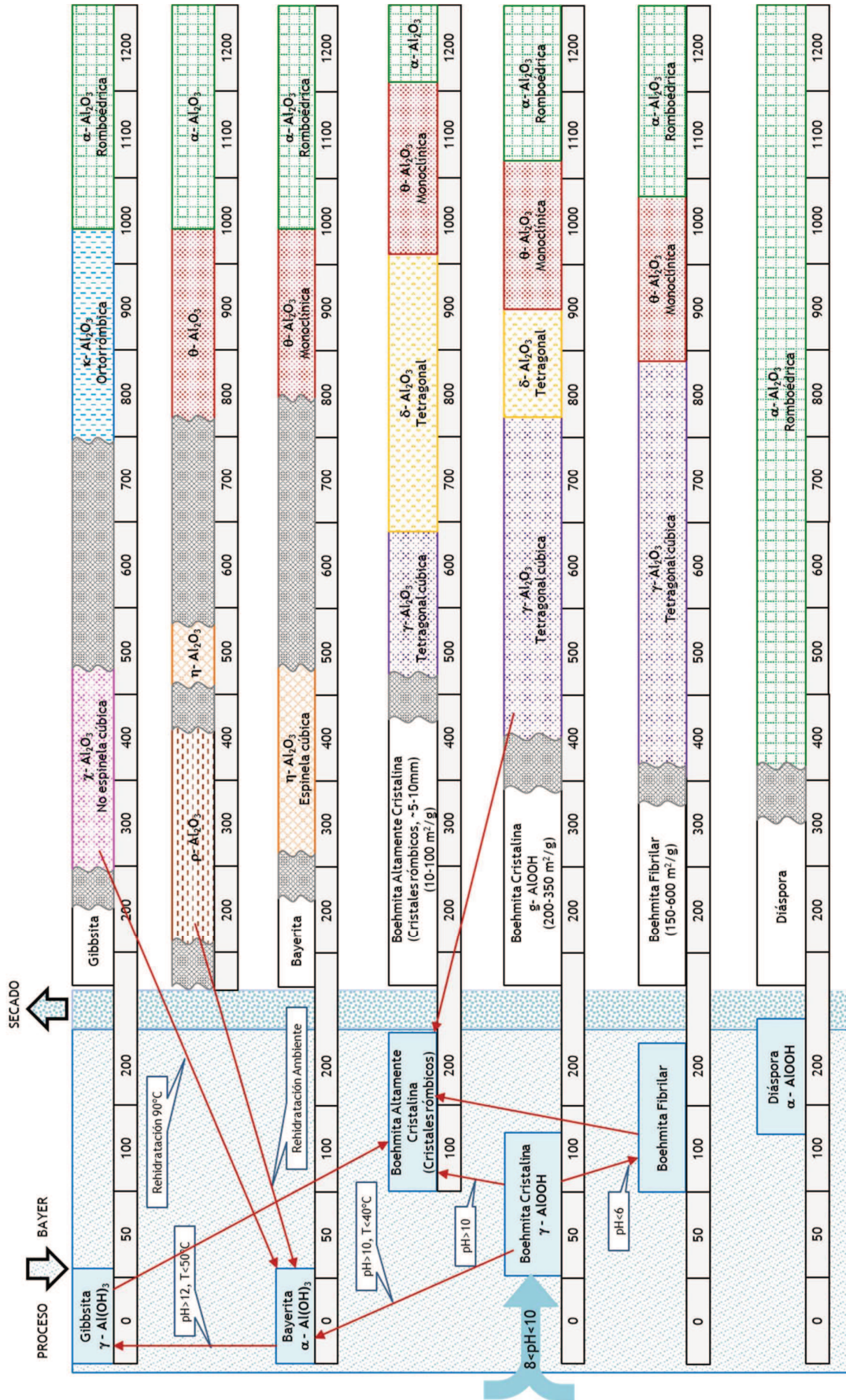


Figura 1.21: Rutas de síntesis de las distintas fases de alúmina a partir del mineral

En general, las formas de alúmina γ y α son las que se emplean en una amplia cantidad de reacciones por los sitios ácidos y básicos que posee. Las formas alotrópicas γ y η son ampliamente utilizadas por su elevada superficie específica [20]. La estabilidad del ion de aluminio trivalente es suficientemente alta para asegurar la estequiometría de este óxido [109].

La alúmina, al igual que otros soportes, presentan uniones débiles con el agua (fisisorción) lo cual les aporta características especiales como la acidez al material. En este sentido, para superficies ácidas como la alúmina, se puede hacer distinción entre dos tipos de sitios: Los protónicos (acidez Brønsted) que pueden liberar protones de su superficie, y los no protónicos (acidez Lewis), que representan los sitios capaces de aceptar pares de electrones y así enlazarse a los nucleófilos.

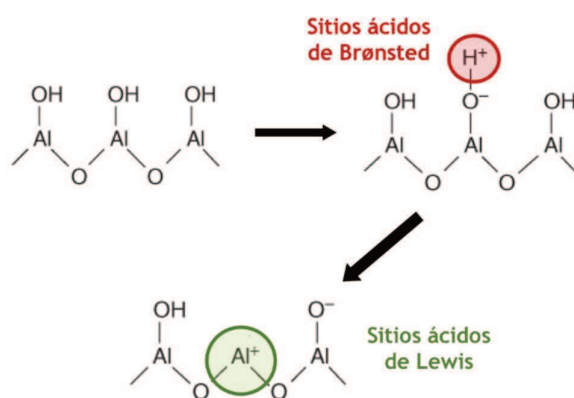


Figura 1.22: Sitios ácidos en Al_2O_3 .

La alúmina recién precipitada presenta un contenido de especies hidroxilo en su superficie (sitios Brønsted débiles) que se pierden por encima de los 150°C en forma de agua. Esta deshidratación libera algunos de los átomos de Al de la segunda capa, y se generan los sitios Lewis. Por encima de los 400°C , la superficie de la alúmina parcialmente dehidroxilada presenta sitios ácidos de Lewis con iones tricoordinados del aluminio (Al^{3+}), sitios básicos de Lewis (iones O^{2-}) y sitios ácidos de Brønsted [110]. Este tipo de sitios se muestran en la Figura 1.22. Los sitios ácidos de Lewis son los más importantes desde el punto de vista catalítico, ya que a ellos se unen las partículas del metal soportado [111] en el proceso de impregnación y determinan mejor el nivel de dispersión de la fase activa.

Para la preparación de los catalizadores se empleó γ -Al₂O₃ (Cyanamid Ketjen CK-300, volumen de poro = 0.5 cm³ g⁻¹, S_g = 180 m² g⁻¹, 35-80 mesh) calcinada 4 h a 400 °C en aire (10°C min⁻¹) con el fin de eliminar posibles contaminantes orgánicos; las principales impurezas inorgánicas de la alúmina son Na (5 ppm), Fe (150 ppm), y S (50 ppm).

1.8.2. Titania

El óxido de titanio es un material de gran interés por su blancura y opacidad, tiene aplicaciones como pigmento en pinturas, plásticos y papel. Más del 90% del consumo global de titanio se enmarca en su uso como pigmento de TiO₂. El dióxido de titanio (en estado puro) presenta tres diferentes estructuras cristalinas: la anatasa, el rutilo y una rara ocurrencia de la brookita. La fase rutilo es una forma ópticamente homogénea, esencialmente pura compuesta por cristales de forma tetragonal. La anatasa es un polimorfo del rutilo formando una fase tetragonal azul o negra a bajas temperaturas; para algunas aplicaciones, particularmente en la industria textil, de caucho y cerámicos se prefiere la forma anatasa debido a que es menos abrasiva que el rutilo. La brookita es una extraña forma metaestable del rutilo y la anatasa, con una estructura cristalina ortorrómbica, formada por la alteración de otros minerales de titanio [112]. Con base en resultados de Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA), la Titania sufre transformaciones en sus fases cristalinas con el incremento de la temperatura; el TiO₂ obtenida a través de un proceso sol-gel se transforma en TiO₂ amorfo cerca de 45-82°C, luego en anatasa entre 383-396°C, y finalmente en rutilo a 576°C [113]. El TiO₂ es un semiconductor con un ancho de banda de ~3.2 eV, se encuentra en su forma nanocristalina [114]; la forma de rutilo es ampliamente utilizada en fotocatalisis debido a que es fotoquímicamente inerte [115]. Por la iluminación de materiales semiconductores de bandas de conducción altas, con luz de mayor energía que estas bandas de conducción, pueden ser producidas sustancias oxidantes altamente potentes sobre la superficie de estos materiales; esta excitación de los electrones por medio de la luz, es el fundamento de la fotocatalisis. El dióxido de titanio (TiO₂) es ampliamente estudiado en la

fotocatálisis, y es utilizado por sus propiedades eléctricas y ópticas, buena estabilidad química, resistencia a la foto-corrosión y su gran poder oxidante. Dentro de sus principales aplicaciones están la oxidación selectiva de hidrocarburos, descomposición del isopropanol, amido-oxidación de hidrocarburos aromáticos y reducción catalítica selectiva de óxido nítrico [115]. A pesar de sus buenas propiedades de soporte, el TiO_2 tiene una baja área superficial, en comparación con el óxido de aluminio, y una baja resistencia mecánica, por lo que su uso en escala industrial es limitado si no se mejoran las características texturales, sin tener que modificar sus propiedades catalíticas [116]. La fase más utilizada en la fotocatalisis es la anatasa; por lo tanto, es necesario controlar la transición de fases, ya que la transición térmica de anatasa a rutilo ocurre entre los 350°C y 1175°C [117]. En la catálisis heterogénea como tal, la fase cristalina de la Titania que se vaya a utilizar para la síntesis de un catalizador está direccionada por las necesidades de estabilidad térmica, superficie específica y una mejor interacción metal soporte. Los procesos de caracterización de la superficie del óxido de titanio, requieren del estudio de cristales individuales de cada fase, y comparar por analogía los resultados de muestras dispersas. Para cristales individuales de la fase anatasa no hay información disponible, la información existente es derivada del estudio de muestras dispersas, principalmente obtenidas por espectroscopía IR. La Titania hidratada obtenida por hidrólisis de sales de titanio tiene la estructura cristalina de la anatasa o el rutilo. Esto hace suponer que su superficie está completamente hidroxilada. El secado, incluso a temperatura ambiente conduce a una dehidroxilación irreversible; el grado de dehidroxilación es una función de la temperatura, y la Titania ligeramente pierde agua cuando es calcinada por encima de los 600°C [118].

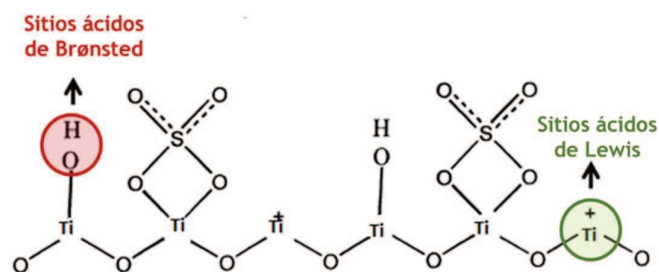


Figura 1.23: Sitios ácidos en TiO_2 sulfatada. [119]

1.9. Bibliografía

- [1] Organización de Naciones Unidas, 70 Comisión Económica para América Latina y el Caribe. *Objetivos de Desarrollo Sostenible*. Recuperado de: <https://www.cepal.org/es/temas/agenda-2030-desarrollo-sostenible>.
- [2] Bart, J.C.J., Palmeri, N., y Cavallaro, S. (2010). Oleochemical sources: basic science, processing and applications of oils. *Biodiesel Science and Technology*, 62-113.
- [3] Anneken, D.J., Both, S., Christoph, R., Fieg, G., Steinberner, U., y Westfechtel, A. (2006). Fatty Acids. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (pp. 7064-92). Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [4] Biermann, U., Bornscheuer, U., Meier, M.A.R., Metzger, J.O., y Schäfer H.J. (2011). Oils and fats as renewable raw materials in chemistry. Renewable Raw Materials. *Angewandte Chemie International Edition*. 50, 3854-71.
- [5] Rupilius, W., y Ahmad, S. (2005). The Changing World of Oleochemicals. *Palm Oil Developments* 44, 15-28.
- [6] Union zur Förderung von Oel und Proteinpflanzen e.V., UFOP. (2018). *UFOP Report on Global Market Supply 2017/2018*. European and world demand for biomass for the purpose of biofuel production in relation to supply in the food and feedstuff markets. Berlín. Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO. (2019) *Food Outlook - Biannual Report on Global Food Markets*. Roma.
- [7] Speciality oleochemicals market expected to reach \$36.2 bn by 2027. (2020). *Focus on Surfactants*, 2020(7), 2. Recuperado de: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/oleochemicals-industry>.
- [8] Recuperado de <http://www.intagro.com/mapas/>
- [9] Recuperado de: <https://www.bcr.com.ar/es/mercados/investigacion-y-desarrollo/informativo-semanal/noticias-informativo-semanal/los-18>

- [10] Recuperado de: http://www.fao.org/faostat/en/#rankings/countries_by_commodity_exports.
- [11] International Union of Pure and Applied Chemistry. (2014). *Compendium of Chemical Terminology, Gold Book*. (pp. 554). Recuperado de: <http://goldbook.iupac.org/pdf/goldbook.pdf>.
- [12] Thomas, A. (2005). Fats and Fatty Oils. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (pp. 6991-7063). Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [13] Fessenden, R.J., y Fessenden, J.S. (1982). *Organic Chemistry*. Boston, EEUU: Willard Grant Press.
- [14] Smulders, E., Rybinski, W., Sung, E., Rähse, W., Steber, J., F. Wiebel, F., y Nordskog, A. (2007). Laundry Detergents. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (pp. 5453-636). Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [15] Ash, M. y Ash, I. (2013). *Handbook of cosmetic and Personal Care Additives*. Nueva York, EEUU: Synapse Information Resources, Inc.
- [16] Barel, A.O., Paye, M., Maibach, H.I. (2001). *Handbook of Cosmetic Science and Technology*. Nueva York, EEUU: Marcel Dekker, Inc.
- [17] Recuperado de: https://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU-ru_RU/function/conversions:/publish/common/upload/technical_journals/plastics_trendreports/Polyamide_pa.pdf.
- [18] Noweck, K., y Grafahrend, W. (2006). Fatty Alcohols. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (pp. 7093-115). Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [19] Yang, B., Gunstone, F.D., y Kallio, H. (2012). Oils containing oleic, palmitoleic, γ -linolenic stearidonic acids. En *Lipids for functional foods and nutraceuticals*. Vol. 13, Cap. 9, (pp. 263-90) Cambridge, Reino Unido: Woodhead Publishing Limited.
- [20] Hattori, H. y Ono, Y. (2015). *Solid Acid Catalysis. From Fundamentals to Applications*. Boca Raton (FL), EEUU: CRC Press.

- [21] Vyas, A.P., Verma, J.L., y Subrahmanyam, N. (2010). A review on FAME production processes. *Fuel* 89(1), 1-9.
- [22] Hill, E.F., Wilson, G.R., y Steinle, E.C.Jr. (1954). Production, properties, and uses of Fatty Alcohols. *Industrial and Engineering Chemistry*, 46(9), 1917-21.
- [23] Monick, J. A. (1979). Fatty Alcohols. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 56, 853-60. Noweck, K. (2011). Production, technologies and applications of Fatty Alcohols. Lecture at the 4th Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry. Karlsruhe, Alemania.
- [24] Fatty Alcohols-Global Market Trajectory and Analytics. Recuperado de: https://www.researchandmarkets.com/reports/5302661/fatty-alcohols-global-market-trajectory-and?gclid=Cj0KCQjwsdiTBhD5ARIsAlpW8CIYOr71ond6_xh6fzr6WGw7YWgvlOJO-3neQcjifWna-qqLJdqdu9QaApSUEALw_wcB
- [25] Knaut, J., y Richtler, H.J. (1985). Trends in Industrial Uses of Palm and Lauric Oils. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 62(2), 317-27.
- [26] Komp, H.D., y Kubersky, M.P. (1982). Fettalkohole. (p.p. 51). Düsseldorf, Alemania: Henkel.
- [27] Egan, R.R., Earl, G.W., Ackermann, J. (1984). Properties and uses of some unsaturated fatty alcohols and their derivatives. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(2), 324-29.
- [28] Phillips, W.D. (2009). Ashless phosphorus-containing lubricating oil additives. En Rudnick L.R. *Lubricant Additives Chemistry and Applications*. (pp. 63-122). Wilmington (DE), EEUU: CRC Press.
- [29] Richtler, H.J., y Knaut, H. (1984). Marketing and Economics of Oleochemicals in Western Europe. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 61(2), 160-75.
- [30] Smulders, E., Rybinski, W., Sung, E., Rähse, W., Steber, J., Wiebel, F., y Nordskog, A. (2007). Laundry Detergents. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (pp. 5453-5636). Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- [31] Lurgi Life Science Technologies. (2010). Fatty Alcohols Technology. Technical Brochure.
- [32] Kirk, R.E., y Othmer, D.F. (2004). Alcohols, Higher Aliphatic. En *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 1.* (pp. 439-52). Nueva York, EEUU: Wiley.
- [33] Kreutzer, U.R. (1984). Manufacture of fatty alcohols based on natural fats and oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(2), 343-48.
- [34] Gallei, E.F., Hesse, M., y Schwab E. (2008) Preparation of Solid Catalysts. Development of Industrial Catalysts. En Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., & Weitkamp, J. (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis.* (pp. 57-66). Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [35] Ponec, V. (1997). On the role of promoters in hydrogenations on metals; α - β unsaturated aldehydes and ketones. *Applied Catalysis A: General*, 149(1), 27-48.
- [36] Rylander, P.N. (1985). Chapter 4: Hydrogenation of Aldehydes and Ketones. (pp. 66-77). En *Hydrogenation Methods.* Orlando, (FL), EUA: Academic Press.
- [37] Zymalkowski, F. (1965). *Katalytische Hydrierungen in Organisch-Chemischen Laboratorium.* Stuttgart, Alemania: F. Enke Verlag.
- [38] Augustine, R.L. (1968). Reduction, Marcel Dekker, New York. Augustine, R.L. (1976). The Stereochemistry of Hydrogenation of α - β Unsaturated Ketones. *Advances in Catalysis*, 25(1), 56-80. Augustine, R.L. (1995). *Heterogeneous Catalysis in Organic Syntheses.* Marcel Dekker, EUA: New York.
- [39] Pines, H. (1981). *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions.* Academic Press, EUA: New York.
- [40] Bond, G.C. (1962). *Catalysis by Metals.* Academic Press, EUA: New York.
- [41] Wiberg, K.B., Crocker, L.S., y Morgan, K.M. (1991). Thermochemical studies of carbonyl compounds. 5. Enthalpies of reduction of carbonyl groups. *Journal of the American Chemists' Society*, 113(9), 3447-50.
- [42] Cremer, P.S., McIntyre, B.J., Salmeron, M., Shen Y.R., y Somorjai, G.A. (1995). Monitoring surfaces on the molecular level during catalytic reactions

- at high pressure by sum frequency generation vibrational spectroscopy and scanning tunneling microscopy. *Catalysis Letters*, 34(1-2), 11-18; Cremer, P.S., Stanners, C., Niemantsverdriet, J.W., Shen, Y.R., y Somorjai, G.A. (1995). The conversion of di- σ bonded ethylene to ethylidyne on Pt(111) monitored with sum frequency generation: evidence for an ethylidene (or ethyl) intermediate. *Surface Science*, 328(1-2), 111-18; Cremer P.S., y Somorjai, G.A. (1995). Surface science and catalysis of ethylene hydrogenation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91(20), 3671-77.
- [43] Delbecq, F., y Sautet, P. (1995). Competitive C=C and C=O adsorption of α - β -unsaturated aldehydes on Pt and Pd surfaces in relation with the selectivity of hydrogenation reactions: A theoretical approach. *Journal of Catalysis*, 152(2), 217-36.
- [44] Delbecq, F., y Sautet, P. (1993). Adsorption of aldehydes and ketones on platinum and palladium: influence of steps, open faces and metal nature: A theoretical study. *Surface Science*, 295(3), 353-73.
- [45] Delbecq, F., y Sautet, P. (2002). A Density Functional Study of Adsorption Structures of Unsaturated Aldehydes on Pt(111): A Key Factor for Hydrogenation Selectivity. *Journal of Catalysis*, 211(2), 398-406.
- [46] Avery, N.R. (1983). EELS identification of the adsorbed species from acetone adsorption on Pt(111). *Surface Science*, 125(3), 771-86.
- [47] Avery, N.R., Weinberg, W.H., Anton, A.B., y Toby, B.H. (1983). End-On and Side-On Bonding of Ketones to Surfaces: Acetone on the Ru(001) and Pt(111) Surfaces. *Physical Review Letters*, 51(8), 682-85.
- [48] Avery, N.R. (1985). Adsorption of hexafluoroacetone on platinum(111): is bonding end-on (η^1) or side-on (η^2)? *Langmuir*, 1(1), 162-66.
- [49] Davis, J.L., y Barteau, M.A. (1989). The influence of temperature and surface composition upon the coordination of acetone to the Pd(111) surface. *Surface Science*, 208(3), 383-403.

- [50] Houtman, C.J., y Barteau, M.A. (1991). Adsorbed states of acetone and their reactions on rhodium(111) and rhodium(111)-(2×2) oxygen surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(9), 3755-64.
- [51] Houtman, C.J., y Barteau, M.A. (1991). Divergent pathways of acetaldehyde and ethanol decarbonylation on the Rh(111) surface. *Journal of Catalysis*, 130(2), 528-46.
- [52] Brown, N.F., y Barteau, M.A. (1992). Reactions of 1-propanol and propionaldehyde on rhodium(111). *Langmuir*, 8(3), 862-69.
- [53] Houtman, C.J., y Barteau, M.A. (1991). Reactions of formic acid and formaldehyde on Rh(111) and Rh(111)-(2×2)O surfaces. *Surface Science*, 248(1-2), 57-76.
- [54] Anton, A.B., Avery, N.R., Toby, B.H., y Weinberg, W.H. (1986). Adsorption of acetone both on the clean ruthenium(001) surface and on the ruthenium(001) surface modified chemically by the presence of an ordered oxygen adatom overlayer. *Journal of the American Chemical Society*, 108(4), 684-94.
- [55] Davis, J.L., y Barteau, M.A. (1989). Polymerization and decarbonylation reactions of aldehydes on the Pd(111) surface. *Journal of the American Chemical Society*, 111(5), 1782-92.
- [56] Davis, J.L., y Barteau, M.A. (1990). Spectroscopic identification of alkoxide, aldehyde, and acyl intermediates in alcohol decomposition on Pd(111). *Surface Science*, 235(2-3), 235-48.
- [57] Henderson, M.A., Zhou, Y., y White, J.M. (1989). Polymerization and decomposition of acetaldehyde on ruthenium(001). *Journal of the American Chemical Society*, 111(4), 1185-93.
- [58] Dumesic, J.A., Huber, G.W., y Boudart, M. Principles of Heterogeneous Catalysis. En Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., & Weitkamp, J. (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. (pp. 1-15). Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- [59] Jenck, J., y Germain, J.E. (1980). High-pressure competitive hydrogenation of aldehydes, ketones, and olefins on copper chromite catalyst. *Journal of Catalysis*, 65(1), 141-49.
- [60] Claus, P., Lucas, M., y Schrödter, K. (1993). Einfluß von Zn und Sn auf die Chemoselektivität und Aktivität von Hydrierkatalysatoren für die Aktivierung der Carbonylgruppe. *Chemie Ingenieur Technik*, 65(5), 569-72.
- [61] Claus, P., y Hönicke, D. (1995). Control of the intramolecular selectivity in the gas phase hydrogenation of crotonaldehyde over supported bimetallic catalysts. En Scaros M.G., y Prunier M.L. (Ed.), *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker, EUA: New York, p. 431-35.
- [62] Didillon, B., Mansouk, A.E., Candy, J.P., Bournevelle, J.P., y Basset, J.M. (1991). Surface Organometallic Chemistry on Metals: Selective Hydrogenation of Citral into Geraniol and Nerol on Tin Modified Silica Supported Rhodium. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 59(1), 137-43; y Didillon, B., Candy, J.P., le Peletier, F., Ferretti, O.A., y Basset, J.M. (1993). Surface Organometallic Chemistry on Metals; Selective hydrogenation of citral on silica supported Rhodium modified by tetra-n-butyl Germanium, Tin and Lead. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 78(1), 147-54.
- [63] Galvagno, S., Milone, C., Neff, G., Donato, A., y Pietropaolo, R. (1993). Hydrogenation of cinnamaldehyde and citral over Ru supported catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 78(1), 163-70.
- [64] Claus, P., Lücke, B., y Schrödter, K. (1994). Steuerung der intramolekularen Selektivität bei der Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden durch Rh-Sn/SiO₂-Substituenteneinfluß. *Chemie Ingenieur Technik*, 66(7), 967-69.
- [65] Kluson, P., y Cervený, L. (1995). Selective hydrogenation over ruthenium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 128(1), 13-31.
- [66] Galvagno, S., Donato, A., Neri, G., y Petropaolo, R. (1991). Hydrogenation of C=C and C=O groups on ruthenium-tin catalysts. *Catalysis Letters*, 8(1), 9-14.

- [67] Galvagno, S., Milone, C., Donato, A., Neri, G., y Pietropaolo, R. (1993). Hydrogenation of citral over Ru-Sn/C. *Catalysis Letters*, 17(1-2), 55-61.
- [68] Deshpande, V.M., Patterson, W.R., y Narasirham, C.S. (1990). Studies on ruthenium-tin boride catalysts I. Characterization. *Journal of Catalysis*, 121(1), 165-73.
- [69] Mendes, M.J., Santos, O.A.A., Jordão, E., y Silva, A.M. (2001). Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 217(1-2), 253-62.
- [70] Voeste, T., y Buchold, H. (1984). Production of Fatty Alcohols from Fatty Acids. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 61(2), 350-52.
- [71] Pohl, J., Carduck, F., y Goebel, G. (1989). US Patent 4,855,273.
- [72] Rittmeister, W. (1965). US Patent 3,193,586
- [73] Rutzen, H., y Rittmeister, W. (1973). US Patent 3,729,520.
- [74] Demmering, G., Schütt, H., y Rutzen, H. (1975). DE-AS Patent 2,513,377.
- [75] Bertsch, H., Reinheckel, H., y Haage, K. (1964). Über die Reduktion ungesättigter Fettsäuren und deren Ester zu ungesättigten Fettalkoholen durch selektive katalytische Hochdruckhydrierung Eine Literaturübersicht. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 66(10) 763-73.
- [76] Bertsch, H., Reinheckel, H., y Haage, K. (1969). Über die Reduktion ungesättigter Fettsäuren und deren Ester zu ungesättigten Fettalkoholen durch selektive katalytische Hochdruckhydrierung III: Metallische und metallisch-oxidische Kupfer-Cadmium-Kontakte *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 71(5) 357-62.
- [77] Bertsch, H., Reinheckel, H., y Haage, K. (1969). Über die Reduktion ungesättigter Fettsäuren und deren Ester zu ungesättigten Fettalkoholen durch selektive katalytische Hochdruckhydrierung V: Die katalytische Wirkung von Mischoxiden und reinen Oxiden. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 71(10) 851-57.
- [78] Lindner, K. (1964) Tenside, Textilhilfsmittel, Waschrohstoffe. (pp. 144). Stuttgart, Alemania: Wissenschaftliche Verlags GmbH.

- [79] Coenen, J.W.E. (1975). Katalytische Prozesse auf dem Gebiet industrieller Fettsäureprodukte II. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 77(12) 461-67.
- [80] Qualeatti, G., y Germanas D. (1982). US Patent 4,340,546.
- [81] Qualeatti, G., y Germanas D. (1984). US Patent 4,446,073.
- [82] Kokubo, K., Tsukada, K., Miyabata, Y., y Kazama, Y. (1983). JP Patent 58,210,035.
- [83] Tsukada, K., y Miyabata, Y. (1984). JP Patent 5,995,227.
- [84] Tsukada, K., y Miyabata, Y. Fukuoka, K. (1984). JP Patent 59,106,431.
- [85] Pouilloux, Y., Austin, F., y Barrault J. (2000). Selective hydrogenation of methyl oleate into unsaturated alcohols: Relationships between catalytic properties and composition of cobalt-tin catalysts. *Catalysis Today*, 63(1), 87-100.
- [86] Klusoň, P., y Červený, L. (1995). Selective hydrogenation over rutenium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 128(1), 13-31.
- [87] Klusoň, P., y Červený, L. (1997). *Chemické listy*, 91(2), 100-04.
- [88] Scheur, F.T., y Staal, L.H. (1994). Effects of zinc addition to silica supported copper catalysts for the hydrogenolysis of esters. *Applied Catalysis A: General*, 108(1), 63-7.
- [89] Brands, D.S., Poels, E.K., Krieger, T.A., Makarova, O.V., Weber, C., Veer, S., *et al.* (1996). The relation between reduction temperature and activity in copper catalyzed ester hydrogenolysis and methanol synthesis. *Catalysis Letters*, 36(3), 175-82.
- [90] Brands, D.S., Poels, E.K., y Bliiek, A. (1996). The relation between pre-treatment of promoted copper catalysts and their activity in hydrogenation reactions. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 101(1), 1085-94.
- [91] Tagawa, T., Chikamatsu, N., Goto, S., y Imai, H. (1990). Preparation of a catalyst for hydrogenolysis of methyl oleate using hydrogen storage alloy. *Applied Catalysis*, 61(1) 209-18.
- [92] Claus, P., Lucas, M., Lücke, B., Berndt, T., y Birke, P. (1991). *Applied Catalysis A: General*, 79(1), 1-18.

- [93] Fleckenstein, T., Pohl, J., Carduck, F.J. (1992). US Patent 5,124,491.
- [94] Sánchez, M.A., Torres, G.C., Mazziere V.A., y Pieck, C.L. (2017). Selective hydrogenation of fatty acids and methyl esters of fatty acids to obtain fatty alcohols-a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92(1), 27-42.
- [95] Pouilloux, Y., Autin, F., Piccirilli, A., Guimon, C., y Barrault, J. (1998). Preparation of oleyl alcohol from the hydrogenation of methyl oleate in the presence of cobalt-tin catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 169(1), 65-75.
- [96] De Oliveira, V.K., Barrault, J., y Pouilloux, Y. (2009). Cis-trans isomerization of methyl cis-9-octadecenoate in the presence of cobalt tin catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 306(1), 102-06.
- [97] Pouilloux, Y., Autin, F., y Barrault, J. (2000). Selective hydrogenation of methyl oleate into unsaturated alcohols: relationships between catalytic properties and composition of cobalt-tin catalysts. *Catalysis Today*, 63(1), 87-100.
- [98] De Oliveira, K., Pouilloux, Y., y Barrault, J. (2001). Selective hydrogenation of methyl oleate into unsaturated alcohols in the presence of cobalt-tin supported over zinc oxide catalysts. *Journal of Catalysis*, 204(1), 230-37.
- [99] De Oliveira, V.K, Pouilloux, Y., y Barrault, J. (2012). High efficiency CoSn/ZnO catalysts for the hydrogenation of methyl oleate. *Catalysis Today*, 195(1), 71-75.
- [100] Nita, Y., Hiramatsu, Y., y Imanaka, T. (1990). Effects of preparation variables of supported-cobalt catalysts on the selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes. *Journal of Catalysis*, 126(1), 235-45.
- [101] Deshpande, V.M., Ramnarayan, K., y Narasimham, C.S. (1990). Preparation of oleyl alcohol from the hydrogenation of methyl oleate in the presence of cobalt-tin catalysts. *Journal of Catalysis*, 121(1), 174-82.
- [102] Echeverri, D.A., Marín, J.M., Restrepo, G.M., y Ríos, L.A. (2009). Characterization and carboxylic hydrogenation of methyl oleate over Ru-

- Sn/Al₂O₃: effects of metal precursor and chlorine removal. *Applied Catalysis A: General*, 366(2), 342-47.
- [103] Sánchez, M.A., Mazzieri, V.A., Vicerich, M.A., Vera, C.R., y Pieck, C.L. (2015). Influence of the support material on the activity and selectivity of Ru-Sn-B catalysts for the selective hydrogenation of methyl oleate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(27), 6845-54.
- [104] Corradini, S.A., Lenzi, G.G., Lenzi, M.K., Soares, C.M.F., y 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), 4865-70.
- [105] Hill, V.G. y Sehnke, E.D. (2006) Bauxite. En Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M., Krukowski, S.T. (Ed.), *Industrial Minerals & Rocks. Commodities, Markets and Uses*. (pp. 227-61). Littleton (CO), EEUU: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.
- [106] Schüth F., Hesse, M., y Unger K. (2008). Precipitation and Coprecipitation. En Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., y Weitkamp, J. (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. (pp. 113). Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [107] Euzen, P., Raybaud, P., Krokidis, X., Toulhoat, H., Le Loarer, J.L., Jolivet, J.P. y Froidefond C. (2002). En Schuth, F., Sing, K.S.W. & Weitkarnp, J. (Ed.), *Handbook of Porous Solids*. (pp. 1591-1668). Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [108] Parera, J.M. (Ed.), Fígoli, N.S., Antos, G.J., Aitani, A.M. (1995). *Catalytic Naptha Reforming: Science and Tecnology*. New York, EEUU: Marcel Dekker Inc. Cap 3.
- [109] Cutler, I.B. (1970). "Sintered Alumina and Magnesia". En Alper, A.M. (Ed.), *Refractory Materials, Vol. 5. Part III Magnesia, Alumina, Beryllia Ceramics: Fabrication, Characterization and Properties High Temperature Oxides*. (pp. 137). Houston (TX), EEUU: Academic Press.
- [110] Hagen, J. (2015). *Industrial Catalysis. A Practical Approach*. (pp. 207). Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- [111] Shriver, D.F, Atkins, P.W., Langford, C.H. (1994). *Inorganic chemistry*. Oxford, Inglaterra: Oxford University Press.
- [112] Murphy, P., and Frick, L. (2006). Titanium. En Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M., Krukowski, S.T. (Ed.), *Industrial Minerals & Rocks. Commodities, Markets and Uses*. (pp. 987-1003). Littleton (CO), EEUU: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.
- [113] Chang, H., y Huang, P.J. (1998). Thermo-Raman studies on anatase and rutile. *Journal of Raman Spectroscopy*, 27, 97-102.
- [114] Gnaser, H., Huber, B., y Ziegler, C. (2004). Nanocrystalline TiO₂ for Photocatalysis. En Nalwa H.S. (Ed.), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 6 (pp. 505-35). Stevenson Ranch (CA), EEUU: American Scientific Publishers.
- [115] Schneider, M., y Baika A. (1997). Titania-based aerogels. *Catalysis Today*, 35(3), 339-65.
- [116] Lozano H.G. (2006). *Síntesis y caracterización de catalizadores de NiO-MoO₃ soportados en óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ para la eliminación de compuestos azufrados contenidos en diesel*. Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- [117] Murphy, P., and Frick, L. (2006). Titanium. En Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M., Krukowski, S.T. (Ed.), *Industrial Minerals & Rocks. Commodities, Markets and Uses*. (pp. 987-1003). Littleton (CO), EEUU: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.
- [118] Hadjiivanov, K., y Klissurski, D.G. (1996). Surface Chemistry of Titania (Anatase) and Titania-supported. *Catalysts Chemical Society Reviews*, 25, 61-69.
- [119] Jenie, S.N.A., Kusuma, D.S., Kristiani, A. Laksmono, A., & Tursiloadi, S. (2010). Preparation and characterization of sulfated titania catalysts for the isomerisation of citronellal. *International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS*, 10(6), 5-10.



HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ÁCIDOS Y ÉSTERES PARA OBTENER ALCOHOLES GRASOS
INSATURADOS CON CATALIZADORES DE METAL NOBLE SOPORTADO

CAPÍTULO II

OBJETIVOS



2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Estudiar las propiedades y características de catalizadores bimetálicos de metal noble (Rh) soportado, para su utilización en procesos mejorados de síntesis de acoholes grasos (alcohol oleico) a partir de ácido oleico y oleato de metilo. Por proceso mejorado se entiende aquel que opera en condiciones de presión y temperatura de reacción menores a los del proceso tradicional (250C, 200 atm) o con selectividad y conversión mayores.

2.2. Objetivos Específicos

- 2.2.1. Determinar la influencia del contenido de promotor (Sn) en catalizadores de metal noble soportado Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃ en la reacción de hidrogenación selectiva de ácido oleico, para la obtención de alcohol oleico.
- 2.2.2. Identificar las condiciones óptimas de operación (temperatura, presión, masa de catalizador) en la reacción de hidrogenación selectiva de ácido oleico, para obtener el máximo rendimiento a alcohol oleico, con el catalizador Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃ que haya mostrado el mejor desempeño.
- 2.2.3. Estudiar el efecto del método de preparación, para optimizar el rendimiento a alcohol oleico a través de la hidrogenación selectiva de ácido oleico.
- 2.2.4. Comparar el desempeño catalítico de los catalizadores Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃ y Rh-Sn-B/TiO₂, la influencia del soporte en la hidrogenación selectiva de ácido oleico.

- 2.2.5.** Definir las condiciones óptimas de operación (temperatura, presión) en la reacción de hidrogenación selectiva de oleato de metilo a alcohol oleico, con el catalizador Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃ seleccionado en el inciso 2.2.1.
- 2.2.6.** Estudiar las distintas interacciones entre metal, promotor y soportes mediante técnicas de caracterización.



HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ÁCIDOS Y ÉSTERES PARA OBTENER ALCOHOLES GRASOS
INSATURADOS CON CATALIZADORES DE METAL NOBLE SOPORTADO

CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL



3. Experimental

3.1. Fundamentos en la preparación de catalizadores

El proceso de preparación de los catalizadores heterogéneos determina las características y propiedades que posea el material y, por ende, su desempeño en la reacción de interés. Por consiguiente, el objetivo principal de la preparación de los catalizadores heterogéneos es obtener una distribución adecuada de la fase activa, de acuerdo a los requerimientos de dispersión, estado de oxidación e interacción con el soporte, con el fin de aumentar su desempeño catalítico y reducir al máximo las posibilidades de desactivación. De acuerdo a lo anterior, la química inorgánica, la química de coordinación, la química de superficies y de coloides están involucradas en el proceso de preparación, y brindan algunas herramientas para darle explicación a las interacciones metal-soporte, metal-metal y metal reactivos/productos, advirtiendo sus particularidades y ayudando a buscar alternativas para mejorar el desempeño de los catalizadores. Con el fin de satisfacer las necesidades de la reacción y el desempeño catalítico, las etapas del método de preparación de catalizadores heterogéneos son:

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

En ocasiones, se requiere que la fase metálica esté uniformemente distribuida sobre toda la superficie del soporte, y en otras, es necesario que haya pequeñas aglomeraciones metálicas (*clusters*) para que se lleve a cabo la reacción de interés [1,2]. Generalmente, luego de la reacción, la fase activa puede perder la dispersión inicial que puede recuperarse en otra etapa de reducción, aunque la distribución

inicial del metal está determinada por la concentración del precursor en la impregnación.

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

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

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

Debido a la fuerte interacción precursor-soporte, la redistribución durante la etapa de secado no es probable y la distribución final de la fase activa es principalmente determinada en la etapa de impregnación.

Caso 2: En este caso existe una débil interacción entre el precursor metálico y el soporte. Las cantidades del compuesto adsorbido comparados con las del compuesto en solución son pequeñas obteniéndose un perfil de concentración uniforme en todo el poro del *pellet* durante la etapa de impregnación. Dado que el compuesto solo es adsorbido débilmente o permanece en solución dentro del poro, la redistribución durante el secado depende del tipo de sistema de poros y de la velocidad del proceso de secado. Por ejemplo, para un *pellet* con poros uniformes la evaporación comienza en la superficie externa y la interface gas-líquido se mueve hacia

el interior; la concentración del precursor aumenta en el menisco y el compuesto se deposita en las paredes del poro. Pero si el proceso de secado es muy lento, el compuesto difunde al interior del *pellet*, dando como resultado su deposición en el centro del mismo [2]. Por tanto, la distribución no uniforme de los precursores de la fase activa se origina en la etapa de impregnación o en la redistribución durante la etapa de secado o en ambas etapas, dependiendo de la fuerza de adsorción del precursor en la superficie del soporte.

3.2. Introducción del precursor metálico

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

3.2.1. Catalizadores Monometálicos

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

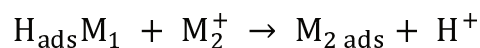
- b) *Impregnación con exceso de solución*: En este método se emplea un volumen de líquido mayor que el volumen de poros, de manera que no queda adsorbido todo el precursor en el soporte. Este método puede conducir a una mejor distribución del precursor [3].

3.2.2. Catalizadores bi y multimetálicos

Los métodos más comunes involucran la impregnación directa del soporte con una solución que contiene los precursores de metálicos y/o sus promotores en condiciones controladas de pH y temperatura. Otros métodos más sofisticados están basados en la impregnación de complejos órgano-bimetálicos [4, 5], la adsorción de complejos iónicos bimetálicos en los poros internos del catalizador [6] y métodos electroquímicos que controlan el potencial de la deposición durante la preparación [7, 8]. El método de reacción superficial, algunas veces llamado método de reducción catalítica, involucra la reacción redox entre hidrógeno adsorbido y precursor del segundo metal en solución [9, 10]. A continuación, se detallan brevemente los distintos métodos utilizados en la preparación de catalizadores multimetálicos.

3.2.2.1. Método de la recarga

Esta técnica es muy utilizada en el laboratorio para favorecer el depósito de un segundo metal sobre el primer metal pre-reducido [9-11]. El catalizador monometálico se modifica por reacciones superficiales entre el hidrógeno adsorbido sobre el primer metal depositado y el catión del segundo metal en solución según el siguiente esquema:



Donde:

- $H_{ads}M_1$: Hidrógeno adsorbido sobre la superficie del metal
 M_2^+ : Catión del segundo metal en solución
 $M_{2\ ads}$: Segundo metal adsorbido

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

3.2.2.2. Método de reducción catalítica

Este método tiene el mismo principio que el método de la recarga. Esta técnica permite el depósito de cantidades superiores del segundo metal dado que no está limitada por la cantidad de hidrógeno adsorbido inicialmente sobre el primer metal depositado. Esto se debe a que la deposición del segundo metal se hace bajo atmósfera de H_2 , y las moléculas de hidrógeno consumidas durante la reducción del segundo metal son restituidos por el hidrógeno que se administra continuamente al sistema.

3.2.2.3. Métodos de impregnación de complejos órgano-bimetálicos

La metodología de adición de un segundo metal tiene significativa importancia en el desempeño del catalizador debido a que afecta la dispersión y el grado de interacción entre los metales. Por esta razón, muchos investigadores han elegido una técnica de agregado del segundo metal, cuya impregnación es controlada por la reacción de un compuesto órgano-metálico con la superficie metálica del primer metal depositado: la reacción química de compuestos órgano-metálicos en la superficie [12-16]. Esta técnica permite la modificación de catalizadores metálicos para obtener sistemas bimetalicos de manera controlada, con propiedades específicas en las reacciones tales como la deshidrogenación de parafinas, obtención de gas de síntesis a partir de metano e hidrogenación del grupo carbonilo [17-21]. Por ejemplo, en la hidrogenación de crotonaldehído, la mayor selectividad a alcohol crotilico se obtiene con catalizadores preparados por esta técnica en comparación con los resultados de catalizadores preparados por los métodos clásicos de impregnación. Esto evidencia cómo es posible mejorar la eficiencia del sistema catalítico controlando su proceso de preparación [22, 23].

3.2.2.4. Método de co-impregnación

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

3.2.2.5. Método de impregnaciones sucesivas

Este método consiste en depositar inicialmente un metal y activarlo por calcinación-reducción. Posteriormente, se adiciona la solución precursora del segundo metal y luego de las etapas de secado se activa por calcinación-reducción. Se ha reportado que el orden de impregnación de los precursores modifica la interacción entre los metales y la acidez del soporte, por lo tanto, varían sus propiedades catalíticas [24-26].

3.3. Secado

Luego de la impregnación de las sales precursoras, el catalizador es secado. El tratamiento térmico debe ser suave, en el rango de temperaturas de 100 a 220 °C, para eliminar el solvente usado (orgánico o inorgánico) en la impregnación del precursor y que permanece en los poros del soporte. La velocidad de secado depende del método empleado: un secado lento se puede lograr en estufas de secado; un secado medianamente veloz, a través de secadores de lecho fluidizado, y un secado rápido por medio de un proceso tipo *spray* [5]. Esta operación puede causar movimientos sustanciales de la solución y por lo tanto una redistribución significativa de los precursores aún disueltos en el soporte. Para catalizadores de reformado, en que el precursor es uniformemente impregnado en presencia de HCl, se encuentra completamente fijo por lo que su redistribución puede ser ignorada [27].

3.4. Calcinación

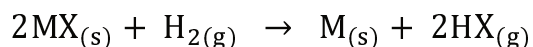
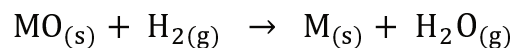
Una vez que se ha eliminado el solvente del catalizador proveniente de la etapa de impregnación, es necesario realizar la calcinación, que constituye un tratamiento a temperaturas medianamente elevadas con el objetivo de descomponer el precursor metálico [3-5]. La calcinación se lleva a cabo en atmósfera oxidante (corriente aire o en presencia de oxígeno), y suceden las siguientes transformaciones:

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

La calcinación afecta la reducibilidad, la dispersión y la distribución del metal en el catalizador. La reducibilidad se ve afectada sólo en el caso en que, se formen soluciones sólidas muy estables entre el soporte y el óxido metálico formado, debido a tratamientos a altas temperaturas. Una disminución en la facilidad de reducción puede compensarse con un aumento en la temperatura de reducción y en muchos casos se busca un aumento de la interacción soporte-precursor para lograr una alta dispersión del metal en el catalizador final. En general, si el precursor se impregna en presencia de HCl, la calcinación en aire produce una disminución en el contenido de cloro del soporte. Esta disminución se acentúa con la presencia de pequeñas cantidades de agua en el aire [28].

3.5. Activación del catalizador

La última etapa en la preparación de los catalizadores es su activación, que consiste en la transformación del precursor metálico o su óxido al estado metálico, es decir su reducción total [3-5]. Comúnmente, este paso se realiza bajo flujo de hidrógeno puro. El proceso de reducción de óxidos y haluros metálicos puede representarse por:



Las reacciones de reducción son topoquímicas, es decir se inician en distintos sitios en la superficie del sólido, seguidas de una propagación de la zona de reacción desde dichos centros a través del sólido [1].

3.6. Precusores metálicos

Con el objetivo de sintetizar catalizadores de manera eficiente y reproducible, es necesario tener control sobre las variables que afectan el proceso como la concentración, dispersión y localización del metal en el producto final. Esto puede conseguirse para un dado soporte con una acertada elección del precursor y de las condiciones de impregnación.

3.6.1. Precursor de Rodio

Se prepara una solución madre de RhCl_3 hidratado con una concentración de 4,5 mg/mL de Rh. El cloruro de rodio anhidro es un sólido rojo, posee una conformación isoestructural con el AlCl_3 , es insoluble en agua y en ácidos [29], sin embargo, una forma soluble en agua puede obtenerse por calentamiento de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 180°C en una corriente de cloruro de hidrógeno seco [30].

El reactivo utilizado en esta tesis es cloruro de rodio (III) hidratado (209,26 g/mol, base anhidra), Sigma-Aldrich® (CAS 20765-98-4), cuya presentación es en polvo de color rojo, negro-rojo o negro, con una pureza del 98% (38-40% Rh). Esta sal es diluida en una solución acuosa de HCl a una temperatura $60\text{-}80^\circ\text{C}$, que se valora para su uso en las distintas preparaciones, y es conservada en frasco de vidrio color caramelo para evitar posibles alteraciones. La solución acuosa de cloruro de rodio (III) es de color rojo oscuro y cambia a una tonalidad rojo-naranja cuando se impregna sobre la alúmina.

3.6.2. Precursor de Estaño

El cloruro de estaño es un compuesto nocivo e irritante. Es soluble en agua, y se utiliza en la industria química como compuesto intermedio en la preparación de sales estannosas, como agente reductor en la industria farmacéutica, en la extracción y purificación de metales preciosos, en el tinte e impresión de textiles y en la industria del cristal para el plateado en la fabricación de espejos. En la presente tesis se usa cloruro estannoso dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 225,63 g/mol) marca Cicarelli® (CAS 10025-69-1). El mismo se presenta pequeños cristales de color blanco, como se dijo anteriormente es soluble en agua a temperatura ambiente, con lo cual las soluciones preparadas para la preparación de catalizadores se realizaron con agua desmineralizada.

La solución de SnCl_2 es inestable por lo tanto se prepara minutos antes de su uso de acuerdo al siguiente procedimiento: Se pesa la cantidad de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con el fin de obtener el porcentaje requerido de metal en el catalizador (30 mg Sn/ml), luego se agregan 15-20 ml de agua desmineralizada. Esta solución se calienta hasta el punto de ebullición durante 10 minutos, posteriormente se adiciona gradualmente HCl concentrado (37%) hasta desaparición del color en la solución. Luego se enfría, se transfiere cuantitativamente a un matraz volumétrico de 50 ml y es llevada a volumen con agua desmineralizada.

3.7. Preparación de los catalizadores para la hidrogenación de ácido oleico y oleato de metilo

Para el desarrollo experimental de esta tesis, los catalizadores son co-impregnados a través del método de exceso de solución. Las soluciones que se utilizan para la preparación de catalizadores son:

- ✓ Cloruro de Rodio (III), $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4,5 mg Rh/ml)
- ✓ Cloruro de Estaño (II), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30 mg Sn/ml)

3.7.1. Co-impregnación por vía húmeda

Los catalizadores se preparan de acuerdo al método descrito por Shoenmaker-Stolk *et al.* [31] con algunas modificaciones. Los soportes son humedecidos con una solución que contiene la cantidad exacta de metal teniendo en cuenta el volumen de poros del soporte (0,5 ml/g). Debido a que la solución precursora de Rh posee una concentración menor a la requerida para impregnar el sólido por humedad incipiente, es necesario agregar un poco más de esta solución hasta lograr la carga de metal deseada. El catalizador impregnado con las soluciones de Rh y Sn, se deja en reposo por 12 horas. Después de la etapa de impregnación del precursor metálico, los catalizadores se secan a temperatura ambiente durante toda la noche. Se preparan catalizadores monometálicos de 1%Rh y 2%Sn. De la misma manera, se preparan catalizadores bimetálicos; el contenido de rodio para todos los catalizadores bimetálicos preparados se mantiene fijo en 1% en peso; el porcentaje de Sn varía de 1% hasta 5%.

3.7.2. Reducción Química (borohidruro de sodio)

Posterior a la impregnación y secado de los catalizadores, monometálicos y bimetálicos, los precursores metálicos son reducidos adicionando lentamente gota a gota una solución acuosa de borohidruro de sodio (1.1 g NaBH₄ en 100 ml para 5 g de catalizador), para permitir la reducción completa de los metales y para evitar un aumento excesivo de la temperatura que desarrolla el proceso de reducción. Una vez reducidos, se dejan 12 horas en contacto con la solución, y luego los sólidos son filtrados y lavados con agua desmineralizada hasta un pH aproximado de 7 [32-34]. La Figura 3.1 esquematiza de forma general el proceso de preparación de los catalizadores Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃ y Rh-Sn-B/TiO₂.

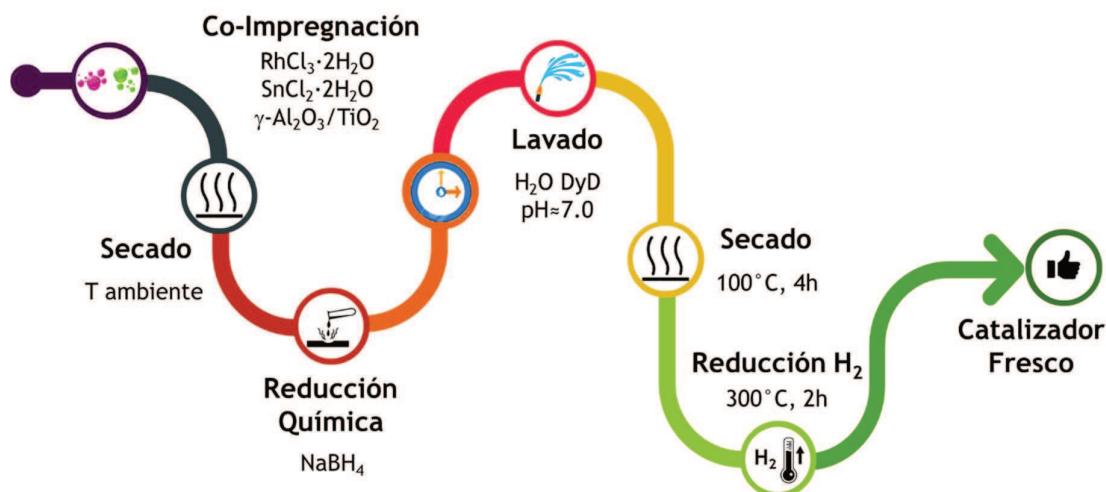


Figura 3.1: Proceso de preparación de catalizadores Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃ y Rh-Sn-B/TiO₂.

3.8. Catalizadores estudiados para la hidrogenación selectiva de ácido oleico y oleato de metilo

Tabla 3.1: Catalizadores estudiados para la hidrogenación de ácido oleico y oleato de metilo.

	Catalizador	Abreviación	Observaciones
Monometálicos	1%Rh-B/ Al_2O_3	Rh-B	Red. NaBH_4 , 300° C H_2
	1%Rh-B/ TiO_2	Rh-B-T	Red. NaBH_4 , 300° C H_2
	2%Sn-B/ Al_2O_3	Sn-B	Red. NaBH_4 , 300° C H_2
	2%Sn-B/ TiO_2	Sn-B-T	Red. NaBH_4 , 300° C H_2
Bimetálicos	1%Rh-1%Sn-B/ Al_2O_3	RhSn1-B	Red. NaBH_4 , 300° C H_2
	1%Rh-2%Sn-B/ Al_2O_3	RhSn2-B	Red. NaBH_4 , 300° C H_2
	1%Rh-3%Sn-B/ Al_2O_3	RhSn3-B	Red. NaBH_4 , 300° C H_2
	1%Rh-4%Sn-B/ Al_2O_3	RhSn4-B	Red. NaBH_4 , 300° C H_2
	1%Rh-5%Sn-B/ Al_2O_3	RhSn5-B	Red. NaBH_4 , 300° C H_2
	1%Rh-1%Sn-B/ TiO_2	RhSn1-B-T	Red. NaBH_4 , 300° C H_2
	1%Rh-2%Sn-B/ TiO_2	RhSn2-B-T	Red. NaBH_4 , 300° C H_2
	1%Rh-3%Sn-B/ TiO_2	RhSn3-B-T	Red. NaBH_4 , 300° C H_2
	1%Rh-4%Sn-B/ TiO_2	RhSn4-B-T	Red. NaBH_4 , 300° C H_2
	1%Rh-5%Sn-B/ TiO_2	RhSn5-B-T	Red. NaBH_4 , 300° C H_2

3.9. Caracterización de los catalizadores

La caracterización de catalizadores agrupa diversas técnicas instrumentales, como Espectroscopía de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES), Sortometría, Reducción a Temperatura Programada (TPR), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Quimisorción de Monóxido de Carbono (CO), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Adsorción de CO acoplada a Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR-CO); Difracción de Rayos X, Desorción a Temperatura Programada de Piridina (TPD-Py), Deshidrogenación de Ciclohexano (DHC) e Hidrogenólisis de Ciclopentano (HCP).

3.9.1. Superficie específica y distribución del tamaño de poro

La superficie específica de los catalizadores se determina a una temperatura de -196°C en un equipo automático Micromeritics ASAP-2000. Antes de los experimentos de adsorción, las muestras son desgasadas a 140°C durante 2 h a una presión de 10^{-5} torr para eliminar la humedad. Se utiliza el método de BET [35] en el rango de presión relativa $0.05 < P/P_0 < 0.27$. El valor de área ocupada por una molécula de nitrógeno adsorbida se considera igual a 0.164 nm^2 a -196°C . La distribución del radio medio de poro se determina utilizando la metodología BJH.

3.9.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) es una técnica de fotoelectrones cuantitativa no destructiva, que se usa para analizar la superficie de los sólidos (20 a 30 Å de profundidad). Esta técnica se basa en la explicación de Einstein del efecto fotoeléctrico [36].

En un experimento de XPS, la superficie a ser analizada se pone primero en un ambiente de ultra alto vacío ($> 10^{-9}$ torr) y luego se irradia con un haz de rayos X de aproximadamente 1keV de energía, causando con ello la fotoemisión de

electrones pertenecientes a los niveles profundos (principalmente) y a los niveles de valencia de los átomos de la superficie. Los niveles profundos se definen como las capas cuánticas internas que no participan en el enlace químico, mientras que, los niveles de valencia están constituidos por los electrones que participan en el enlace químico del átomo.

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

Las mediciones de XPS se llevan a cabo utilizando un equipo Multitechnique System (SPECS) provisto de una fuente de rayos X dual de Mg/Al y un analizador semiesférico PHOIBOS 150 que opera en modo fijo (FAT). Los espectros se obtienen con energía de paso de 30 eV, la fuente de rayos X Mg K α se opera a 200 vatios y 12 kV. La presión de trabajo en el analizador de la cámara se mantiene en un rango inferior a $5,9 \cdot 10^{-7}$ Pa. Los análisis XPS se realizan en los sólidos acondicionados después de un pretratamiento con hidrógeno/argón a 400°C en la cámara de reacción del espectrómetro. Se registran las regiones espectrales correspondientes a las capas C 1s, Sn 3d, Rh 3d, Cl 2p, O 1s, Al 2p, Ti 2p, B 1s, Cl 2p y Na 1s para cada muestra, según corresponda.

El tratamiento de los datos se realiza con el programa Casa XPS (Casa Software Ltd., UK). Las áreas de los picos se determinan por integración empleando una línea de base tipo *shirley*. Los picos son considerados como una mezcla de funciones Gaussiana/Lorenzana en una relación de 70/30. Para la

cuantificación de los elementos, se utiliza el factor de sensibilidad proporcionados por el fabricante. Se realiza una cuidadosa deconvolución de los espectros debido a la superposición de picos que se dan en las especies que son objeto de estudio.

Los picos $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$ de Rh aparecen separados aproximadamente por 4,7 eV, valor de los espectros patrón que se presentan en los manuales [37, 38]. El estado electrónico superficial del Rh y Cl y sus relaciones atómicas se estudian siguiendo las posiciones de los picos de Rh $3d_{5/2}$ y Cl 2p, La determinación de las relaciones atómicas superficiales se realizaron por comparación del área bajo los picos aplicando las correcciones descritas por Borade *et al.* [39].

Las señales correspondientes a Sn $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ aparecen entre 480 y 500 eV, pero debido a que poseen una muy baja diferencia de energía de enlace entre los picos característicos (menor a 0.5 eV), esta técnica presenta inconvenientes para detectar los picos correspondientes a los estados de oxidación Sn^{+2} y Sn^{+4} . Para el análisis de los catalizadores soportados en Ti, se utiliza un ánodo de Aluminio, debido a que con el ánodo de Magnesio el Na proveniente de la sal reductora de NaBH_4 genera un pico Auger que se superpone con la región C 1s-Rh 3d. El elemento Boro, B 1s se analiza en la región entre 188 a 193 eV.

3.9.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La técnica de TPR permite el estudio de la reducibilidad de las especies adsorbidas en un catalizador sólido y el grado de interacción entre los metales. Su fundamento radica en que de acuerdo a la temperatura a la que ocurre la reducción, se pueden identificar las especies metálicas. Los resultados están influenciados por variaciones en las condiciones experimentales, tales como la naturaleza del medio reductor, pre-acondicionamiento de la muestra y velocidad de calentamiento. Sin embargo, cuando cada experimento se realiza bajo las mismas condiciones, esta técnica da información útil sobre la reducibilidad de especies presentes en las muestras [40, 41]. La reducibilidad se mide por el consumo de H_2 durante un programa lineal de calentamiento.

Se utiliza un equipo Ohkura TP 2002S equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Una masa conocida de catalizador se calienta bajo corriente de aire a 400°C durante 1 hora (10°C/min), luego se lleva a temperatura ambiente con pasaje de aire, el cual posteriormente es barrido de la superficie con flujo de N₂ durante 15 minutos; a continuación, se activa el flujo de la mezcla reductora (5% H₂/N₂) a temperatura ambiente. Una vez está estabilizado el sistema, se aumenta la temperatura en forma lineal hasta 700°C con un gradiente de 10°C/min. Durante toda la experiencia se monitorea el caudal de hidrógeno (5% H₂/Ar) que pasa por la muestra por medio de un detector de conductividad térmica (TCD). En caso de que una determinada sustancia se reduzca, se detecta un consumo de hidrógeno, y la diferencia de concentración de hidrógeno entre la corriente de gas de entrada y de salida se relaciona con su reducción. El consumo de hidrógeno se registra en función de la temperatura y se obtienen los perfiles correspondientes para cada catalizador.

3.9.4. Quimisorción de gases

El método más comúnmente empleado para determinar el área superficial de un metal es la quimisorción selectiva de gases [42, 43]. Esta técnica consiste en medir el volumen de gas adsorbido para cubrir una monocapa. La quimisorción de gases es irreversible, rápida y usualmente de monocapa. Se requiere conocer la estequiometría para relacionar el número de moléculas de gas adsorbido con el número de átomos superficiales. Se realiza con H₂, O₂ o CO, que se unen formando enlaces con los metales. Las experiencias se realizaron en un equipo de pulso acondicionado en el laboratorio, cuyo esquema puede observarse en la **Figura 3.2**.

La muestra de catalizador (0,10 g) se reduce bajo corriente de H₂ (500°C, 30ml/min, 1h). Concurrido este tiempo, se hace circular una corriente de N₂ durante 1 h a 500°C con el fin de eliminar el hidrógeno adsorbido sobre el catalizador, y finalmente el sistema se enfría en corriente de N₂ hasta temperatura ambiente. Se inyectan pulsos de 0.42 ml de una mezcla de 3.5% de CO/N₂ cada 3 minutos aproximadamente. El CO que no es adsorbido, pasa a través

de un reactor que es alimentado con H_2 , que contiene un catalizador de Ni-Kieselguhr que lo transforma en metano con una eficiencia del 100%. El CH_4 producido que sale del sistema, se detecta por el detector FID de un cromatógrafo de gases.

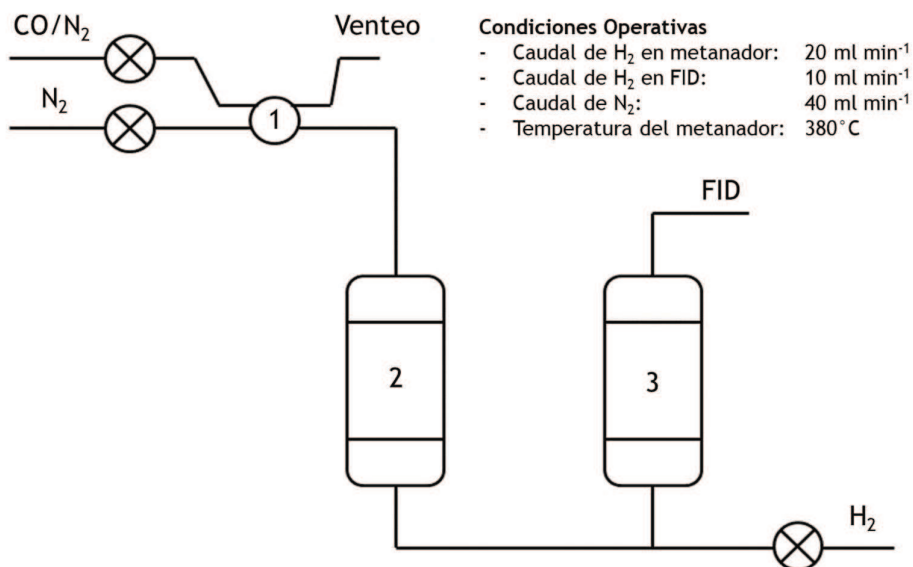


Figura 3.2: Esquema del equipo de quimisorción de CO. 1: Válvula de muestreo. 2: Reactor. 3: Metanador.

La cantidad de CO adsorbido sobre los catalizadores se determina por comparación del tamaño de los pulsos adsorbidos y el tamaño de los pulsos después de la saturación. El catalizador se considera saturado cuando no se detectan cambios significativos en el tamaño del pulso (altura y área del pico cromatográfico). De manera previa se analiza un blanco experimental de $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para verificar que este material no adsorbe CO en su superficie.

3.9.5. Desorción de piridina a temperatura programada (TPD-Py)

La desorción de amoníaco y de compuestos orgánicos nitrogenados como piridina, isopropilamina o butilamina a temperatura programada, juegan un rol importante para determinar la acidez superficial de un gran número de catalizadores sólidos [44]. La desorción a temperatura programada por el método

dinámico involucra un pretratamiento para eliminar cualquier especie adsorbida en la superficie activa. En el desarrollo de esta tesis el catalizador en polvo se pone en contacto con piridina pura (Merck®, 99.9%) en un recipiente limpio y seco; el exceso de piridina se evapora bajo cabina extractora a temperatura ambiente hasta obtener un polvo seco. La muestra se carga en un microrreactor de cuarzo, y queda soportada en su interior sobre un lecho de lana de cuarzo. La temperatura se incrementa con una velocidad controlada, mientras que una corriente constante de gas inerte (N_2 , 40 ml/min) se mantiene sobre la muestra. Se realiza una primera etapa de calentamiento ($110^\circ C$ por 2 horas) con el fin de desorber la piridina débilmente adsorbida.

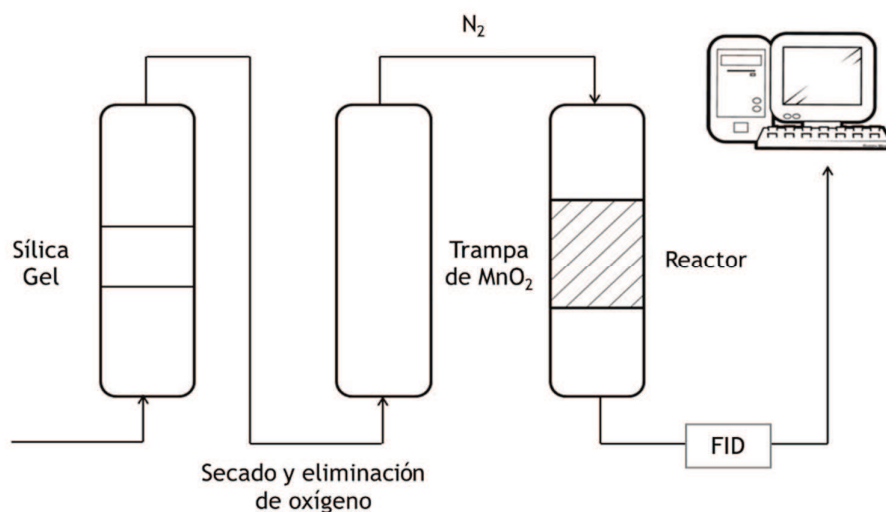


Figura 3.3: Diagrama de equipo de TPD-Py usada en el laboratorio.

Finalmente, la temperatura del horno es incrementada de manera controlada hasta $600^\circ C$ a una velocidad de $10^\circ C/min$. El gas inerte y las moléculas desorbidas se monitorean con un detector FID. La señal obtenida por cromatografía es proporcional a la cantidad de moléculas desorbidas; la cantidad desorbida de piridina a una temperatura específica provee información acerca del número, fuerza y heterogeneidad de los sitios de adsorción, en este caso sitios ácidos. Posteriormente los datos se grafican como cantidad adsorbida en función de la temperatura. Las experiencias se realizan en un equipo de laboratorio cuyo esquema puede observarse en la **Figura 3.3**.

3.9.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

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

Un microscopio electrónico de transmisión utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultra fina (electrón transparente, no mayor de un par de miles de Angstroms) y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra. Por lo tanto, el equipo emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces. Las microfotografías electrónicas de transmisión (TEM) se obtienen usando un microscopio Jeol JEM 2100. Los catalizadores soportados son molidos en un mortero de ágata y dispersados en etanol. Una gota diluida de cada dispersión se ubica en una rejilla de cobre de 150 mesh cubierta de carbono.

3.9.7. Difracción de rayos X (DRX)

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

constructiva y los que no están en fase dan lugar a la interferencia destructiva. Para la interferencia constructiva se, se cumple la Ley de Bragg:

$$2d \text{ Sen}\theta = n\lambda$$

d: distancia interplanar

λ : longitud de onda de la fuente de rayos X

n: número entero que representa el orden de difracción

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

3.9.8. Deshidrogenación de Ciclohexano (DHC)

Esta reacción permite evaluar la actividad de la fase metálica del catalizador, siendo ésta una función del número de átomos de metal expuesto y no del tamaño del cristal, esto quiere decir que es una reacción no sensible a la estructura del catalizador [45].

La reacción se lleva a cabo en un reactor de vidrio, con una masa de catalizador de 50 mg, a una temperatura de 350°C y presión atmosférica, bajo una corriente de hidrógeno de 36 ml min^{-1} y un caudal de ciclohexano $0,74 \text{ ml h}^{-1}$ (Merck 99.9%). Previamente, el catalizador es reducido a 500°C durante 1 hora con hidrógeno. Las inyecciones se realizan cada 6 minutos durante 1 hora de reacción. Los productos se analizan en un cromatógrafo de gases FID Thermo Scientific Trace 1300 conectado en línea al sistema de reacción, equipado con una columna capilar de metilpolisiloxano (ZB-1 Phenomenex, Longitud: 60 m, ID: 0.25 mm, espesor: $1\mu\text{m}$).

3.9.9. Hidrogenólisis de Ciclopentano (HCP)

Esta reacción es sensible a la estructura, es decir que necesita de un conjunto de átomos de metal con una determinada configuración. En catalizadores con cristales muy dispersos se tiene poca actividad en hidrogenólisis, mientras que grandes cristales de metal son más activos [45].

La reacción se lleva cabo en un reactor de vidrio con una masa de catalizador de 80 mg, a 350°C durante 2 horas, bajo un caudal de H₂ de 36 ml min⁻¹ y un caudal de ciclopentano de 0,5 ml h⁻¹ (Sigma Aldrich 98.0%). Previamente, el catalizador es reducido *in situ* bajo corriente de H₂ por 1 hora a 500°C. Los productos se analizan en un cromatógrafo de gases FID Thermo Scientific Trace 1300 conectado en línea al sistema de reacción, equipado con una columna capilar de metilpolisiloxano (ZB-1 Phenomenex, Longitud: 60 m, ID: 0.25 mm, espesor: 1µm). Para las reacciones deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano se aseguró que procedieran bajo control químico sin problemas en la transferencia de masa, según lo revelado por el cálculo del módulo de Weisz-Prater ($\Phi \ll 0.01$) y el número Damköhler ($Da \approx 0$). Los coeficientes de transporte másico se estimaron de correlaciones ya conocidas.

3.9.10. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja brinda información cualitativa acerca del modo en que las moléculas se adsorben o enlazan a la superficie, así como información estructural sobre sólidos [46]. También puede usarse para medir la cantidad de material adsorbido, y en algunos casos, puede usarse para estudiar la velocidad con que ocurren ciertos procesos superficiales. Presenta importantes ventajas como técnica analítica. Permite analizar todo tipo de muestras, sólidas, líquidas y gaseosas. Es una técnica sencilla, rápida y de una alta sensibilidad y además el costo de estos equipos es relativamente bajo. Como desventajas, la principal es que para que la muestra presente un espectro IR debe poseer enlaces químicos. Por lo tanto, los átomos y los iones monoatómicos no absorberán radiación IR.

Tampoco pueden detectarse las moléculas diatómicas homonucleares, como O₂ o N₂. En el caso de la quimisorción de CO, IR puede usarse para detectar el número de átomos metálicos enlazados al CO por observación de las frecuencias correspondientes de las distintas especies. La observación de cambios en la frecuencia de absorción, son también importantes en la elucidación de la interacción del CO-metal.

Esta técnica se utiliza para determinar las frecuencias de absorción características de las especies de Rh en la región del infrarrojo. Se obtiene el espectro FTIR de los distintos catalizadores, en el rango 4800-400 cm⁻¹ a temperatura ambiente en un espectrómetro Nicolet 5ZDX con una resolución de 4 cm⁻¹. En primer lugar, se reduce la muestra de catalizador a 500°C bajo una corriente de H₂ durante 30 min y luego se desgasa a 10⁻⁶ Torr a 500°C por 30 min. Luego que se registra el espectro IR (I), se pone en contacto la muestra con 30 torr de CO durante 5 min y se obtiene el espectro (II). La absorbancia del CO quimisorbido de los catalizadores se obtiene por sustracción del espectro II al espectro I.

3.9.11. Hidrogenación selectiva de ácido oleico y oleato de metilo

Los experimentos de hidrogenación se realizaron en un reactor tipo autoclave de acero inoxidable, Parr (240 ml de capacidad). En la **Figura 3.4** se presenta un esquema del equipo utilizado para la hidrogenación que permite extraer muestras durante la reacción. Para el estudio de los parámetros óptimos de la reacción, las condiciones a analizar (presión, temperatura del sistema) fueron modificadas, manteniendo constantes las otras variables del proceso. La masa de catalizador usado en todas las experiencias fue de 1,00 g. Los reactivos (ácido oleico, oleato de metilo y el solvente: n-dodecano) fueron provistos por Merck® con una pureza mayor del 90%. Los productos de la reacción son analizados por cromatografía gaseosa usando un equipo Shimadzu GC-2014 con una columna capilar Zevron ZB-FFAP (longitud: 30 m, diámetro interno: 0.25 mm).

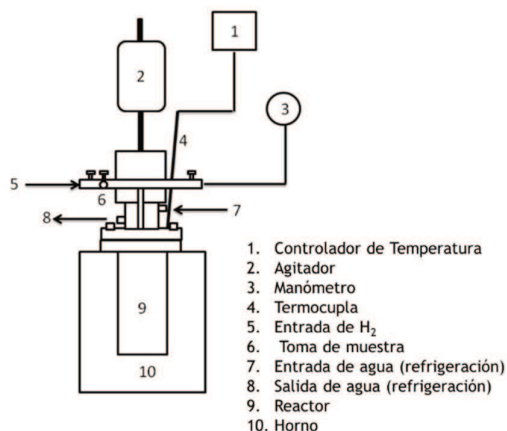


Figura 3.4: Diagrama de equipo reacción para la hidrogenación a alcohol oleico.

Las condiciones de análisis son: temperatura del inyector: 220°C, temperatura de la columna: 200°C por 11 min, con una rampa de 15°C/min hasta 250°C, sosteniendo esta temperatura por 8 minutos más. Temperatura del detector (FID): 330°C, gas de barrido: N₂. La identificación de los productos de reacción fue realizada previamente con un equipo Shimadzu QP-5000 GC/MS equipado con una fuente de impacto electrónico a 260°C, operando con una corriente de emisión de 0.7 mA y una energía de 70 eV.

3.10. Bibliografía

- [1] Gallei, E.F., Hesse, M., y Schwab E. (2008) Preparation of Solid Catalysts. Development of Industrial Catalysts. En Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., & Weitkamp, J. (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. (pp. 57-66). Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [2] Geus, J. W., y Jos van Dillen A. (2008). Supported Catalysts. Preparation of Supported Catalysts by Deposition-Precipitation. En Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., & Weitkamp, J. (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. (pp. 428-67). Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [3] De Miguel, S.R., Baronetti, G.T., Castro, A.A., y Scelza, O.A. (1988). Platinum–tin/alumina catalyst: Modification of the metallic phase after successive oxidation–reduction cycles. *Applied Catalysis*, 45(1), 61-69.
- [4] Ardiles, D.R., De Miguel, S.R., Castro, A.A., y Scelza, O.A. (1986). Pt-Re catalysts: study of the impregnation step. *Applied Catalysis*, 24(1-2), 175-86.
- [5] Smith, A.K., Theolier, A., Basset, J.M., Ugo, R., Commereuc, D., y Chauvin, Y. (1978). Hydrocarbon formation from metal carbonyl clusters supported on highly divided oxides. *Journal of the American Chemical Society*, 100(8), 2590-91.
- [6] Cox, D.F., Hoflund, G.B., y Laitinen, H.A. (1985). XPS investigation of tin oxide supported platinum. *Langmuir* 1(3), 269-73.
- [7] Baronetti, G.T., De Miguel, S.R., Scelza, O.A., Fritzler, M.A., y Castro, A.A. (1985). Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts: Studies of the impregnation step. *Applied Catalysis*, 19(1), 77-85.
- [8] F.M. Dautzenberg, J.N. Helle, P. Biloen, W.M.H. Sachtler. (1985). Conversion of n-hexane over monofunctional supported and unsupported Pt-Sn catalysts. *Journal of Catalysis*, 63(1), 119-28.
- [9] Montassier, C. Ménézo, J.C., Moukolo, J., Naja, J., Hoang, L.C., Barbier, J., y Boitiaux, J.P. (1991). Polyol conversions into furanic derivatives on bimetallic catalysts: Cu-Ru, Cu-Pt and Ru-Cu. *Journal of Molecular Catalysis*, 70(1), 65-84.

- [10] Ménézo, J.C., Denanot, M.F., Peyrovi, S., y Barbier, J. (1985). A “refilling” technique for catalyst particle modification. *Applied Catalysis*, 15(2), 353-56.
- [11] Ménézo, J.C., Hoang, L.C., Montassier, C., y Barbier, J. (1992). Preparation and characterization of Ru-Pb supported catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 46(1), 1-6.
- [12] US Patent 4,456,775. (1984).
- [13] Travers, Ch., Bournonville, J.P., y Martino, G. (1984). En Proceedings, *Eighth International International Congress on Catalysis*, 4, 891. Dechema: Frankfurt-amMain, Berlín.
- [14] Margitfalvi, J., Hegedüs, M., Göbölös, S., Kern-Tálas, E., Szedlacsek, P., Szabó, S., y Nagy, F. (1984). En Proceedings, *Eighth International International Congress on Catalysis*, 4, 903. Dechema: Frankfurt-amMain, Berlín.
- [15] US Patent 4,628,130. (1986).
- [16] Ferretti, O.A., de Pauli, B., Candy, J.P., Mabilon, G., y Bournonville, J.P. (1987). Controlled Preparation of Bimetallic Hydrogenation Catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 31(1), 713-24.
- [17] Barrault, J., Blanchard, M., Derouault, A., Ksibi, M., Zaki, M.L. (1993). Selective hydrogenation of α,β unsaturated compounds in the presence of cobalt catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 78(1), 203-10.
- [18] Didillon, B., Houtman, C., Shay, T., Candy, J.P., Basset, J.M. (1993). Surface organometallic chemistry on metals. Evidence for a new surface organometallic material, $\text{Rh}[\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_x]_y/\text{SiO}_2$, obtained by controlled hydrogenolysis of tetra-n-butylstannane on a rhodium/silica catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 115(21), 9380-88.
- [19] Candy, J.P., Didillon, B., Smith, E.L., Shay, T.B., y Basset, J.M. (1994). Surface organometallic chemistry on metals: a novel and effective route to custom-designed bimetallic catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, 86(1-3), 179-204.

- [20] Lefebvre, F., Candy, J.P., Santini, C.C., y Basset, J.M. (1997). Surface organometallic chemistry on metals. Application to chemicals and fine chemicals. *Topics in Catalysis*, 4(3-4), 211-16.
- [21] Nichio, N.N., Casella, M.L., Santori, G.F., Ponzi, E.N., y Ferretti O.A. (2000). Stability promotion of Ni/ α -Al₂O₃ catalysts by tin added via surface organometallic chemistry on metals: Application in methane reforming processes. *Catalysis Today*, 62(2-3), 231-40.
- [22] Margitfalvi, J.L., Tompos, A., Kolosova, I., y Valyon, J. (1998). Reaction Induced Selectivity Improvement in the Hydrogenation of Crotonaldehyde over Sn-Pt/SiO₂ Catalysts. *Journal of Catalysis*, 174(2), 246-49.
- [23] Santori, G.F., Casella, M.L., Siri, G.J., Adúriz, H.R., y Ferretti, O.A. (2000). Hydrogenation of crotonaldehyde on Pt/SiO₂ catalysts modified with tin added via surface organometallic chemistry on metals techniques. *Applied Catalysis A: General*, 197(1), 141-49.
- [24] Carvalho, L.S., Pieck, C.L., Rangel, M.C., Fígoli, N.S., Grau, J.M., Reyes, P., y Parera, J.M. (2004). Trimetallic naphtha reforming catalysts. I. Properties of the metal function and influence of the order of addition of the metal precursors on Pt-Re-Sn/ γ -Al₂O₃-Cl. *Applied Catalysis A: General*, 269(1-2), 91-103.
- [25] Carvalho, L.S., Pieck, C.L., Rangel, M.C., Fígoli, N.S., Vera, C.R., y Parera, J.M. (2004). Trimetallic naphtha reforming catalysts: II. Properties of the acid function and influence of the order of addition of the metallic precursors on Pt-Re-Sn/ γ -Al₂O₃-Cl. *Applied Catalysis A: General*, 269(1-2), 105-16.
- [26] Carvalho, L.S., Conceição, K.C.S., Mazzieri, V.A., Reyes, P., Pieck, C.L., y Rangel, M.C. (2012). Pt-Re-Ge/Al₂O₃ catalysts for n-octane reforming: Influence of the order of addition of the metal precursors. *Applied Catalysis A: General*, 419-420(1), 156-63.
- [27] Regalbuto, J.R., y Antos, G.J. (2004). Preparation of Reforming Catalysts. En Antos, G.J., Aitani A.M. (Ed.) *Catalytic Naphtha Reforming, Second Edition, Revised and Expanded*, (pp. 141-98). Marcel Dekker AG, Basel: Suiza.

- [28] Sivasanker, S., Ramaswamy, A.V., y Ratnasamy, P. (1979). Factors Controlling the Retention of Chlorine in Platinum Reforming Catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 3(1), 185-96.
- [29] Grube, H.L. (1965). The Platinum Metals. En Brauer, G. (Ed.) *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Vol. 2, (pp. 1560-605). Academic Press Inc., Nueva York: EEUU.
- [30] Livingstone S.E. (1973). The Chemistry of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium and Platinum. The second- and third-row elements of Group VIII A, B AND C. En Bailar Jr., J.C., Emeléus, H.J., Sir R. Nyholm, y Trotman-Dickenson A.F. (Ed.) *Comprehensive Inorganic Chemistry*, (pp. 1163-370). Pergamon Press Inc., Elmsford, (Nueva York): EEUU.
- [33] Schoenmaker-Stolk, M.C., Verwijs, J.W., Scholten, J.J.F. (1987). The catalytic hydrogenation of benzene over supported metal catalysts: III. Gas-phase hydrogenation of benzene over silica-supported Ru-Cu catalysts. *Applied Catalysis*, 30(2), 339-52.
- [32] Deshpande V.M., Ramnarayan K., Narasimhan, C.S. (1990). Studies on ruthenium-tin boride catalysts II. Hydrogenation of fatty acid esters to fatty alcohols. *Journal of Catalysis*, 121(1), 174-82.
- [33] Narasimhan, C.S., Deshpande, V.M., Ramnarayan, K. (1988). Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes to Unsaturated Alcohols over Mixed Ruthenium-Tin Boride Catalysts. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 0, 99-100.
- [34] Narasimhan, C.S., Deshpande V.M., Ramnarayan, K. (1987). Indian Patent Application Nos. 570/Cal/87 y 571/Cal/87.
- [35] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-19.
- [36] Attard, G., y Barnes, C. (1998). *Surfaces*, (pp. 37-82). Oxford University Press Inc. Nueva York: EEUU.

- [37] Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., y Moulder, J.F. (1978). Muilenberg, G.E. (Ed.) *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* Perkin Elmer Corporation, Minnesota, EEUU.
- [38] Briggs, D., y Search, M.P. (1993). *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 1, 2nd Ed. J. Willey & Sons, Rexdale: Canadá.
- [39] Borade, R., Sayari, A., y Kaliaguine, S. (1990). Characterization of acidity in ZSM-5 zeolites: An X-Ray photoelectron and IR spectroscopy study. *Journal of Physical Chemistry*, 94(15), 5989-94.
- [40] Basset, J.M. (1969). Ph.D. Thesis University of Lyon I, France.
- [41] Gates, B.C., Katzer, J.R., y Schuit, G.C.A. (1979). *Chemistry of Catalytic Processes*. McGraw-Hill, New York: EEUU.
- [42] Melchor, A., Garbowski, E., Mathieu, M., y Primert, M. (1986). Chlorinated alumina. Acidic properties and catalytic activity towards n-butane isomerization. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 82(1), 1893-901.
- [43] McClung, R.G., Sopko, J.S., Kramer, R., y Casey, D.G. (1990). *National Petrochemical and Refiners Association (NPRA) Annual Meeting*, San Antonio (TX): EEUU.
- [44] Davis, J.A., James, R.O., y Leckie, J.O. (1978). Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 63(3), 480-99.
- [45] Skotak, M., y Karpinski, Z. (2004). Temperature Programmed Desorption of Pyridine and 2,6-Dimethylpyridine from Differently Pretreated Pd/Al₂O₃ Catalysts. *Polish Journal of Chemistry*, 78(10), 1953-59.
- [46] Goble, A., y Lawrence, P.A. (1955). *Proceedings of the third International Congress on Catalysis*, 1, 320, Amsterdam.



HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ÁCIDOS Y ÉSTERES PARA OBTENER ALCOHOLES
GRASOS INSATURADOS CON CATALIZADORES DE METAL NOBLE SOPORTADO

CAPÍTULO IV

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE

Sn EN CATALIZADORES

Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃

CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA



4. Influencia del contenido de Sn. Caracterización

4.1. Objetivo

Determinar la influencia del contenido de estaño (Sn) sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃ por medio de distintas técnicas de caracterización.

4.2. Preparación y evaluación de los catalizadores

Los catalizadores de Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃ fueron preparados siguiendo el método de co-impregnación por vía húmeda de RhCl₃·2H₂O y SnCl₂·2H₂O, descrito en el inciso 3.7 del capítulo 3 (Experimental). Por simplicidad, son denominados por su carga metálica. En la **Tabla 4.1** se muestran los catalizadores monometálicos y bimetálicos analizados en este capítulo, que poseen una carga fija de Rh de 1% en peso, y para los bimetálicos se impregnan cantidades variables de Sn entre 1 y 5% en peso.

Tabla 4.1: Nomenclatura de los catalizadores preparados.

Catalizadores Monometálicos	Catalizadores Bimetálicos
1%Rh-B (Rh-B)	1%Rh-1%Sn-B (RhSn1-B)
2%Sn-B (Sn-B)	1%Rh-2%Sn-B (RhSn2-B)
	1%Rh-3%Sn-B (RhSn3-B)
	1%Rh-4%Sn-B (RhSn4-B)
	1%Rh-5%Sn-B (RhSn5-B)

4.3. Caracterización de los catalizadores

Para la caracterización de los catalizadores se utilizaron diferentes técnicas instrumentales:

- ✓ Determinación del contenido de Rh y Sn (ICP-OES: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy)
- ✓ Reducción a Temperatura Programada (TPR)
- ✓ Espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS)
- ✓ Quimisorción de Monóxido de Carbono (CO)
- ✓ Desorción a Temperatura Programada de piridina (TPD-Piridina)
- ✓ Espectroscopía Infrarroja de transformada de Fourier (FTIR de CO)
- ✓ Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las reacciones test utilizadas para caracterizar los catalizadores, descritas en el capítulo 3 (Experimental), se mencionan a continuación:

- ✓ Deshidrogenación de ciclohexano (DCH)
- ✓ Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP)

4.4. Resultados y discusión

4.4.1. Composición química de los catalizadores

Los valores de composición determinados por ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, Perkin Elmer, Optima 2100 DV) son presentados en la **Tabla 4.2**. Se puede observar que los porcentajes de Rh y Sn encontrados están muy próximos a los esperados teóricamente, por lo que se podría asegurar que no hubo pérdida de material activo por lixiviación durante la preparación. Se evidencia además una tendencia decreciente de la cantidad de B total en los catalizadores a medida que aumenta el contenido de Sn, posiblemente

debido al bloqueo físico de los sitios de Rh por el Sn, que inhabilita al NaBH_4 realizar la reducción química de la fase activa.

Tabla 4.2: Contenido de Rh y Sn determinado por ICP. Resultados de área BET.

Catalizador	Rh	Sn	B	BET (m^2/g)
Rh-B	1.03	0,00	0.62	179
RhSn1-B	0.99	0.95	0.60	180
RhSn2-B	1.05	1.90	0.58	181
RhSn3-B	0.97	2.87	0.47	179
RhSn4-B	1.10	3.95	0.36	181
RhSn5-B	1.05	4.90	0.30	180
2%Sn-B	0,00	2.02	0.53	178

El área BET en los catalizadores no es modificada, por lo que se puede considerar que el método de preparación no incide sobre las propiedades físicas del soporte.

4.4.2. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La **Figura 4.1** presenta los perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos de 1%Rh y 2%Sn, así como también de los catalizadores bimetálicos Rh-Sn-B/ γ - Al_2O_3 . Se presenta también con fines de comparación, el catalizador monometálico de Rh/ Al_2O_3 (sin agregado de B). Algunos autores han reportado que el Rh presenta un pico de reducción que podría ser atribuido a la reducción de óxidos de Rh_2O_3 amorfo y un hombro que correspondería a la reducción de especies de Rh_2O_3 cristalinas [1]. El pico a temperatura más baja corresponde a óxidos de rodio (RhO_x) depositados en la superficie de la alúmina [2-4], mientras que el pico a mayor temperatura correspondería a especies de RhO_x que se encuentran en la interface metal-soporte [5-7]. Por otro lado, Yao *et al.* [8], encontraron una banda ancha de reducción a temperaturas mayores de los 300°C debido a un pequeño consumo de hidrógeno. Dado que ellos identificaron una fase dispersa y una fase de cristales (bi y tridimensionales) propusieron que las señales a mayores temperaturas ($\sim 400^\circ\text{C}$) se deben a partículas de Rh con una mayor interacción con

el soporte y las de menor temperatura de reducción, a especies cristalinas con baja interacción con el soporte.

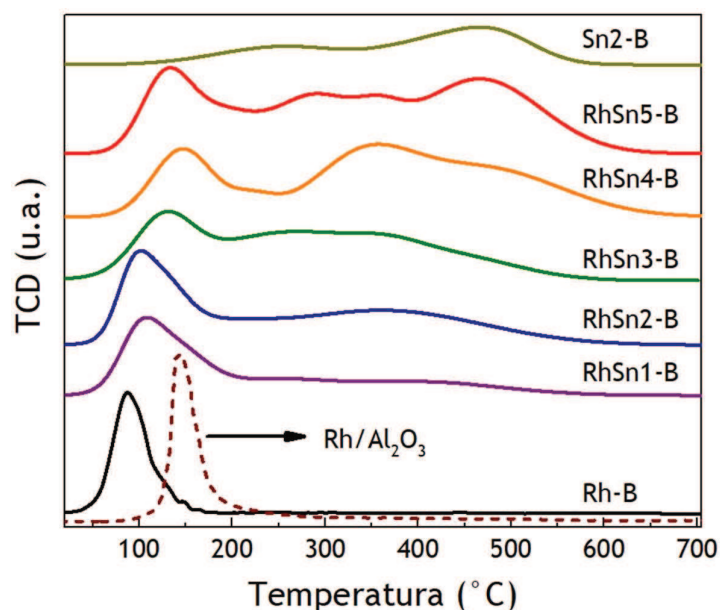


Figura 4. 1: Perfiles de TPR para los catalizadores monometálicos 1%Rh, 1%Rh-B y 2%Sn-B, y los bimetalicos Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃.

Huang *et al.* [4] realizaron un estudio sobre la presencia de especies cloradas de óxido de rodio, ya que el precursor utilizado fue RhCl₃. Identificaron un pico de reducción definido a T>150°C y lo asignaron a las especies RhO_xCl_z, mientras que para los mismos catalizadores reoxidados y sometidos nuevamente a la técnica de TPR solamente reportaron el pico de reducción a T<120°C correspondiente a RhO_x, demostrando que las especies oxiclорadas de Rh se reducen a mayor temperatura. Se puede observar que el catalizador monometálico de Rh-B presenta un pico de reducción alrededor de 85°C con un pequeño hombro a 130°C, es decir, a una temperatura menor que la del sistema Rh/Al₂O₃ sin B (línea discontinua, T_{max}: 143°C). Este efecto podría deberse a que la reducción del catalizador monometálico con NaBH₄ (Rh-B) produciría una mayor eliminación de las especies oxiclорadas [9], favoreciendo la formación de especies oxidadas amorfas de Rh (RhO_x), las cuales se reducen a una menor temperatura.

El catalizador monometálico de Sn presenta un pico ancho que comienza a los 150°C y finaliza a 550°C y tiene dos zonas de reducción, uno en el rango de

200-300 °C y 380-520 °C. Esto es un indicio de una interacción heterogénea entre el óxido de Sn y la alúmina, capaz de producir aluminatos de Sn. De acuerdo con la literatura [10,11], el Sn⁴⁺ se reduce a Sn²⁺ y debido a la fuerte interacción con el soporte no se reduce a Sn⁰.

En los catalizadores bimetálicos, se observa que el pico correspondiente a la reducción de óxidos de rodio se desplaza ligeramente a mayores temperaturas, esto podría deberse a la interacción entre el Rh y el Sn que puede inhibir o retardar la reducción del Rh. Se ha mencionado que el Sn forma aleaciones sustitutivas con la estructura *fcc* del Rh metálico [10,12]. Igualmente, no se descarta por completo la presencia de especies oxiclорadas (distintas de las especies clорadas) de Rh, dado que la señal asignada a la fase de Rh presenta un ensanchamiento sobre un rango de temperatura mayor a 150 °C y al agregar Cl con el precursor de Sn se podría incrementar la probabilidad de encontrar estas especies. Por otra parte, a medida que aumenta el contenido de Sn en los catalizadores bimetálicos, se incrementa la señal en la zona de reducción entre 200-500 °C atribuida a la reducción de Sn segregado de la fase de Rh demostrando que una parte quedaría segregada sobre la alúmina [13,14].

4.4.3. Deshidrogenación de Ciclohexano (DCH) e Hidrogenólisis de Ciclopentano (HCP)

La Figura 4.2 presenta los valores promedio de conversión obtenidos durante la experiencia (12 determinaciones) de deshidrogenación de ciclohexano (DCH) y el valor de conversión en la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano (HCP), obtenidos a los 5 minutos de reacción con los catalizadores estudiados. La reacción de HCP disminuye la actividad con el tiempo, mientras que la reacción de DCH no sufre una desactivación en las condiciones usadas, y su actividad permanece constante durante toda la experiencia. Las reacciones test permiten evaluar la actividad de la fase metálica de los catalizadores estudiados. Boudart [15,16] ha clasificado estas reacciones catalíticas en “demandantes” (sensible a la estructura morfológica) y “no demandantes”

(insensible a la estructura) de acuerdo al requerimiento o no de un conjunto o ensamble particular de átomos de metal.

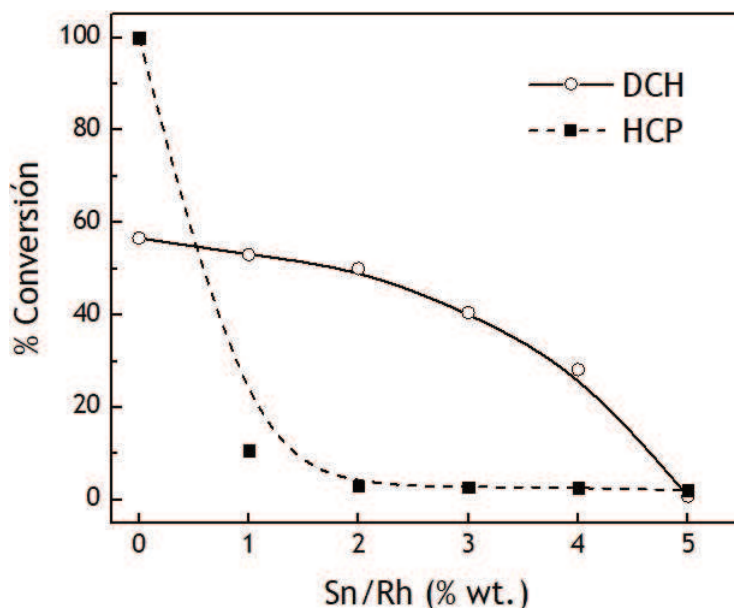


Figura 4.2: Conversión de DCH y HCP en función del contenido de Sn.

Se observa en la **Figura 4.2** que el agregado de Sn al catalizador de Rh produce una disminución de la actividad de la función metálica en ambas reacciones, siendo más notorio el cambio en la reacción de hidrogenólisis. Es importante resaltar que en experiencias preliminares de HCP y DCH demostraron que el Rh es activo en ambas reacciones, mientras que el Sn no presenta actividad en ninguna de ellas. Considerando que la reacción de DCH es una reacción *no demandante*, es decir, que no necesita de un ensamble o distribución especial de los átomos metálicos, mientras que la reacción de HCP depende de la estructura del catalizador (*reacción demandante*), se puede explicar fácilmente la evolución de la actividad de los catalizadores bimetálicos Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃ con el agregado de Sn.

Las teorías actuales sobre la modificación de las propiedades catalíticas de los catalizadores monometálicos (por ejemplo, Rh) mediante la adición de un segundo metal se basan en consideraciones electrónicas y/o geométricas [11]. La modificación de las propiedades electrónicas del Rh conduce a cambios

significativos en las energías de adsorción de hidrocarburos que afectan la actividad y la selectividad del catalizador. La modificación electrónica se ha atribuido a una interacción entre el metal y las especies del promotor en estado oxidado [17] o a la formación de una aleación [18]. Por otro lado, las reacciones tienen una sensibilidad diferente a la estructura que depende de factores geométricos. Las reacciones de hidrogenación pueden llevarse a cabo en sitios simples (monoatómico), pero la hidrogenólisis requiere sitios catalíticos de una morfología más compleja como *clusters* o ensamblajes [19-21]. La adición de un segundo metal inactivo (como el Sn) cumple la función de “espaciador” de los arreglos de átomos de Rh y reduce su tamaño efectivo, disminuyendo el desempeño catalítico de la reacción de hidrogenólisis, mientras que la reacción de deshidrogenación es menos afectada, ya que puede seguir ocurriendo en los átomos expuestos de fase activa en la superficie. El modelo geométrico se ha redefinido más recientemente como “modelo ensamblaje” [22-24], y en éste se asume que la velocidad de reacción es proporcional a la probabilidad de encontrar grupos particulares de átomos vecinos (ensambles).

En síntesis, la disminución de la actividad de los catalizadores bimetálicos Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃ en estas reacciones se puede deber a un efecto geométrico (bloqueo de los átomos activos por la carga de Sn), a un efecto electrónico (modificación de las propiedades electrónicas del Rh por el Sn) o a una combinación de ambos. De acuerdo con estudios previos, se ha demostrado que el efecto electrónico influye más que el efecto geométrico en este tipo de catalizadores [13].

4.4.4. Quimisorción de Monóxido de Carbono (QCO)

La Figura 4.3 presenta los resultados de quimisorción de CO de los catalizadores con el fin de evaluar su dispersión metálica. Para estos catalizadores, la fase activa (Rh) es la única que puede adsorber CO, ya que ni el Sn ni el B tienen esta capacidad, corroborado con experiencias adicionales

(resultados no mostrados). Se observa una tendencia decreciente de la dispersión a medida que aumenta la carga de Sn, indicando que el Sn modifica las propiedades de adsorción del Rh. Estos resultados confirman que los metales se encuentran en una gran interacción debido a la drástica disminución de la quimisorción de CO del catalizador monometálico de Rh y el primero de la serie (RhSn1-B). Sánchez *et al.* [9] atribuyen los cambios en catalizadores de Ru-Sn-B/ γ -Al₂O₃, a modificaciones de la estructura geométrica y de la estructura electrónica del Ru por parte del Sn y el B.

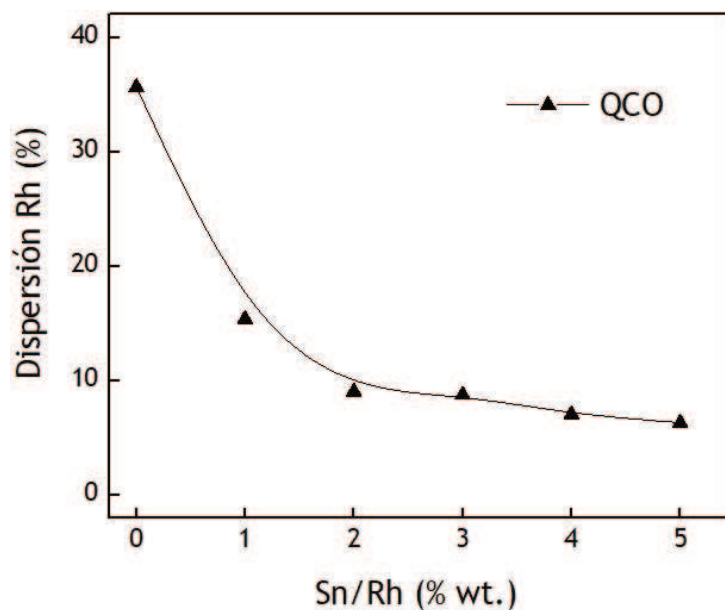


Figura 4.3: Quimisorción de CO en función del contenido de Sn en los catalizadores estudiados.

4.4.5. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Por medio de esta técnica se determinaron las cantidades superficiales de Rh y Sn, y su estado de oxidación, para todos los catalizadores de la serie. La **Tabla 4.3** presenta las relaciones atómicas másicas y superficiales de las especies de Rh. Los resultados muestran un enriquecimiento superficial de Rh en el catalizador monometálico ya que la relación Rh/Al obtenida por esta técnica es mayor que la relación másica. En el caso de los catalizadores bimetálicos, se

observa que el aumento del contenido de Sn produce una disminución de la cantidad de Rh superficial.

Tabla 4.3: Relaciones másicas y XPS de las especies de Rh de los catalizadores estudiados.

Catalizador	Rh/Al (bulk)	Rh/Al (XPS)	Rh ⁰ /Rh _{Tota} *100 (XPS)	Rh ⁰ /Rh ³⁺ (XPS)
Rh-B	0.00514	0.00696	67.5	2.08
RhSn1-B	0.00498	0.00509	60.9	1.56
RhSn2-B	0.00534	0.00508	60.2	1.51
RhSn3-B	0.00498	0.00350	52.9	1.12
RhSn4-B	0.00572	0.00278	51.8	1.07
RhSn5-B	0.00552	0.00192	45.3	0.83

En la **Figura 4.4** se observan los espectros XPS en la región del Rh 3d de todos los catalizadores estudiados. La señal atribuida a Rh⁰ aparece a 306.5 eV, mientras que la señal del Rh electrodeficiente (Rh³⁺) aparece por encima de los 308.9 eV.

El agregado de Sn produce una disminución lineal de la cantidad de Rh total superficial y de la fracción de Rh superficial que se reduce al estado metálico (Rh⁰). Esto muestra claramente que el Sn se encuentra en fuerte interacción con el Rh, como ha sido demostrado previamente por TPR. Si no existiera dicha interacción, la cantidad de Rh total superficial permanecería prácticamente invariable, y en los perfiles de TPR no se observaría un desplazamiento a mayores temperaturas de la señal correspondiente a la reducción de los óxidos de Rh (<100°C). Por otra parte, se observa además que existe una preponderancia del Rh⁰ sobre el Rh³⁺, para todos los casos.

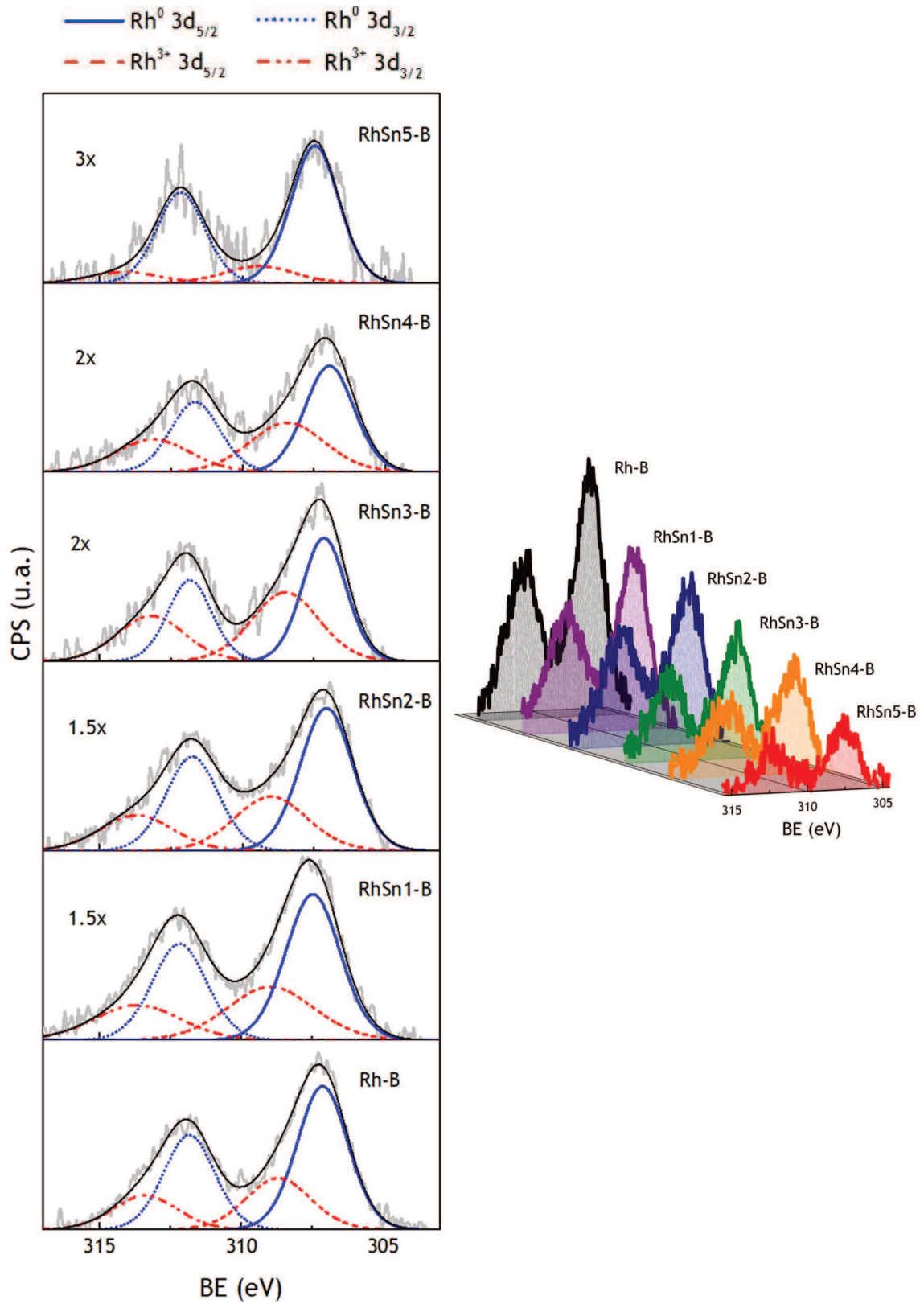


Figura 4.4: Espectros XPS de los catalizadores estudiados: Región Rh3d.

En la Figura 4.5 pueden observarse los espectros XPS para la región Sn 3d_{5/2}.

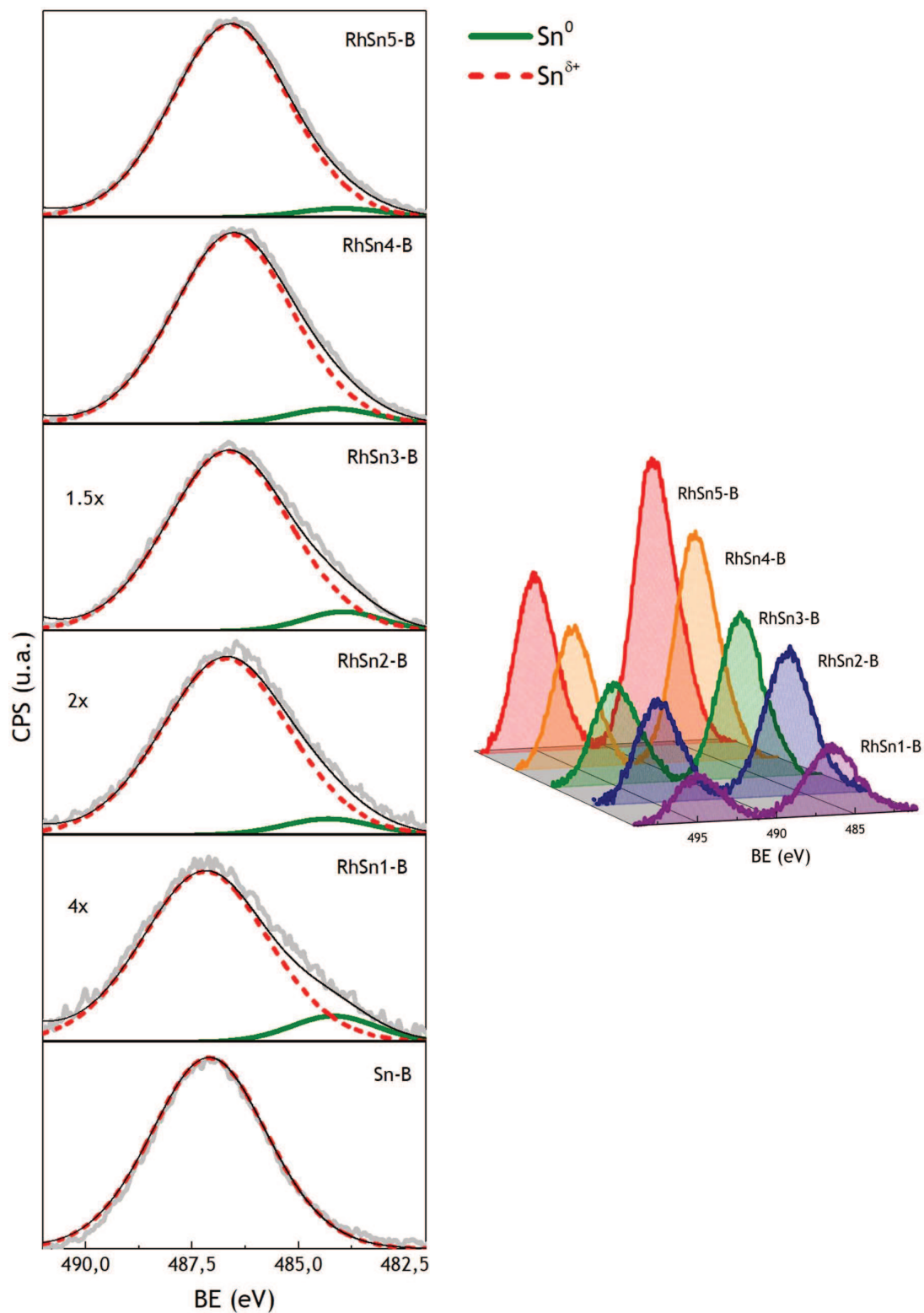


Figura 4.5: Espectros XPS de los catalizadores estudiados: Región Sn 3d_{5/2}.

Tabla 4.4: Relaciones másicas y XPS de Sn de los catalizadores estudiados.

Catalizador	Sn/Al (XPS)	Sn/Al (bulk)	Sn/Rh (XPS)	Sn/Rh (bulk)
RhSn1-B	0.0111	0.0042	2.2	0.84
RhSn2-B	0.0208	0.0084	4.1	1.57
RhSn3-B	0.0297	0.0128	8.5	2.57
RhSn4-B	0.0408	0.0179	14.7	3.13
RhSn5-B	0.0384	0.0224	20.0	4.07

Debido a la fuerte interacción con el soporte, no se observa Sn en estado metálico (Sn^0) en la superficie del catalizador monometálico de Sn2%, solamente en su estado oxidado ($\text{Sn}^{\delta+}$). En los catalizadores bimetálicos se detecta una cantidad pequeña de Sn^0 , pero casi en su totalidad permanece como $\text{Sn}^{\delta+}$. Por otro lado, dada la proximidad de los picos de Sn^{2+} y Sn^{4+} no puede determinarse el estado de oxidación con total precisión (<0,3 eV). No obstante, Pouilloux *et al.* afirman que la señal del Sn $3d_{5/2}$ (entre 482 y 492 eV) puede ser deconvolucionada en dos señales, denominándolas SnO_x y SnO_y ($0 < x < y$) siendo las especies SnO_x en interacción con los átomos de Rh las que intervienen en la reacción de hidrogenación selectiva del grupo carbonilo [25].

Las relaciones atómicas superficiales Sn/Rh son superiores a las relaciones másicas correspondientes, debido al mayor enriquecimiento superficial del Sn (Tabla 4.4), el cual ha sido reportado previamente por Rodina *et al.* [26] en catalizadores de Ru-Sn/ Al_2O_3 , en donde se encontraron relaciones superficiales Sn/Al 10 veces mayores que la correspondiente relación bulk. En catalizadores Ru/ TiO_2 , Elmasides *et al.* [27] encontraron relaciones superficiales ampliamente enriquecidas con Ru ($\text{Ru}/\text{Ti} > 1$), en comparación con el mismo sistema soportado en alúmina. Los resultados de XPS muestran que la disminución de especies superficiales de Rh con el agregado de Sn está relacionada con la dispersión metálica, ya que se afecta la cantidad de Rh superficial capaz de adsorber CO. Estos hallazgos también se correlacionan con la disminución de la actividad de los catalizadores bimetálicos en las reacciones de deshidrogenación e hidrogenólisis (Figura 4.2).

En la **Figura 4.6** se muestran los resultados de XPS de las especies B 1s y Cl 2p de todos los catalizadores estudiados. Los valores de las relaciones B/Al, Cl/Al y Cl/Rh obtenidos por XPS, como también la relación másica B/Al, se presentan en la **Tabla 4.5**. Por estudios previos, se sabe que tanto el Cl como el B tienen incidencia sobre la actividad y la selectividad de los catalizadores [28-33] y su presencia se debe al método de preparación de los catalizadores provenientes de las soluciones precursoras de los metales impregnados.

Se observa que las especies de B presentes en la relación másica tienen una tendencia decreciente a medida que aumenta el contenido de Sn, sin embargo, la cantidad de B presente en la superficie es prácticamente constante. Por su posición (≈ 191 eV), el B se puede encontrar como el ión B^{3+} , posiblemente en la forma de borato adsorbido en la alúmina, o como B_2O_3 . No se observan señales a 187 eV indicando que no hay especies de boruros metálicos (B^{3-}) [28], ni de B libre o B como $NaBH_4$.

Además, el Cl superficial aumenta con la carga de Sn, debido a que las sales metálicas precursoras son cloruros y requieren adición de HCl para mejorar la solubilidad y estabilidad. Por su ubicación en los 199 eV, el Cl se encuentra en su forma cloruro (Cl^-), probablemente asociado a trazas de cloruros metálicos sin descomponer.

Como se observa en la **Tabla 4.5**, existe una pequeña cantidad de Na remanente en la superficie de los catalizadores (≈ 1071.5 eV, resultados no mostrados), proveniente de trazas contaminantes en la alúmina y también del proceso de preparación con $NaBH_4$, y que puede no ser removida en su totalidad en la etapa de lavado. Este Na podría quedar en interacción con las especies de B (formando tetraborato de sodio, $Na_2B_4O_7$) o con las especies libres de Cl^- formando $NaCl$, confiriéndoles mayor estabilidad electrónica como cationes de compensación.

Tabla 4.5: Relaciones másicas y XPS de las especies de B, Cl y Na de los catalizadores estudiados.

Catalizador	B/Al (XPS)	B/Al (bulk)	Cl/Al (XPS)	Cl/Rh (XPS)	Cl (%wt.)	Na/Al
γ -Al ₂ O ₃	0.0081	0.0011	0.0032	-	-	0.006
Rh-B	0.0311	0.0295	0.0045	1.0162	0.313	0.008
RhSn1-B	0.0259	0.0289	0.0041	1.1019	0.285	0.012
RhSn2-B	0.0285	0.0282	0.0045	1.3405	0.313	0.002
RhSn3-B	0.0259	0.0230	0.0145	6.4855	1.008	0.014
RhSn4-B	0.0343	0.0179	0.0221	11.3043	1.537	0.009
RhSn5-B	0.0265	0.0150	0.0260	25.6829	1.808	0.027

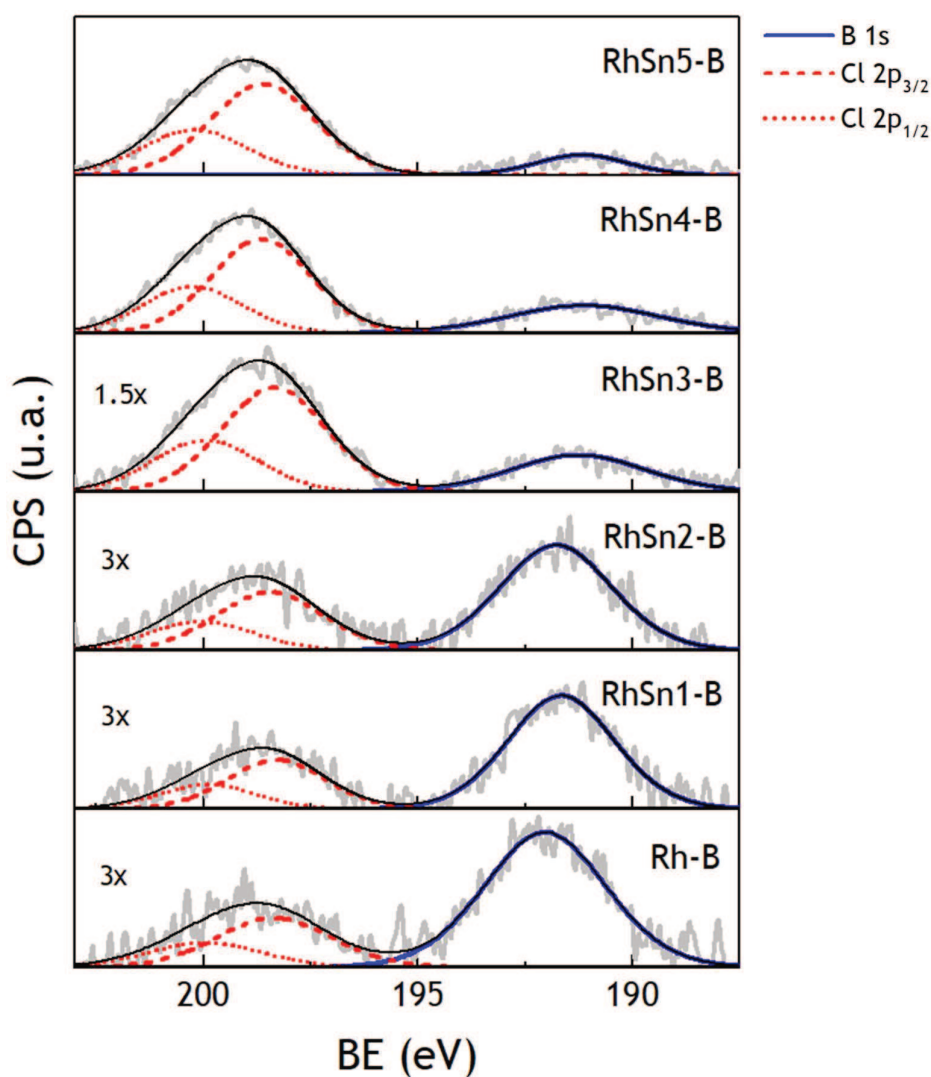


Figura 4.6: Espectros XPS de los catalizadores estudiados: Región B 1s y Cl 2p.

4.4.6. Desorción a Temperatura Programada de Piridina (TPD-Py)

En la **Figura 4.7** se presentan los resultados de TPD-Py para los catalizadores estudiados. Evaluando el área bajo la curva de los perfiles de TPD, se puede tener una medida de la acidez total del catalizador.

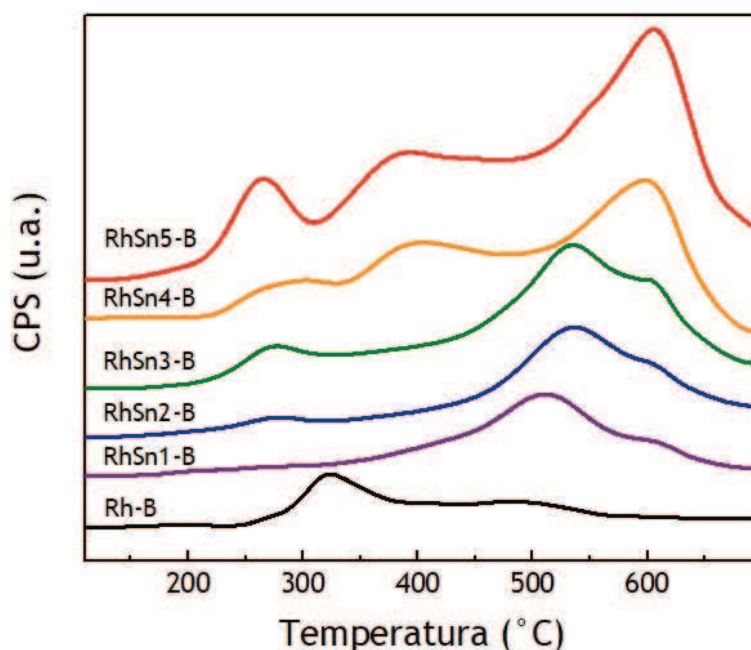


Figura 4.7: TPD de piridina de los catalizadores Rh-Sn-B/Al₂O₃.

El catalizador monometálico de Rh presenta una señal de desorción cerca de los 300 °C y una señal más débil cerca de los 500 °C, indicando que este catalizador posee una fuerza ácida media. A medida que se incorpora Sn se produce un aumento de la cantidad de sitios ácidos fuertes, siendo el catalizador RhSn5-B el que exhibe la mayor acidez. Carvalho *et al.* [11] reportaron que la adición de Sn a catalizadores de metales nobles soportados disminuye la acidez. Por otro lado, el agregado de Cl a la alúmina produce un aumento de 2.9 veces su acidez, y afirman que a pesar que no es un sitio ácido en sí mismo, es capaz de producir sitios ácidos por la polarización de los enlaces del catión de aluminio al que está ligado por un efecto inductivo. Esto debilita el hidrógeno de los grupos OH⁻ del soporte [17]. La incorporación de Cl proviene del proceso de preparación de los

catalizadores que permanece anclado al soporte, sin haber sido removido efectivamente en las etapas de activación de los catalizadores.

La interpretación de las propiedades ácidas es de especial importancia ya que pueden generar alteraciones en la actividad y la selectividad en la reacción de interés. Si bien la reacción principal, la hidrogenación de ácido graso insaturado es catalizada por los sitios metálicos, la acidez del catalizador puede modificar la distribución de productos (principalmente las reacciones de isomerización *cis-trans*). El incremento en la acidez de los catalizadores puede deberse también al aumento en las cargas positivas de la superficie debidas especialmente a la presencia de especies $\text{Sn}^{\delta+}$ que podrían actuar como sitios ácidos de Lewis. Adicionalmente, estos sitios de Lewis podrían verse incrementados por las especies de B_2O_3 [34] en la superficie del catalizador. Estos sitios con carga positiva podrían polarizar el enlace C=O con mayor eficiencia promoviendo la reacción de hidrogenación con átomos de hidrógeno vecinos, adsorbidos sobre los sitios metálicos de Rh. La diferencia en la acidez podría ser debida principalmente a variaciones en la cantidad de Cl y Na, ya que ambos elementos tienen efectos opuestos sobre la acidez de los catalizadores. Es conocido que el Cl promueve la acidez de la alúmina [35]. Gates *et al.* [36] proponen el siguiente mecanismo de promoción de la acidez de Brønsted por un ión Cl^- (Figura 4.8).

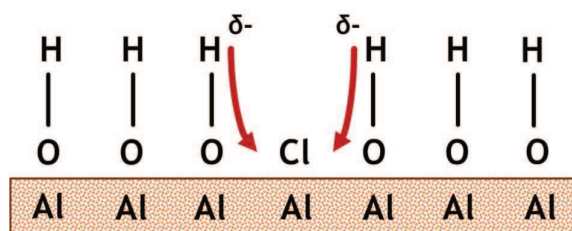


Figura 4.8: Mecanismo de promoción de la acidez de Brønsted [36].

La acidez de un grupo OH (sitio Brønsted) es promovida por el efecto inductivo ejercido por un ión Cl^- adyacente. Por otro lado, la presencia de Na ayudaría a disminuir la acidez dado su carácter básico; no obstante, su influencia debería ser mínima dada la baja cantidad encontrada en los catalizadores (Tabla 4.5). La

eliminación parcial de cloro durante la calcinación fue reportada previamente por Sivasanker *et al.* [37].

4.4.7. Análisis de la fase metálica por FTIR-CO

Tabla 4.6: Frecuencias de adsorción del CO en sitios Rh/Al₂O₃ y sus estructuras propuestas.

Rango de frecuencia (cm ⁻¹)	Variación con cubrimiento	Distribución Sitio*	Estado de Oxidación	Estructura
1845-1875	Sí	C	0	
1900-1920	Sí	C	0	
2000-2020	¿?	C	1+	
2042-2076	Sí	C	0	
2080-2100	¿?	¿?	1+	
2022-2032 2096-2102	No	A	1+	
2116-2120	No	A	2+	
2136	No	A	3+	RhCl ₃ (CO)•2H ₂ O

*Distribución del sitio: C = Clusters de Rh, A = Rh atómico

El estudio de la fase metálica con moléculas sonda (CO), permite identificar el modo de adsorción de dichas moléculas sobre los sitios activos, brindando mayores herramientas en la identificación de la estructura del catalizador. Como se mencionó anteriormente en el inciso 4.4.4 del presente capítulo, el CO es capaz

de adsorberse solamente sobre los sitios de Rh y no sobre las partículas de Sn o B. En este sentido, Rice *et al.* [38] presentan las formas de adsorción del CO sobre Rh dispersado en Al_2O_3 , el estado de oxidación del metal y la distribución espacial del sitio activo (Tabla 4.6).

La literatura reporta que las especies dicarbonil geminales (*gem*-dicarbonil), simétricas y antisimétricas, aparecen a 2034 y 2101 cm^{-1} , respectivamente. Se cree que pueden estar presentes sobre arreglos bidimensionales o sobre partículas altamente dispersas de Rh^{1+} . La formación de estas partículas de Rh^{1+} está asociada a un efecto oxidativo del CO que ocasiona la ruptura del enlace Rh-Rh en los cristales de Rh a temperatura ambiente bajo atmósfera de CO, debido a que el enlace CO-Rh posee mayor energía que el enlace Rh-Rh. Adicionalmente, los soportes con una elevada acidez de Lewis (como la alúmina), favorecen la formación de estas especies Rh^{1+} involucrando los grupos hidroxilos del soporte [39,40]. En la Figura 4.9 se muestra la deconvolución del espectro FTIR para el catalizador monometálico Rh-B.

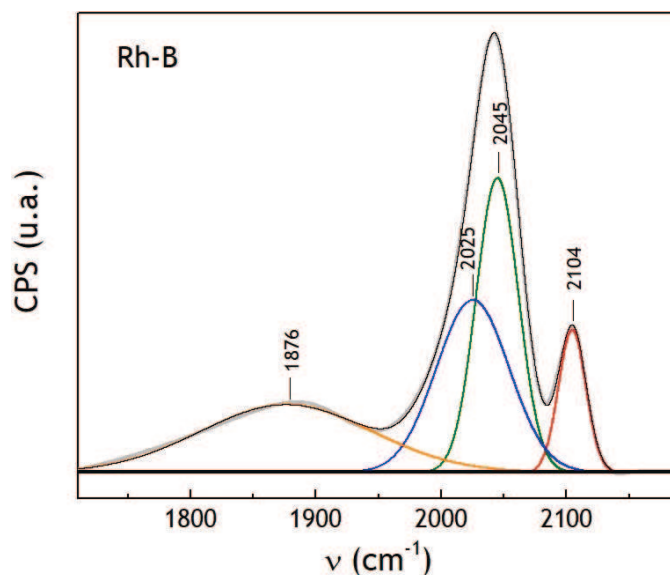


Figura 4.9: Espectro FTIR-CO para catalizador Rh-B/ γ - Al_2O_3 .

Inicialmente, se observa una señal ancha centrada a 1876 cm^{-1} que corresponde a especies de Rh^0 unida en una configuración tipo puente a una molécula de CO [32,41]. La presencia de Rh metálico en el catalizador se confirma

con la señal a 2045 cm^{-1} que corresponde a la interacción lineal de una molécula de CO con Rh^0 . A una frecuencia de 2025 y 2104 cm^{-1} se observa la adsorción geminal de CO sobre sitios de Rh^{1+} en sus vibraciones simétricas y antisimétricas, respectivamente [32,42].

El análisis del catalizador bimetalico RhSn4-B (Figura 4.10), por su parte, muestra señales a 2089 , 2029 y 2017 cm^{-1} , que corresponden a CO adsorbido sobre especies Rh^{1+} . Las señales correspondientes a CO unido tipo puente a sitios de Rh^0 (1876 cm^{-1}) desaparecen del espectro, pudiendo indicar que las partículas de Rh están mayormente cubiertas o separadas por átomos de Sn impidiendo la formación de la unión del CO con dos átomos de Rh^0 . Por otra parte, estas señales podrían ser atribuidas a especies gem-dicarbonil $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ [32]. Smith *et al.* [42], demostraron que las frecuencias vibratorias simétricas de $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ en Rh soportado en alúmina aparecen en la región entre $2105\text{-}2088\text{ cm}^{-1}$, y entre $2040\text{-}2016\text{ cm}^{-1}$ para las vibraciones antisimétricas. En consecuencia, las bandas observadas se atribuirían a las vibraciones gem-dicarbonil $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ en este catalizador bimetalico.

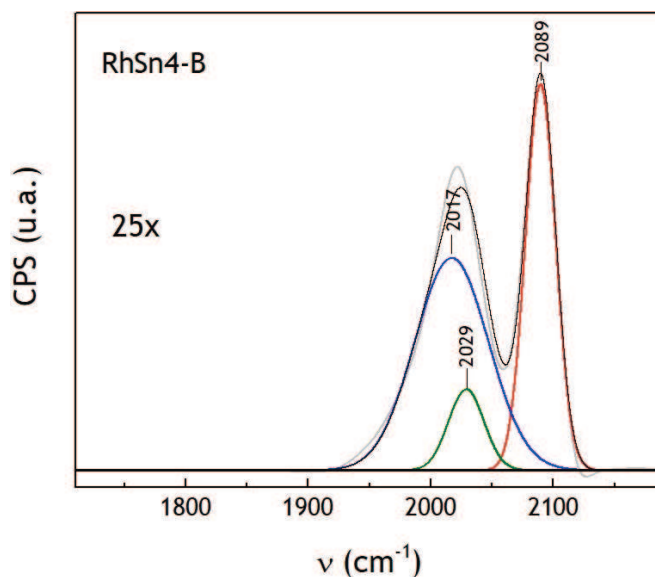


Figura 4.10: Espectro FTIR-CO para catalizador RhSn4-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La Figura 4.11 representa los espectros FTIR con adsorción de CO para algunos catalizadores de la serie RhSn-B. Se puede observar que el aumento en el

contenido de Sn, ocasiona una disminución significativa de la señal de absorción en los catalizadores bimetálicos, lo que indicaría que los sitios metálicos de Rh estarían siendo bloqueados por las partículas de Sn, impidiéndoles adsorber el CO. No se descarta que exista un efecto electrónico que modifique la capacidad de adsorción de CO del Rh. Esta disminución es más evidente en el catalizador RhSn5-B. Es importante señalar que la banda ancha de absorción centrada a alrededor de 1875 cm^{-1} encontrada en el catalizador Rh-B/ Al_2O_3 no se observa en los catalizadores bimetálicos. Esto muestra que el Sn impide la adsorción tipo puente del CO con sitios *cluster* de Rh^0 . Además, se observa una disminución drástica en la banda centrada en aproximadamente 2020 cm^{-1} (especies dicarbonílicas geminales simétricas), mientras que la señal cercana a los 2100 cm^{-1} (especies dicarbonílicas geminales antisimétricas) no solo disminuye sino también se desplaza a menores longitudes de onda. Este efecto podría indicar que existe una interacción entre las partículas de Rh y Sn; evidenciando el efecto espaciador del promotor haciendo que disminuya progresivamente la cantidad de átomos de Rh vecinos, limitando cada vez más la formación de especies de CO unidas con dos átomos de Rh (unión tipo puente).

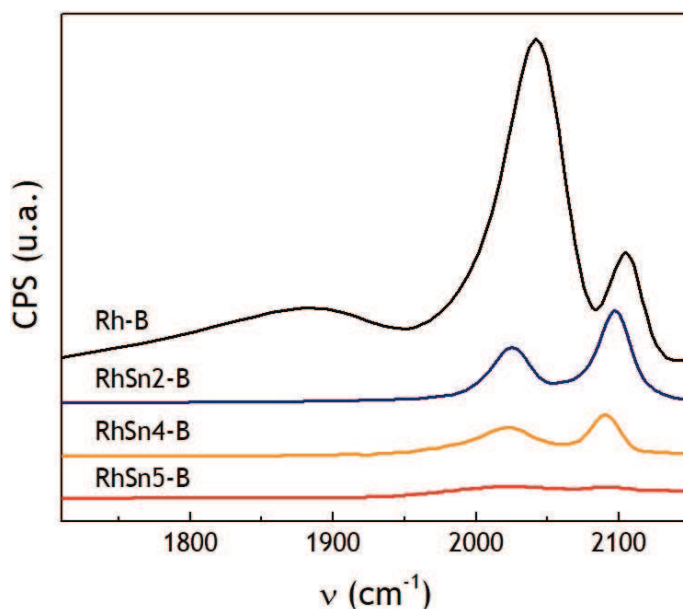


Figura 4.11: Espectros FTIR-CO para catalizadores de la serie RhSn-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.4.8. Análisis del tamaño de partícula por TEM

A través de Microscopía Electrónica de Transmisión TEM, se determinó la distribución de tamaño de partícula en el catalizador monometálico Rh-B y el catalizador bimetálico RhSn4-B. La **Figura 4.12** muestra algunas imágenes TEM del catalizador monometálico Rh-B, donde se observan partículas con distintos tamaños. Cabe destacar que en este catalizador se observan algunos *clusters* metálicos de gran tamaño. La **Figura 4.13** muestra el histograma de distribución de diámetro de partícula para el catalizador monometálico Rh-B.

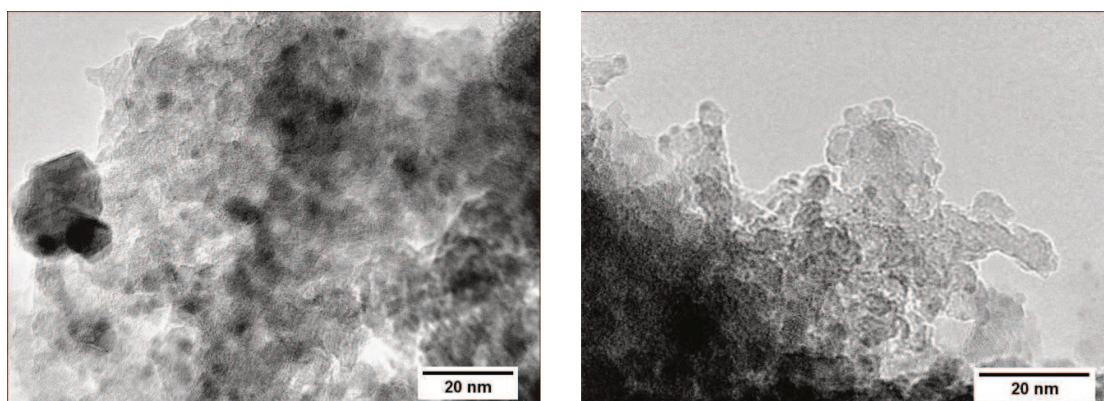


Figura 4.12: Imágenes TEM para el catalizador Rh-B/ γ -Al₂O₃.

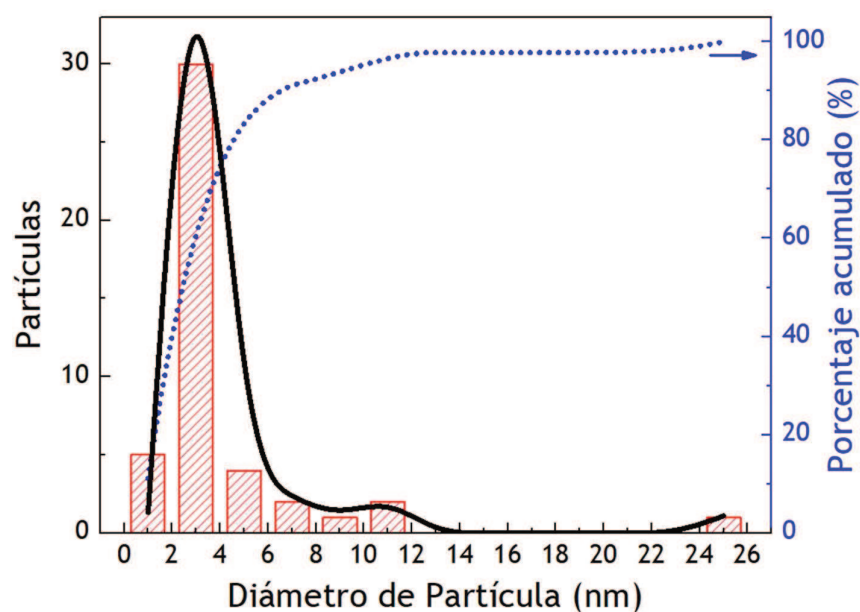


Figura 4.13: Distribución de diámetro de partícula para el catalizador Rh-B/ γ -Al₂O₃.

En la **Figura 4.14** se muestra una imagen TEM para el catalizador RhSn4-B y en la **Figura 4.15** se presenta su distribución de diámetro de partícula. Se observa una distribución de diámetro de partícula menor, pues no se evidencia la presencia de partículas por encima de los 8 nm, pero sí un incremento de las partículas entre 1 y 2 nm.

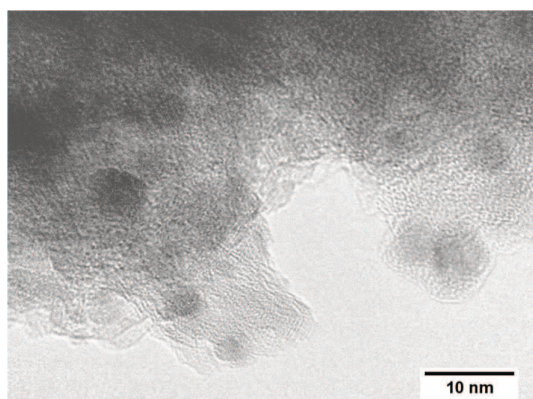


Figura 4.14: Imagen TEM para el catalizador RhSn4-B/ γ -Al₂O₃.

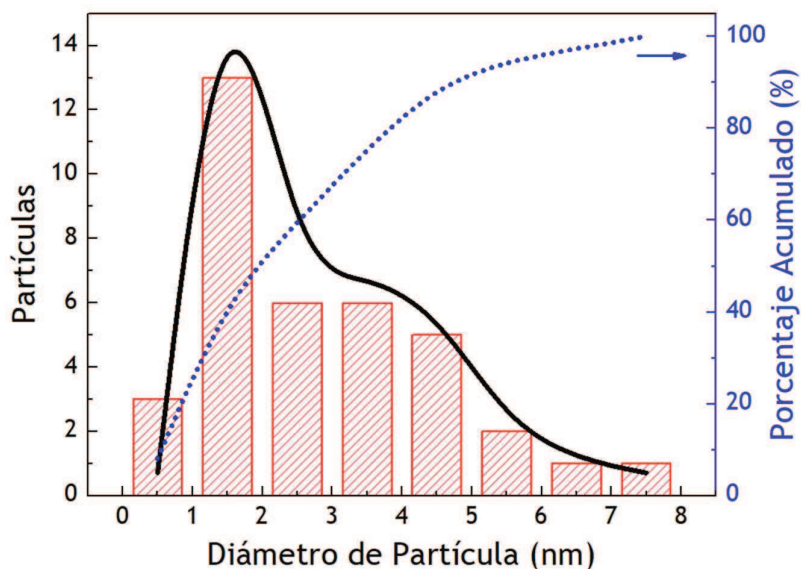


Figura 4.15: Distribución de diámetro de partícula para el catalizador RhSn4-B/ γ -Al₂O₃.

El tamaño promedio de las partículas metálicas se calculó con la fórmula [43]:

$$d = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

El tamaño promedio de las partículas es 3.58 y 2.56 nm para el catalizador monometálico y bimetálico, respectivamente. El aumento del tamaño de partícula promedio no es lo suficientemente grande para justificar la disminución de la dispersión metálica determinada por quimisorción de CO mostrada en la **Figura 4.3**. Por lo tanto, se concluye que la pérdida de adsorción de CO se debe a la fuerte interacción entre el Rh y el Sn que modifica la capacidad del Rh de adsorber CO, ya sea electrónicamente o geoméricamente.

4.5. Conclusiones

Se prepararon catalizadores de Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃ por co-impregnación, posterior reducción química y reducción con corriente de H₂, los cuales fueron evaluados por diversas técnicas de caracterización para estudiar la influencia del contenido de Sn.

Se observa que el catalizador monometálico Rh-B presenta la mayor actividad en HCP y DHC, mostrando una disminución gradual con el agregado de Sn, siendo mayormente afectada la reacción de HCP por posibles modificaciones estructurales y electrónicas. Este hallazgo se sustenta con la información obtenida por TPR, que muestra que hay una interacción fuerte entre el Rh y el Sn. Las señales obtenidas por FTIR-CO disminuyen del mismo modo, sugiriendo que el Sn bloquea los sitios activos, limitando el acceso superficial del CO.

Se observó por TEM que el tamaño de partícula es ligeramente menor en el catalizador RhSn4-B (2-3 nm) que en el catalizador monometálico Rh-B (3-4 nm). En consecuencia, la drástica disminución de la actividad en DHC, HCP y quimisorción de CO se debe a un bloqueo físico o electrónico de los átomos de Rh por Sn y no debido a un aumento desmesurado del tamaño de partícula.

La acidez varía a medida que el contenido de Sn se incrementa, probablemente debido a la insuficiente eliminación del Cl proveniente de las sales de impregnación. Estas especies se detectaron superficialmente (XPS) en la forma de Cl⁻, contribuyendo a incrementar la acidez del soporte a medida que el contenido de Sn en los catalizadores se hace mayor. Por XPS, se encontró poca cantidad de especies superficiales Sn⁰, lo que indica que existe una interacción fuerte metal-soporte entre este metal y la alúmina. Las especies Rh⁰ predominan en la superficie, muy por encima de la cantidad de especies electrodeficientes (Rh³⁺).

4.6. Bibliografía

- [1] Weng, W.Z., Luo, C.R., Huang, J.J. Liao, Y.Y., y Wan, H.L. (2003). Comparative study on the mechanisms of partial oxidation of methane to syngas over Rhodium supported on SiO₂ and γ -Al₂O₃. *Topics in Catalysis*, 22(1-2), 87-93.
- [2] Cuauhtémoc, I., Del Angel, G., Torres, G., Angeles-Chavez, C., Navarrete J., y Padilla, J.M. (2011). Enhancement of catalytic wet air oxidation of tert-amyl methyl ether by the addition of Sn and CeO₂ to Rh/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, 166(1), 180-87.
- [3] Weng, W.Z., Pei, X.Q., Li J.M., Luo, C.R., Liu, Y., Lin, H.Q., Huang, C.J., y Wan, H.L. (2006). Effects of calcination temperatures on the catalytic performance of Rh/Al₂O₃ for methane partial oxidation to synthesis gas. *Catalysis Today*, 117(1), 53-61.
- [4] Hwang, C.P., Yeh, C.T., Zhu Q. (1999). Rhodium-oxide species formed on progressive oxidation of rhodium clusters dispersed on alumina. *Catalysis Today*, 51(1), 93-101.
- [5] Fornasiero, P., Di Monte, R., Rao, G.R., Kašpar, J., Meriani, S., Trovarelli, A., y Graziani, M. (1995). Rh-loaded CeO₂-ZrO₂ solid solutions as highly efficient oxygen exchangers: Dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural properties. *Journal of Catalysis*, 151(1), 168-77.
- [6] Vis, J.C., Van't Blik, H.F.J., Huizinga, T., van Grondelle, J., y Prins, R. (1985). The morphology of rhodium supported on TiO₂ and Al₂O₃ as studied by Temperature-Programmed Reduction-Oxidation and Transmission Electron Microscopy. *Journal of Catalysis*, 95(2), 333-45.
- [7] Wang, R., Xu, H., Liu, X., Ge, Q., y Li, W. (2006). Role of redox couples of Rh⁰/Rh^{δ+} and Ce⁴⁺/Ce³⁺ in CH₄/CO₂ reforming over Rh-CeO₂/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 305(2), 204-10.
- [8] Yao, H.C., Japar, S., y Shelef, M. (1977). Surface Interactions in the System Rh/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, 50(3), 407-18.

- [9] Sánchez, M.A., Pouilloux, Y., Mazzieri, V.A., y Pieck, C.L. (2013). Influence of the operating conditions and kinetic analysis of the selective hydrogenation of oleic acid on Ru-Sn-B/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 467(1), 552-58.
- [10] Sordelli, L., Psaro, R., Vlaic, G., Cepparo, A., Recchia, S., Dossi, C., Fusi, A., y Zanoni, R. (1999). EXAFS Studies of Supported Rh-Sn Catalysts for Citral Hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 182(1), 186-98.
- [11] Carvalho, L.S., Pieck, C.L., Rangel, M.C., Fígoli, N.S., Vera, C.R., y Parera, J.M. (2004). Trimetallic naphtha reforming catalysts II. Properties of the acid function and influence of the order of addition of the metallic precursors on Pt-Re-Sn/ γ -Al₂O₃-Cl. *Applied Catalysis A: General*, 269(1), 105-16.
- [12] Chojnacki, T.P., y Schmidt, L.D. (1991). Microstructures of Pt-Sn and Rh-Sn particles on SiO₂. *Journal of Catalysis*, 129(2), 473-85.
- [13] Carvalho, L.S., Pieck, C.L., Rangel, M.C., Fígoli, N.S., Grau, J.M., Reyes, P., y Parera, J.M. (2004). Trimetallic naphtha reforming catalysts. I. Properties of the metal function and influence of the order of addition of the metal precursors on Pt-Re-Sn/ γ -Al₂O₃-Cl. *Applied Catalysis A: General*, 269(1), 91-103.
- [14] Piccirilli, A., Pouilloux, Y., Pronier, S., y Barrault, J. (1995). Hydrogénation sélective de l'oléate de méthyle en alcool oléique en présence de catalyseurs ruthénium-étain supports. *Bulletin-Société Chimique de France*, 132(11), 1109-18.
- [15] Boudart, M., Aldag, A., Benson, J.E., Dougharty, V.A., Harkings, C.G. (1966). On the specific activity of platinum catalysts. *Journal of Catalysis*, 6(1), 92-99.
- [16] Boudart, M. (1976). Effects of Surface Structure on Catalytic Activity. En Bond, G.C., Wells, P.B., y Tompkins, F.C. (Ed) *Proceedings of the VIth International Congress on Catalysis*, Vol. 1 (pp. 1-9). The Chemical Society, Imperial College: Londres, Reino Unido.
- [17] Gates, B.C., Katzer, J.R., Schuit, A.G.C. (1979). Chemistry of Catalytic Processes. *Journal of Chemical Education*, 56(7). McGraw-Hill: New York.

- [18] Betizeau, C., Lerercq, G., Maurel, R., Bolívar, C., Charcosset, H., y Tournayan, L. (1976). Platinum-rhenium-alumina catalysts: III. Catalytic properties. *Journal of Catalysis*, 45(2), 179-88.
- [19] Ribeiro, F.H., Bonivardi, A.L., Kim, C., y Somorjai, G.A. (1994). Transformation of Platinum into a Stable, High-Temperature, Dehydrogenation-Hydrogenation Catalyst by Ensemble Size Reduction with Rhenium and Sulfur. *Journal of Catalysis*, 150(1), Pages 186-98.
- [20] Biloen, P., Dautzenberg, F.M., y Sachtler, W.M.H. (1977). Catalytic dehydrogenation of propane to propene over platinum and platinum-gold alloys. *Journal of Catalysis*, 50(1), 77-86.
- [21] Gault, F.G. (1981). Mechanisms of Skeletal Isomerization of Hydrocarbons on Metals. *Advances in Catalysis*, 30(1), 1-95.
- [22] Sachtler, W.M.H., y van Santen, R.A. (1977). Surface Composition and Selectivity of Alloy Catalysts. *Advances in Catalysis*, 26(1), 69-119.
- [23] Coekelbergs, R., Frennet, A., Lienard, G., y Resibois, P. (1963). On the Kinetics of Chemisorption. *The Journal of Chemical Physics*, 39(3), 585-91.
- [24] Dalmon, J.A., y Martin, G.A. (1980). Hydrogenolysis of C₂H₆, C₃H₈ and n-C₄H₁₀ over silica-supported nickel-copper catalysts. *Journal of Catalysis*, 66(1), 214-21.
- [25] Pouilloux, Y., Autin, F., Guimon, C., y Barrault, J. (1998). Hydrogenation of Fatty Esters over Ruthenium-Tin Catalysts; Characterization and Identification of Active Centers. *Journal of Catalysis*, 176(1), 215-24.
- [26] Rodina, V.O., Ermakov, D.Y., Saraev, A.A., Reshetnikov, S.I., y Yakovlev, V.A. (2017). Influence of reaction conditions and kinetic analysis of the selective hydrogenation of oleic acid toward fatty alcohols on Ru-Sn-B/Al₂O₃ in the flow reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209(1), 611-20.
- [27] Elmasides, C., Kondarides, D.I., Grünert, W., y Verykios, X.E. (1999). XPS and FTIR Study of Ru/Al₂O₃ and Ru/TiO₂ Catalysts: Reduction Characteristics and Interaction with a Methane-Oxygen Mixture. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(25), 5227-39.

- [28] Sánchez, M.A., Mazzieri, V.A., Sad, M.R., Grau, R., y Pieck, C.L. (2011). Influence of preparation method and boron addition on the metal function properties of Ru-Sn catalysts for selective carbonyl hydrogenation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(3), 447-53. Apoyado con la información de <http://www.xpsfitting.com/search/label/Boron>.
- [29] Mazzieri, V.A., L'Argentièrre, P.C., Coloma-Pascual, F., y Fígoli N.S. (2003). Effect of Chlorine on the Properties of Ru/Al₂O₃. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42(11), 2269-72.
- [30] Echeverri, D.A., Marín, J.M., Restrepo, G.M., y Ríos, L.A. (2009). Characterization and carbonylic hydrogenation of methyl oleate over Ru-Sn/Al₂O₃: Effects of metal precursor and chlorine removal. *Applied Catalysis A: General*, 366(2), 342-47.
- [31] Narita, T., Miura, H., Ohira, M., Hondou, H., Sugiyama, K., y Matsuda, T. (1987). The effect of reduction temperature on the chemisorptive properties of Ru/Al₂O₃: Effect of chlorine. *Applied Catalysis*, 32(1), 185-90.
- [32] Li, J., Kitano, M., Ye, T., Sasase, M., Yokoyama, T., y Hosono, H. (2017). Chlorine-Tolerant Ruthenium Catalyst Derived Using the Unique Anion-Exchange Properties of 12CaO·7Al₂O₃ for Ammonia Synthesis. *ChemCatChem*, 9(15), 3078-83.
- [33] Mazzieri, V., Coloma-Pascual, F., Arcoya, A., L'Argentièrre, P.C., Fígoli, N.S. (2003). XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts. *Applied Surface Science*, 210(3-4), 222-30.
- [34] Larichev, Y.V., Netskina, O.V., Komova, O.V., y Simagina, V.I. (2010). Comparative XPS study of Rh/Al₂O₃ and Rh/TiO₂ as catalysts for NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13), 6501-07.
- [35] Berteau, P., y Delmon, B. (1989). Modified Aluminas: Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH₃ TPD. *Catalysis Today*, 5(2), 121-37.
- [36] Gates, B.C., Katzer, J.R., Schuit, A.G.C. (1979). Chemistry of Catalytic Processes. *Journal of Chemical Education*, 56(7). McGraw-Hill: New York.

- [37] Sivasanker, S., Ramaswamy, A.V., Ratnasamy, P. (1979). Factors Controlling the Retention of Chlorine in Platinum Reforming Catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 3(1), 185-96.
- [38] Rice, C.A., Worley, S.D., Curtis, C.W., Guin, J.A., y Tarrer, A.R. (1981). The oxidation state of dispersed Rh on Al₂O₃. *The Journal of Chemical Physics*, 74(11), 6487-97.
- [39] Lafaye, G., Mihut, C., Especel, C., Marécot, P., y Amiridis, M.D. (2004). FTIR Studies of CO Adsorption on Rh-Ge/Al₂O₃ Catalysts Prepared by Surface Redox Reactions. *Langmuir*, 20(24), 10612-16.
- [40] Van't Blik, H.F.J., Van Zon, J.B.A.D., Huizinga, T., Vis, J.C., Koningsberger, D.C., y Prins, R. (1983). An extended x-ray absorption fine structure spectroscopy study of a highly dispersed rhodium/aluminum oxide catalyst: the influence of carbon monoxide chemisorption on the topology of rhodium. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(13), 2264-67.
- [41] Yang, C., y Garl, C.W. (1957). Infrared Studies of Carbon Monoxide Chemisorbed on Rhodium. *The Journal of Physical Chemistry*, 61(11), 1504-12.
- [42] Smith, A.K., Hugues, F., Theolier, A., Basset, J.M., Ugo, R., Zanderighi, G. M., ... , y Graydon, W.F. (1979). Surface-supported metal cluster carbonyls. Chemisorption decomposition and reactivity of hexadecacarbonyl-hexarhodium supported on alumina, silica-alumina, and magnesia. *Inorganic Chemistry*, 18(11), 3104-12.
- [43] Nassreddine, S., Massin, L., Aouine, M., Geantet, C., y Piccolo, L. (2011). Thiotolerant Ir/SiO₂-Al₂O₃ bifunctional catalysts: Effect of metal-acid site balance on tetralin hydroconversion. *Journal of Catalysis*, 278(2), 253-65.



HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ÁCIDOS Y ÉSTERES PARA OBTENER ALCOHOLES
GRASOS INSATURADOS CON CATALIZADORES DE METAL NOBLE SOPORTADO

CAPÍTULO V

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE

Sn EN CATALIZADORES

Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃

HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE

ÁCIDO OLEICO



5. Influencia del contenido de Sn.

Hidrogenación Selectiva de Ácido Oleico

5.1. Objetivo

El objetivo de este capítulo es determinar la influencia del contenido de estaño (Sn) sobre la actividad y selectividad de los catalizadores bimetálicos Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃ en la reacción de hidrogenación de ácido oleico a alcohol oleico.

5.2. Evaluación de la actividad y selectividad en hidrogenación selectiva de ácido oleico

Como se mostró en el inciso 1.6 del capítulo 1, el ácido oleico (Ácido 9-octadecenoico) presenta dos sitios activos susceptibles de reacciones de adición catalítica de hidrógeno: un grupo C=C y un grupo C=O. De acuerdo con esto, es posible plantear un esquema de reacción con el objetivo de mostrar los distintos productos posibles en la hidrogenación de este ácido graso. En la **Figura 5.1** se presenta un esquema de reacción para la hidrogenación del ácido oleico donde se observan los compuestos obtenidos en las rutas de hidrogenación selectiva y no selectiva. Teniendo en cuenta la selectividad a cada uno de los compuestos, y la conversión del ácido oleico, se puede calcular la producción o rendimiento a través de la siguiente fórmula:

$$\eta_i = (X_{AO} * S_i) * 100\%$$

Donde:

- η_i : Rendimiento o Productividad al compuesto i
- X_{AO} : Conversión del ácido oleico al tiempo t
- S_i : Selectividad al compuesto i al tiempo t

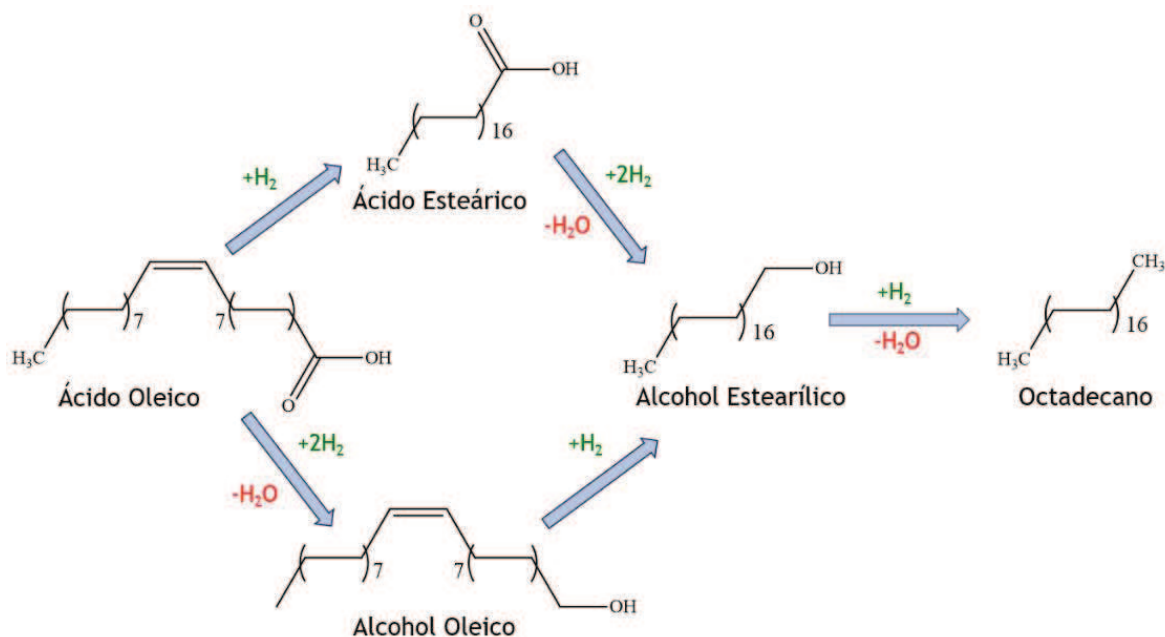


Figura 5.1: Esquema de reacción de hidrogenación del ácido oleico.

La hidrogenación de ácido oleico se llevó a cabo en un reactor discontinuo tipo Parr, bajo las siguientes condiciones de reacción: temperatura: 270°C, presión: 62 atm, velocidad de agitación: 850 rpm, tiempo de reacción: 360 minutos, masa de ácido oleico: 3,50 g, masa de estándar interno (n-hexadecano, C₁₆): 0,25 g, masa de solvente (n-dodecano, C₁₂): 45,00 g. La masa de catalizador usada en cada experiencia fue de 1,00 g.

5.2.1. Conversión de ácido oleico

La Figura 5.2 muestra los valores de conversión del ácido oleico (AO) en función del tiempo de reacción para la serie de catalizadores estudiados. Se puede observar que la conversión aumenta con el tiempo de reacción en todos los catalizadores y disminuye con el contenido de Sn. Es importante el efecto que tiene el promotor (Sn, metal inactivo) sobre los átomos del metal activo (Rh), lo que permite explicar fácilmente la disminución de la actividad hidrogenante de los catalizadores a medida que aumenta el contenido de Sn. Cabe destacar la concordancia existente entre los resultados de la reacción de DCH (ver Figura 4.2)

y la reacción de hidrogenación de ácido oleico, pues ambas actividades disminuyen gradualmente a medida que aumenta el contenido de Sn.

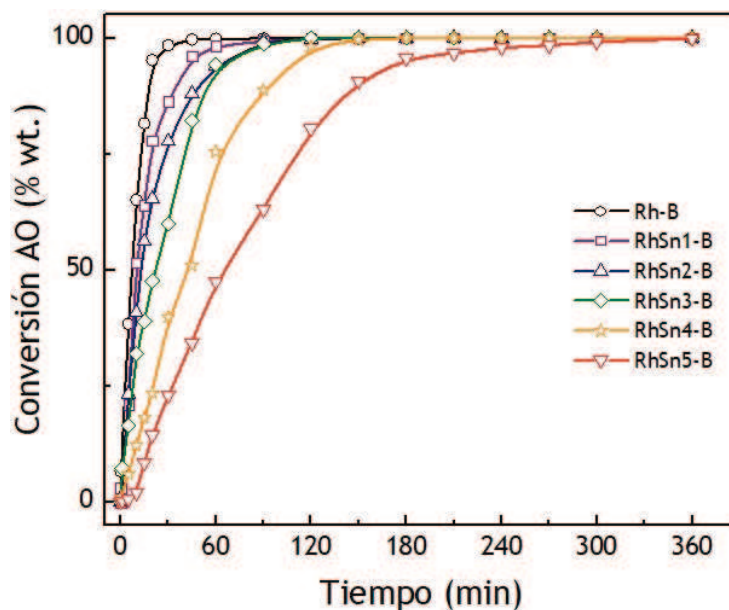


Figura 5.2: Conversión de ácido oleico en función del tiempo de reacción y el contenido de Sn.

5.2.2. Rendimiento a los productos de reacción

En todos los casos, el producto mayoritario al inicio de la reacción es aquél donde se hidrogena el doble enlace C=C sin alterar el enlace C=O, obteniéndose ácido esteárico. Se observa una tendencia decreciente en la selectividad, y en la aparición del máximo en el rendimiento en función del tiempo de reacción, que confirma que es un producto intermediario, transformándose hasta su desaparición total en todos los catalizadores. Además, se observa que a medida que aumenta el contenido de Sn, la caída en la selectividad se hace más drástica debido a la modificación de la actividad hidrogenante del catalizador.

La **Figura 5.3** muestra la evolución en el tiempo de la selectividad (izquierda) y el rendimiento (derecha) a ácido esteárico en función del contenido de Sn en los catalizadores estudiados. Con el catalizador monometálico de Rh-B se obtiene un elevado rendimiento a ácido esteárico en un tiempo de reacción muy corto, hecho

que se sustenta considerando que los metales nobles no son selectivos para la hidrogenación del grupo C=O. Este compuesto se consume lentamente a partir de los 30 minutos de reacción. En cambio, con el catalizador RhSn5-B muestra que la cantidad de ácido esteárico prácticamente no varía con el tiempo de reacción.

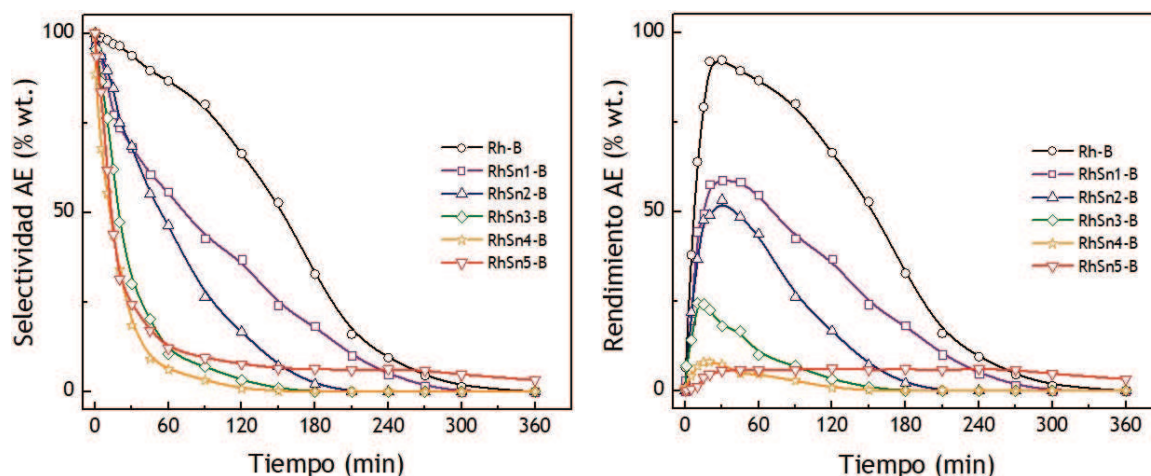


Figura 5.3: Selectividad (izq.) y Rendimiento (der.) al ácido esteárico en función del tiempo de reacción y el contenido de Sn.

La Figura 5.4 presenta la selectividad (izquierda) y el rendimiento (derecha) a alcohol oleico (alcohol insaturado, ALO) en función del tiempo de reacción y del porcentaje de Sn en los catalizadores. Los valores máximos de selectividad y rendimiento a alcohol oleico, en función del tiempo se presentan en la Tabla 5.1 y en la Figura 5.5. El alcohol oleico presenta un valor máximo que varía con el contenido de Sn en los catalizadores estudiados. Este comportamiento indica que el alcohol oleico es un producto intermediario, por lo cual es importante controlar las distintas variables que rigen la reacción con el fin de optimizar el proceso (mayor rendimiento a alcohol oleico en menor tiempo).

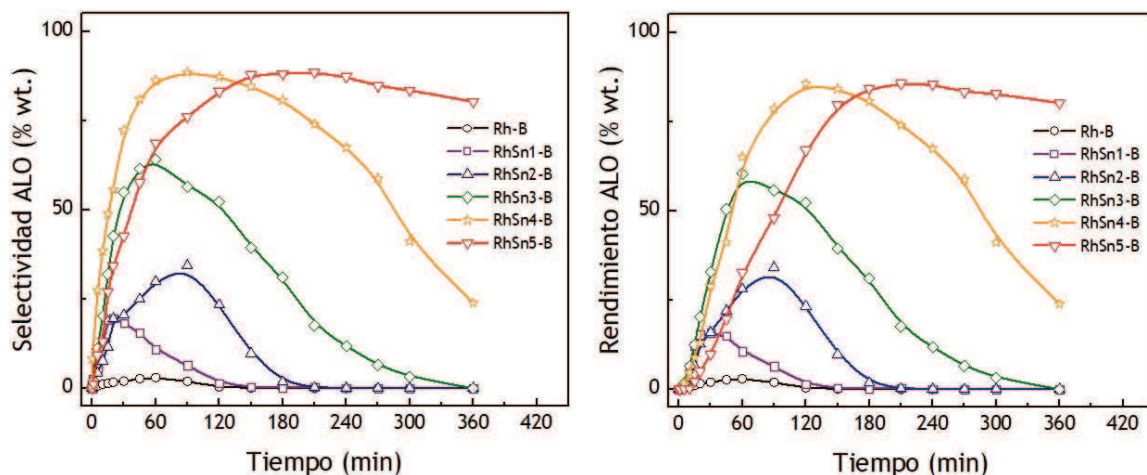


Figura 5.4: Selectividad (izq.) y Rendimiento (der.) al alcohol oleico en función del tiempo de reacción y el contenido de Sn.

Tabla 5.1: Selectividad y Producción de alcohol oleico en el punto máximo.

Catalizador	t_{\max} (min)	S_{ALO} (%)	t_{\max} (min)	η_{ALO} (%)
Rh-B	60	2.99	60	2.98
RhSn1-B	20	19.63	30	15.79
RhSn2-B	90	34.31	90	34.07
RhSn3-B	60	64.04	60	60.38
RhSn4-B	90	88.55	120	85.57
RhSn5-B	180	88.11	210	85.07

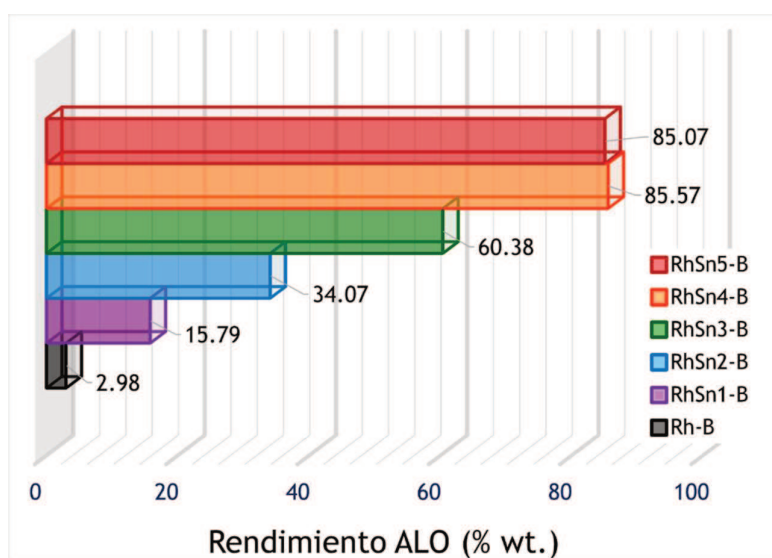


Figura 5.5: Rendimiento máximo a alcohol oleico para los catalizadores estudiados.

Se puede observar que los valores máximos de selectividad y rendimiento crecen a medida que aumenta el contenido de Sn, lo que indica que el promotor genera un efecto positivo sobre la selectividad al compuesto de interés y que, debido a la interacción Sn-Rh, se puede lograr el control de la reacción. Se analiza, además, que el catalizador RhSn4-B presenta el mejor desempeño de la serie, ya que con el catalizador RhSn5-B se alcanza prácticamente el mismo máximo de rendimiento a alcohol oleico, pero a un tiempo mayor.

El mejor desempeño del catalizador RhSn4-B para la producción de alcohol oleico podría ser explicado considerando lo reportado por Pouilloux *et al.* [1], quienes afirman que en catalizadores bimetalicos Ru-Sn los centros activos para la producción de alcohol oleico están constituidos por especies $Ru^0-(SnO_x)_2$. En este caso en particular los centros activos serían $Rh^0-(SnO_x)_2$. El mecanismo de hidrogenación está facilitado por la interacción simultánea entre el promotor, el grupo carbonilo y la fase metálica de Rh (ver **Figura 1.15**), lo que permite parcialmente la deslocalización del enlace C=O sobre las partículas de $Sn^{\delta+}$, activándolo [2,4]. Según lo reportado en el capítulo 4, el catalizador RhSn4-B tiene la proporción Sn/Al más alta, lo que podría indicar mayor disponibilidad superficial de especies $Sn^{\delta+}$, a diferencia del catalizador RhSn5-B que posee una menor relación Sn/Al, sin embargo, al contener mayor cantidad de promotor, se podría afectar la disponibilidad de sitios de Rh^0 superficiales disminuyendo así su actividad.

El grupo carbonilo de los ácidos carboxílicos o sus derivados es polarizado en los sitios ácidos de Lewis ($Sn^{\delta+}$) y luego pueden ser hidrogenados fácilmente por la transferencia de un radical H· desde un sitio adyacente Rh-H. Pouilloux *et al.* [1] propusieron un mecanismo más detallado, en el cual la reacción se realiza a través de la formación de un hemiacetal, que posteriormente forma el alcohol graso. Adaptando su mecanismo a nuestro sistema reaccionante, las etapas de reacción serían las siguientes: el Rh metálico activa el hidrógeno formando un intermediario “hidruro”, mientras que los óxidos de estaño ($Sn^{\delta+}$) que están en interacción con Rh, favorecen la adsorción del O del grupo C=O del ácido.

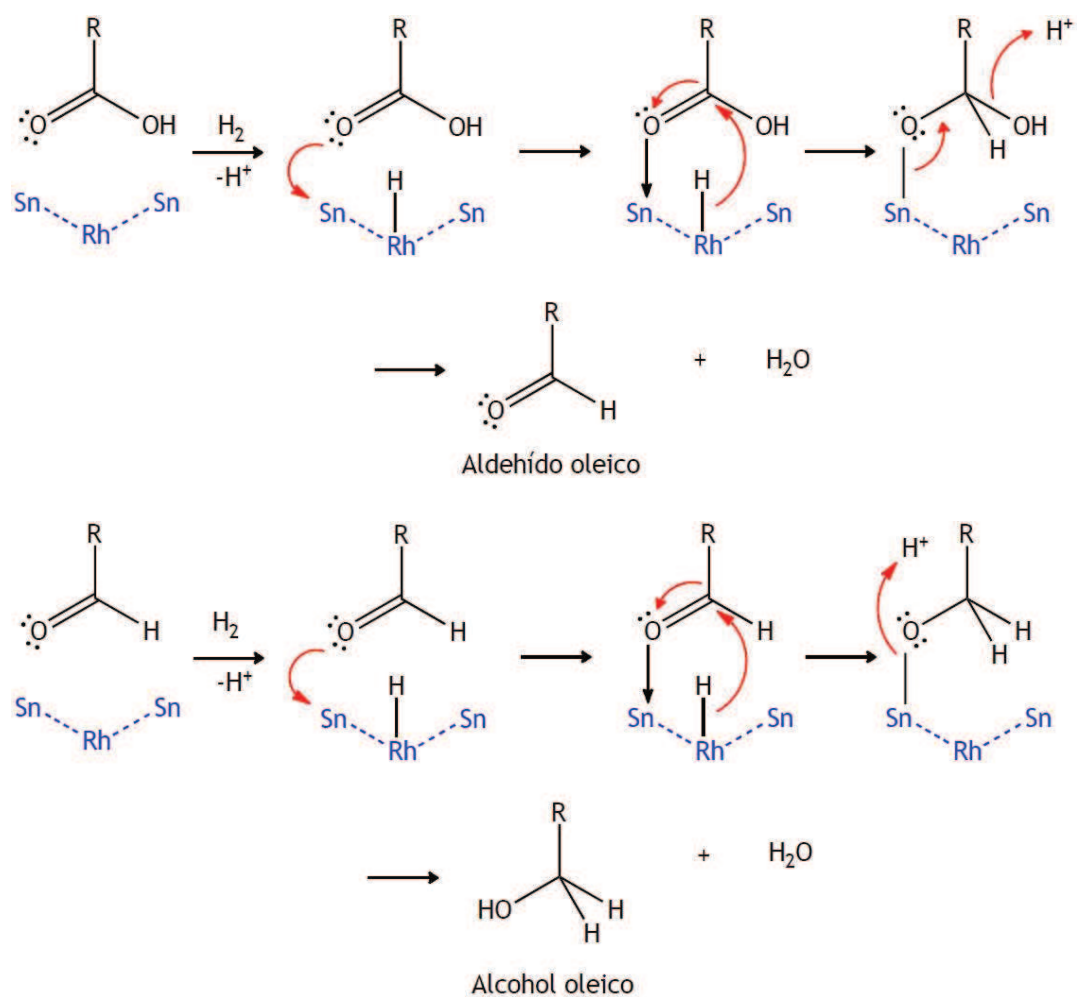


Figura 5.6: Mecanismo de hidrogenación de ácido oleico vía formación de un aldehído [1].

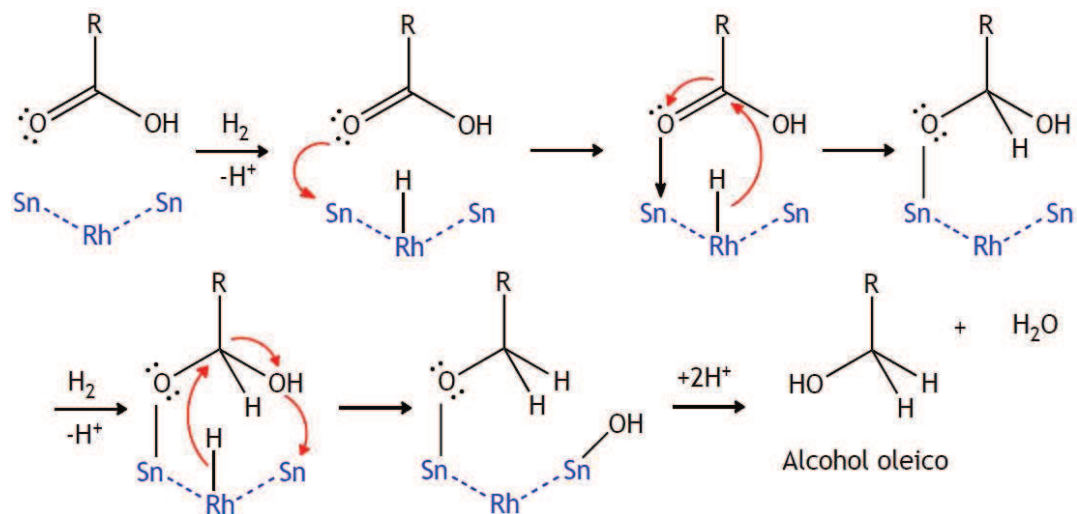


Figura 5.7: Mecanismo de hidrogenación directa de ácido oleico [1].

El hidrógeno activado en el Rh ataca al átomo de carbono del grupo carbonilo para obtener un acetal de estaño. Este hemiacetal se convierte en un aldehído que se hidrogena rápidamente formando el alcohol (**Figura 5.6**), o también, el alcohol se puede formar directamente a través de un hemiacetal adsorbido en la superficie del catalizador (**Figura 5.7**).

La **Figura 5.8** presenta los valores de selectividad (izquierda) y rendimiento al alcohol estearílico (alcohol saturado, ALE).

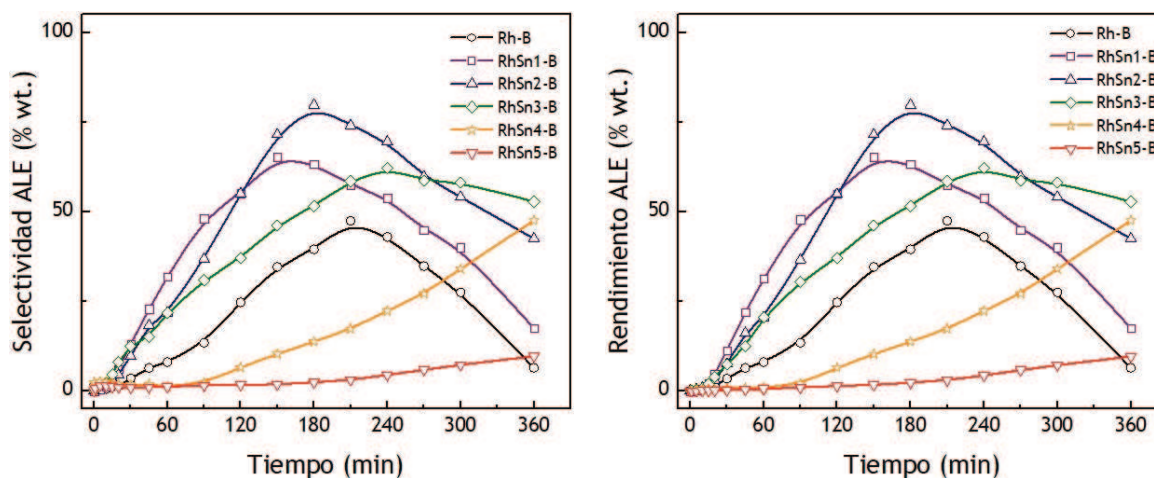


Figura 5.8: Selectividad (izq.) y Rendimiento (der.) al alcohol estearílico en función del tiempo de reacción y el contenido de Sn.

Al hidrogenar el ácido esteárico y el alcohol oleico se llega a un producto común: el alcohol saturado (alcohol estearílico). Con el agregado de Sn al catalizador monometalico Rh-B se observa un incremento en la producción de alcohol estearílico llegando a un máximo con el catalizador RhSn2-B, mientras que, al aumentar el contenido de Sn, el rendimiento a este producto disminuye. Esto estaría indicando que se producen modificaciones estructurales y/o electrónicas entre el catalizador RhSn2-B y RhSn3-B ocasionando un punto de quiebre en la selectividad, donde comienza a ser más evidente la competencia entre la hidrogenación del enlace C=C y el enlace C=O, razón por la cual se obtienen mayores cantidades de alcohol oleico con cargas superiores de Sn (comparar con **Figura 5.3** y **Figura 5.4**).

La **Figura 5.9** resume la selectividad (izquierda) y el rendimiento (derecha) total a los alcoholes grasos (alcohol oleico y alcohol estearílico).

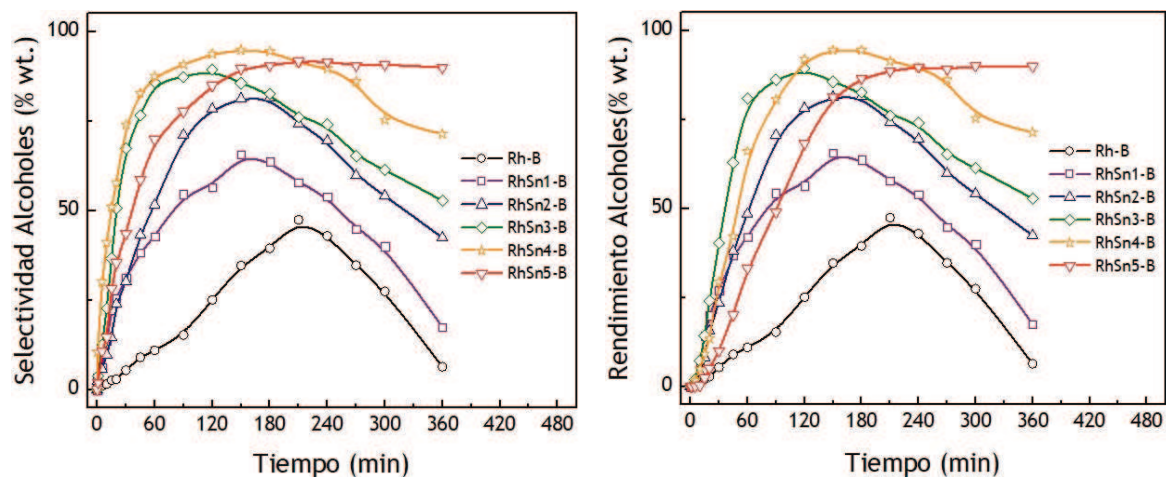


Figura 5.9: Selectividad (izq.) y Rendimiento (der.) a alcoholes grasos en función del tiempo de reacción y el contenido de Sn.

La industria cosmética, y química en general, tiene especial interés en los alcoholes grasos por su versatilidad y propiedades, lo que los lleva a ser compuestos altamente aplicables en distintos sectores. Por lo tanto, es importante evaluar la selectividad y el rendimiento neto a alcoholes grasos con estos catalizadores, puesto que ambos alcoholes poseen un mayor valor comercial que sus precursores. La **Figura 5.9** muestra que la selectividad y rendimiento a alcoholes grasos (estearílico y oleico) aumenta con el contenido de Sn de los catalizadores, llegando a valores cercanos del 100% en el rendimiento con los catalizadores RhSn4-B y RhSn5-B, obteniéndose el mejor desempeño con RhSn4-B ya que el tiempo de máximo rendimiento a alcoholes grasos es menor que con RhSn5-B.

La hidrogenación del alcohol estearílico produce la deshidroxilación de la molécula, conduciendo a la formación del alcano correspondiente. La **Figura 5.10** muestra la selectividad (izquierda) y el rendimiento a alcano (octadecano, C₁₈); en ella se puede observar que la incorporación de Sn a los catalizadores tiene un efecto inhibitor sobre la reacción de formación del alcano, lo que indica que la capacidad hidrogenante del Rh está regulada por la presencia de este promotor.

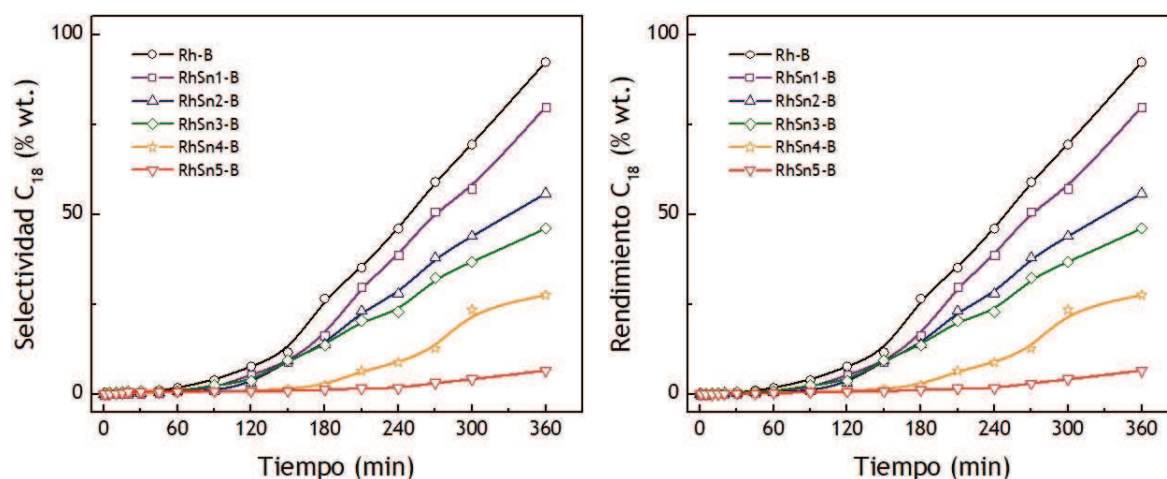


Figura 5.10: Selectividad (izq.) y Rendimiento (der.) a octadecano en función del tiempo de reacción y el contenido de Sn.

La obtención de este alcano puede provenir directamente del alcohol estearílico. Pouilloux *et al.* [5,6] reportaron la reacción de obtención de los alcanos en reacciones de hidrogenación de oleato de metilo, la cual pudiera estar favorecida por el carácter ácido del soporte (en este caso aluminatos metálicos de Rh) o por la presencia del boro en la superficie del catalizador (ácido de Lewis). El rol del boro probablemente subyace en cambiar la distribución de carga electrónica alrededor del Rh, de ese modo aumenta su actividad catalítica intrínseca [4,7]. La obtención de este compuesto genera actualmente gran interés en el mercado energético, ya que puede ser utilizado como combustible “verde” que ayuden a reducir las emisiones de NO_x y que además provengan de fuentes renovables [8,9].

Es importante remarcar la presencia de un compuesto desconocido en los productos de reacción. Este aumentaba ligeramente en los primeros minutos de reacción y posteriormente desaparecía a medida que disminuía el ácido oleico del medio. En la Figura 5.11 se muestra un cromatograma típico de las muestras obtenidas en la reacción de hidrogenación del ácido oleico con catalizadores Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃, donde se observa la señal incógnita sobre los 4,7 minutos.

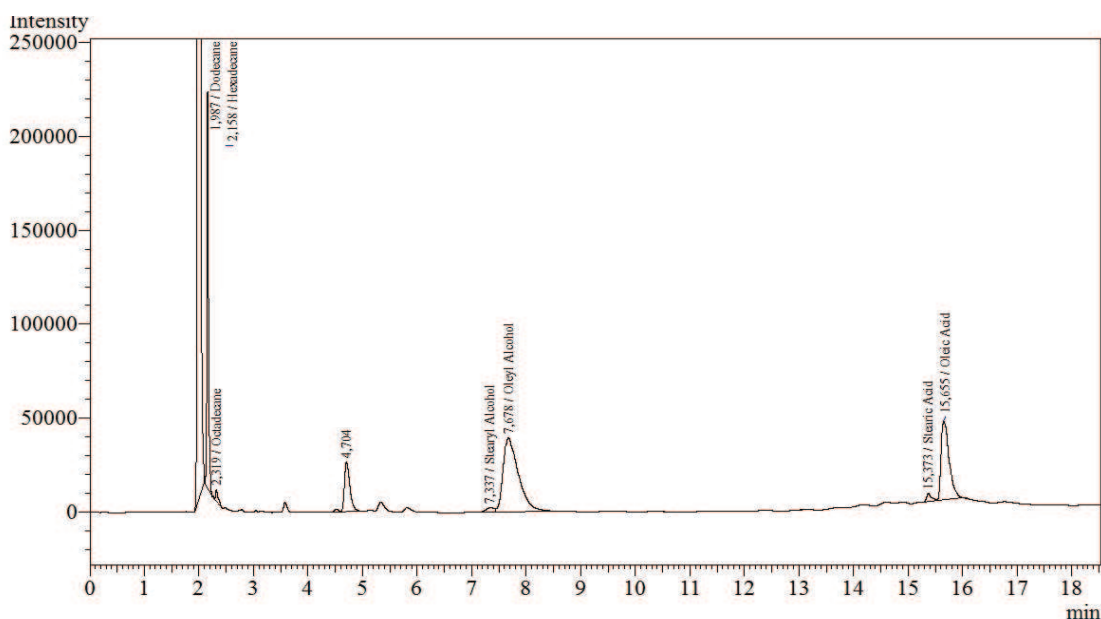


Figura 5.11: Cromatograma del análisis de las muestras de reacción por GC-FID.

En esta se pueden identificar tres regiones de separación de compuestos de acuerdo con su función química principal: a tiempos bajos se detectan los alcanos; en la zona media se observan los alcoholes grasos, y al final, los ácidos carboxílicos esteárico y oleico. De acuerdo con la literatura [1,5], el producto más probable reportado para este tipo de reacciones es un éster pesado originado entre los ácidos grasos (reactivo) y los alcoholes (productos), y esta reacción está probablemente catalizada por sitios ácidos $\text{Sn}^{\delta+}$ [1] o Cl [10].

Con el fin de confirmar la formación de este compuesto pesado, se siguió un protocolo encontrado en la bibliografía [11] (Figura 5.12), en el cual se obtiene el oleato de oleilo a partir del alcohol oleico y el ácido oleico por catálisis homogénea. Al cabo de este procedimiento, se analizó por cromatografía de gases con detección de ionización de llama (GC-FID), dando como resultado que el patrón preparado en el laboratorio coincide con la señal incognita. Al confirmar la presencia del éster pesado (OO), se decidió eliminar el ácido oleico del medio reaccionante para determinar si el compuesto formado dependía de su presencia. Se realizó una experiencia adicional de hidrogenación catalítica a alta presión con alcohol oleico como reactivo y el catalizador $\text{RhSn}_4\text{-B}$. Los resultados se muestran en la Figura 5.13.

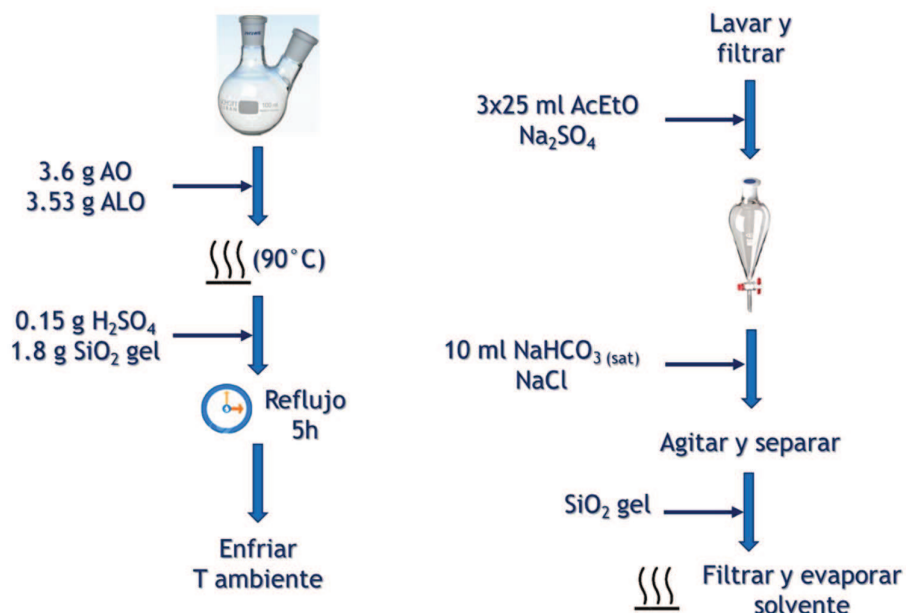


Figura 5.12: Diagrama de flujo para la síntesis de oleato de oleilo por catálisis homogénea [11].

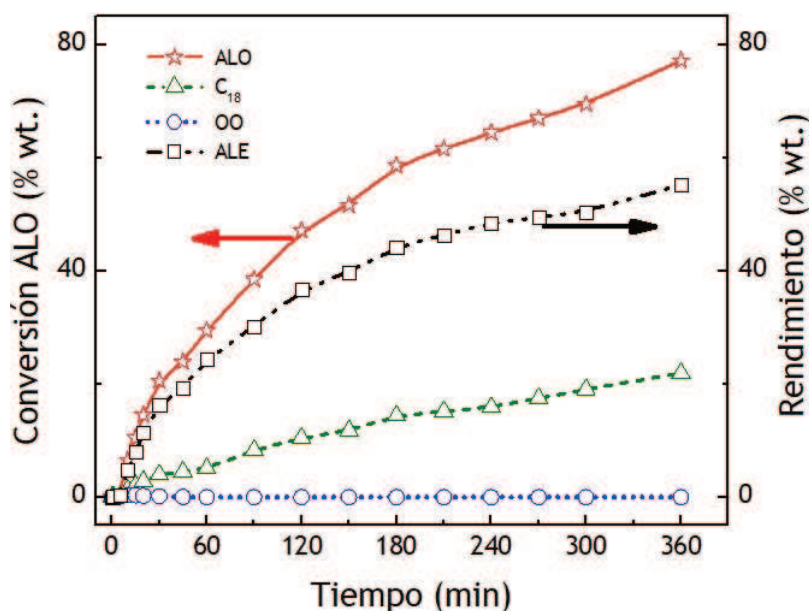


Figura 5.13: Conversión (izq.) y rendimiento (der.) a C₁₈, ALE y OO en hidrogenación selectiva del alcohol oleico.

Como se puede observar, con una conversión de alcohol oleico aproximadamente de 77% los únicos productos de reacción son C₁₈ (η : 15%) y alcohol estearílico (η : 37%) confirmando que el compuesto desconocido necesita de ácido oleico para producirse. La Figura 5.14 muestra la evolución en el tiempo

de la selectividad (izquierda) y rendimiento (derecha) al éster pesado (OO), en función del contenido de Sn para los catalizadores RhSn-B/ γ -Al₂O₃ en la hidrogenación de ácido oleico. Se puede observar que el catalizador con mayor acidez (RhSn5-B) es el que presenta mayor selectividad y rendimiento a este compuesto pesado y el rendimiento neto no supera el 5% para el resto de catalizadores.

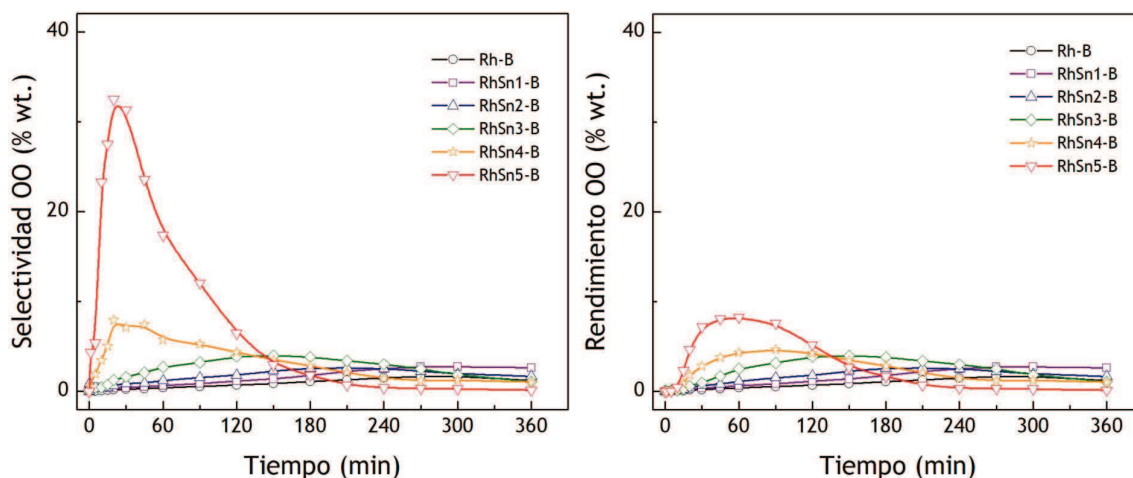


Figura 5.14: Selectividad (izq.) y Rendimiento (der.) a Éster Pesado (OO) en función del tiempo de reacción y el contenido de Sn.

Al considerar la formación del éster pesado, el mecanismo de hidrogenación del ácido oleico presentado en la Figura 5.1 quedaría de la siguiente manera (Figura 5.15).

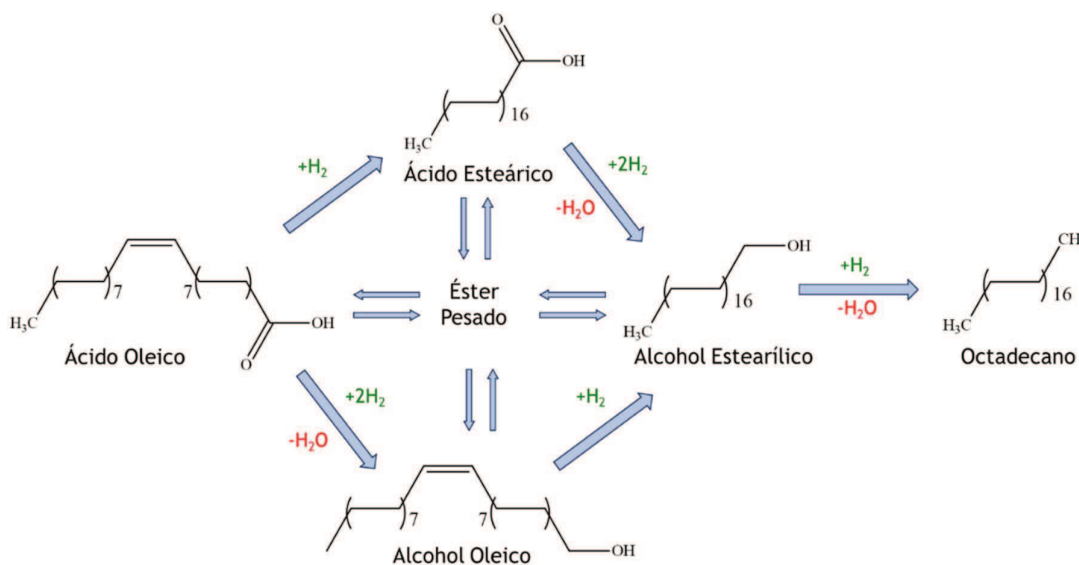


Figura 5.15: Mecanismo de hidrogenación selectiva de ácido oleico con formación de éster pesado.

5.3. Conclusiones

Se prepararon catalizadores de Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃ por co-impregnación para evaluar el efecto promotor del Sn en la reacción de hidrogenación selectiva de ácido oleico, trabajando con una presión de hidrógeno de 62 atm y 270 °C.

Se observó que el Sn modifica las propiedades hidrogenantes de los catalizadores, disminuyendo su actividad en concordancia con los resultados obtenidos por DCH e HCP. El Sn tuvo especial incidencia sobre la fase activa, influyendo en la competencia entre las reacciones de adición de H₂ al doble enlace C=C o al grupo C=O. A mayores contenidos de Sn, se logró obtener una alta selectividad y rendimiento a alcohol insaturado (alcohol oleico) y bajos contenidos de productos hidrogenados como el alcohol estearílico y el octadecano.

De acuerdo con su alta actividad en HCP y DCH, el catalizador monometálico de Rh-B fue muy activo para la reacción de hidrogenación del ácido oleico presentando baja selectividad a alcohol insaturado. En la **Figura 5.16** se esquematiza la reacción de hidrogenación de ácido oleico sobre un catalizador monometálico de Rh-B, con los productos obtenidos.

El catalizador RhSn4-B presentó el mayor rendimiento a alcohol oleico (S= 88.5%, η = 85.5%) posiblemente debido a su alto contenido de especies SnO_x (determinadas por XPS) en interacción con Rh⁰ que participan en la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo.

La interacción Rh-Sn se determinó por TPR de los catalizadores, donde se observó la co-reducción de una parte del Sn con el Rh, debido al desplazamiento de la señal asignada a los óxidos de rodio a mayor temperatura con el incremento del contenido de Sn. En la **Figura 5.17** se resume el esquema de reacción de hidrogenación de ácido oleico sobre el catalizador bimetalico RhSn4-B.

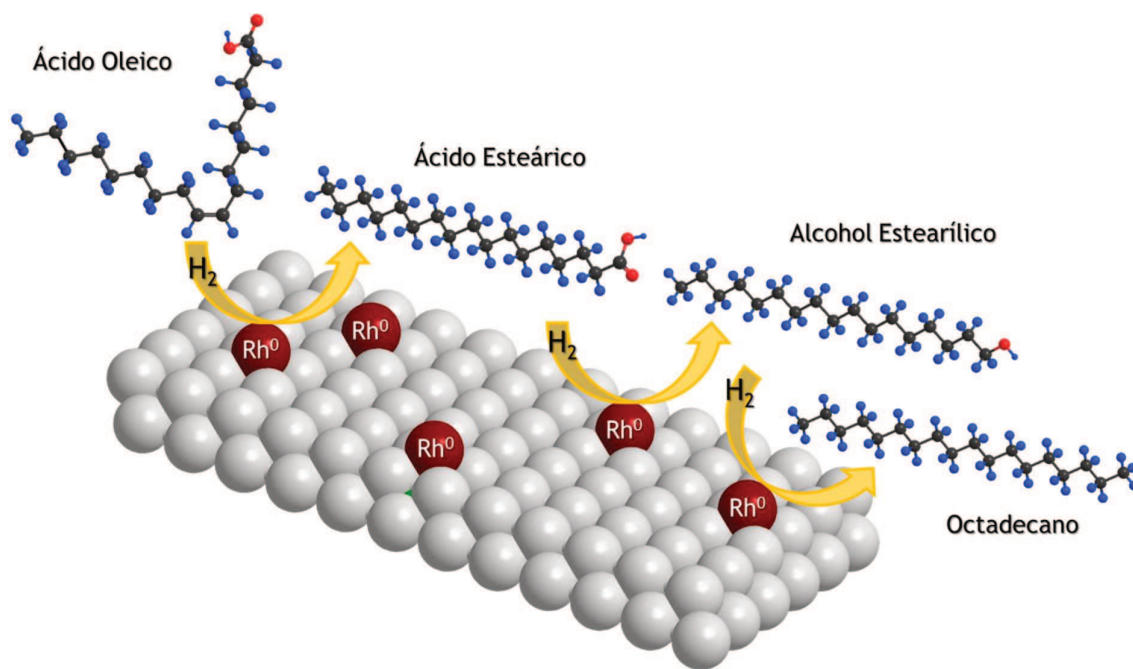


Figura 5.16: Esquema de hidrogenación de ácido oleico sobre catalizador Rh-B/ γ -Al₂O₃.

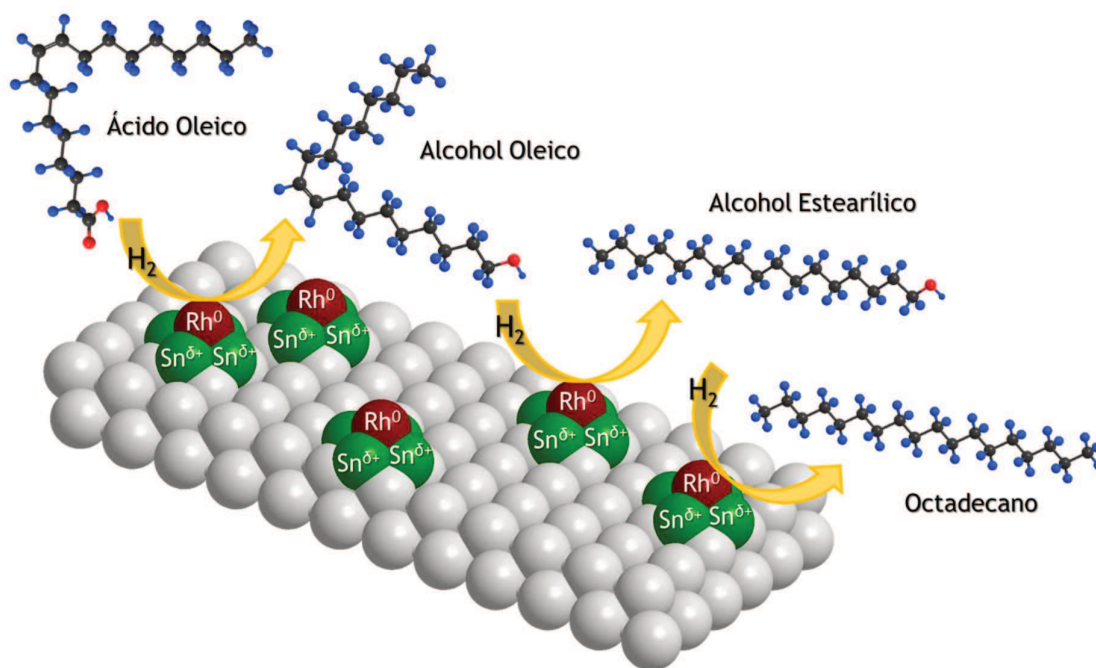


Figura 5.17: Esquema de hidrogenación de ácido oleico sobre catalizador RhSn₄-B.

5.4. Bibliografía

- [1] Pouilloux, Y., Autin, F., Guimon, C., y Barrault, J. (1998). Hydrogenation of Fatty Esters over Ruthenium-Tin Catalysts; Characterization and Identification of Active Centers. *Journal of Catalysis*, 176(1), 215-24.
- [2] Ponec, V. (1997). On the role of promoters in hydrogenations on metals; α - β unsaturated aldehydes and ketones. *Applied Catalysis A: General*, 149(1), 27-48.
- [3] Luo, Z., Bing, Q., Kong, J., Liu, J.Y., y Zhao, C. (2018) Mechanism in Supported Ru₃Sn₇ Nanoclusters Catalyzed Selective Hydrogenation of Coconut Oil to Fatty Alcohols. *Catalysis Science & Technology*, 8(5), 1322-32.
- [4] Narasimhan, C.S., Deshpande, V.M., y Ramnarayan, K. (1988). Selective Hydrogenation of $\alpha\beta$ -Unsaturated Aldehydes to Unsaturated Alcohols over Mixed Ruthenium-Tin Boride Catalysts. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (2), 99-100.
- [5] De Oliveira, K., Khiem, H., Pouilloux, Y., Barrault, J. (2003). Réaction d'isomérisation de l'oléate de méthyle et de l'alcool oléique en présence de catalyseurs bimétalliques Co-Sn supportés. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, 10(5-6), 374-81.
- [6] Pouilloux, Y., Piccirilli, A., y Barrault, J. (1996). Selective hydrogenation into oleyl alcohol of methyl oleate in the presence of Ru-Sn/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 108(3), 161-66.
- [7] Schreifels, J.A., Maybury, P.C., y Swartz, W.E. Jr. (1980). X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Nickel Boride Catalysts: Correlation of Surface States with Reaction Products in the Hydrogenation of Acrylonitrile. *Journal of Catalysis*, 65(1), 195-206.
- [8] Ishihara, A., Fukui, N., Nasu, H., y Hashimoto, T. (2014). Hydrocracking of soybean oil using zeolite-alumina composite supported Ni-Mo catalysts. *Fuel*, 134(1), 611-17.

- [9] Veriansyah, B., Han J.Y., Kim, S.K., Hong, S., Kim Y.J., Lim, J.S., Shu, Y.W., Oh, S.G., y Kim, J. (2012). Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts. *Fuel*, 94(1), 578-85.
- [10] De Oliveira, K., Pouilloux, Y., y Barrault, J. (2001). Selective Hydrogenation of Methyl Oleate into Unsaturated Alcohols in the Presence of Cobalt-Tin Supported over Zinc Oxide Catalysts. *Journal of Catalysis*, 204(1), 230-37.
- [11] Al-Arafi, N., y Salimon, J. (2012). Production of Oleic Acid Based Wax Ester Using Acidic Homogeneous Catalysts. *E-Journal of Chemistry*, 9(1), 99-106.



HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ÁCIDOS Y ÉSTERES PARA OBTENER ALCOHOLES GRASOS
INSATURADOS CON CATALIZADORES DE METAL NOBLE SOPORTADO

CAPÍTULO VI

CATALIZADORES

Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃

INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN



6. Influencia de las condiciones de reacción

6.1. Objetivo

Determinar la influencia de las variables de operación (temperatura, presión, masa de catalizador) sobre la actividad y selectividad de la reacción de hidrogenación de ácido oleico a alcohol oleico, usando el catalizador RhSn4-B que presentó el mejor desempeño (capítulo 5), buscando las condiciones de máximo rendimiento a este compuesto intermediario.

6.2. Preparación y evaluación del catalizador

El catalizador 1%Rh-4%Sn-B/ γ -Al₂O₃ (RhSn4-B) fue preparado siguiendo el método de co-impregnación por vía húmeda con posterior reducción química, descrito en el inciso 3.7 del capítulo 3.

6.3. Hidrogenación selectiva de ácido oleico

La hidrogenación de ácido oleico se llevó a cabo en un reactor discontinuo tipo Parr a alta presión, con una velocidad de agitación de 850 rpm, masa de ácido oleico: 3,50 g, masa de estándar interno (n-hexadecano, C₁₆): 0,25 g, masa de solvente (n-dodecano, C₁₂): 45,00 g y 1,00 g de catalizador. De acuerdo con trabajos previos [1,2], la ausencia de limitaciones de transferencia de masa externa fue verificada usando diferentes velocidades de agitación (rpm), mientras que la ausencia de limitaciones a la transferencia de masa interna se realizó por medio del criterio de Weisz-Prater.

6.4. Influencia de la presión y temperatura de reacción

Con el fin de determinar las condiciones óptimas de reacción que favorecen la formación de alcohol oleico se estudia la influencia de cinco presiones (10, 20, 34, 48 y 62 atm) y tres temperaturas (250, 270 y 290 °C) usando el catalizador bimetálico RhSn4-B/ γ -Al₂O₃.

6.4.1. Conversión de ácido oleico

La **Figura 6.1** muestra la influencia de la presión en la conversión del ácido oleico para las distintas temperaturas. En todos los casos se obtiene una conversión del 100%, a diferentes tiempos dependiendo de las condiciones. En términos generales, se observa que, a una misma temperatura, la presión influye en menor medida en la conversión. Esto podría sugerir la utilización de una presión más baja que la utilizada en el capítulo 5 (62 atm) a 290 °C, con el fin de disminuir el costo de compresión del hidrógeno y de la construcción de los equipos (menor espesor de la pared del reactor).

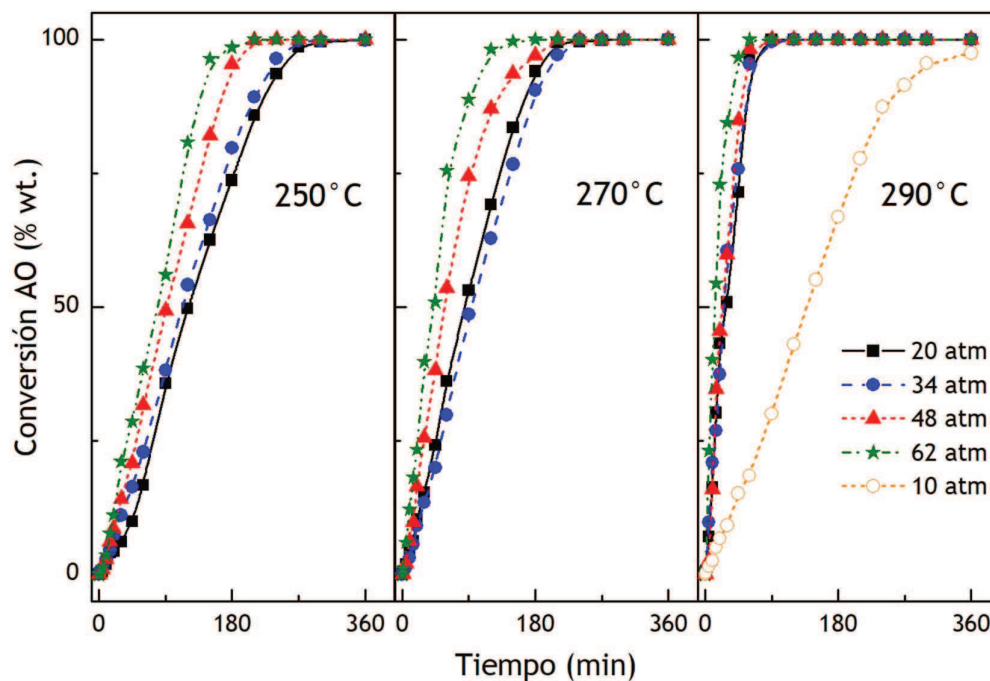


Figura 6.1: Influencia de la presión en la conversión de ácido oleico, a distintas temperaturas.

Por tal motivo, se decidió realizar una experiencia a 10 atm y 290 °C, y se observó que la disminución en la presión no es favorable para la conversión ya que, al finalizar el tiempo de reacción, el reactivo no alcanza a transformarse completamente.

6.4.2. Rendimiento a los productos de reacción

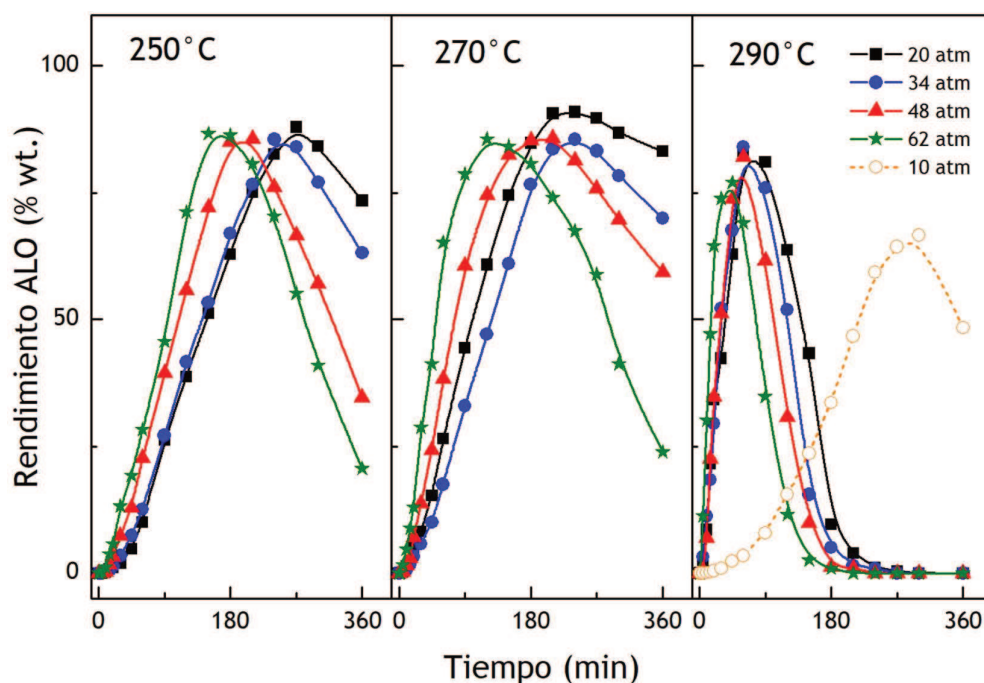


Figura 6.2: Rendimiento a alcohol oleico en función del tiempo y de la presión de reacción.

La Figura 6.2 muestra el rendimiento a alcohol oleico en función del tiempo a las diferentes combinaciones de temperatura y presión. En ambos casos se observa que el rendimiento máximo a este producto intermediario, se alcanza a menores tiempos al incrementar ambos parámetros. A 290 °C después de los 180 minutos de reacción, la cantidad obtenida es mínima. Sin embargo, el rendimiento alcanzado a este compuesto es prácticamente igual para 20, 34 y 48 atm, en un mismo tiempo (>82% a los 60 minutos, para los tres casos) a 290 °C. A esta temperatura, el rendimiento a alcohol oleico experimentalmente no depende de la presión de trabajo. En cambio, cuando se disminuye la presión a 10 atm, el rendimiento a alcohol oleico es menor (66,6%).

Tabla 6.1: Rendimiento máximo a alcohol oleico a diferentes condiciones.

Temperatura	Presión H ₂ (atm)	η_{ALO} (%wt.)	$t_{\text{máx}}$ (min)
250	20	87.92	270
	34	85.53	240
	48	85.66	210
	62	86.63	150
270	20	90.88	240
	34	85.52	240
	48	85.84	210
	62	85.57	120
290	10	66,62	300
	20	83.01	60
	34	84.02	60
	48	82.13	60
	62	77.02	45

El tiempo para alcanzar el máximo rendimiento a alcohol oleico para las diferentes condiciones, se muestra en la **Tabla 6.1**. El rendimiento máximo (η_{ALO}) es 83% a los 60 minutos de reacción a 20 atm y 290°C.

La **Figura 6.3** muestra la superficie óptima de los valores máximos de alcohol oleico (producto de interés), según lo reportado en la **Tabla 6.1**. Se puede ver que a 290°C el tiempo de reacción es el mismo para tres presiones (20, 34 y 48 atm). En cambio, a 10 atm el tiempo para alcanzar el máximo rendimiento (66,62%) aumenta a 300 minutos.

De acuerdo con lo anterior, las condiciones del proceso elegidas son **290°C** y **20 atm**. Como se mencionó en el capítulo 1 (**Tabla 1.7**), el proceso actual trabaja a presiones mayores de 200 atm, por lo tanto, se lograría una reducción muy importante en los costos de compresión y gastos generales en la construcción de los reactores, además de disminuir los riesgos que implican trabajar a elevadas presiones.

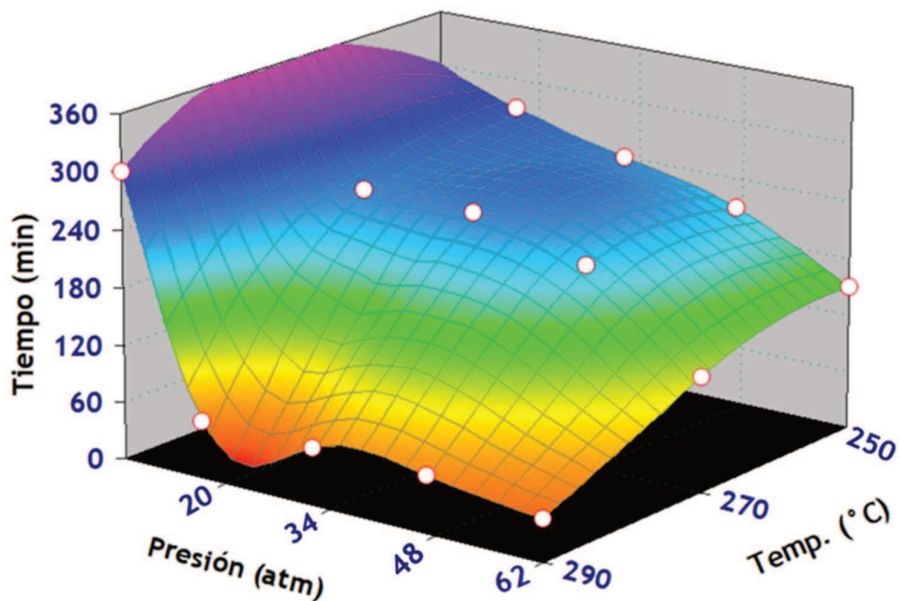


Figura 6.5: Superficie óptima del rendimiento a alcohol oleico en función del tiempo, la temperatura y la presión del sistema.

La **Tabla 6.2** muestra los valores del máximo rendimiento a alcohol estearílico y octadecano en función de la presión y la temperatura.

Tabla 6.2: Rendimiento máximo a alcohol estearílico y a C₁₈ a diferentes condiciones.

Temperatura (°C)	Presión H ₂ (atm)	η_{ALE} (%wt.)	$t_{m\acute{a}x}$ (min)	η_{C18} (%wt.)	$t_{m\acute{a}x}$ (min)
250	20	17.92	360	7.49	360
	34	25.74	360	10.65	360
	48	47.11	360	17.29	360
	62	52.95	360	25.07	360
270	20	9.61	360	7.18	360
	34	12.46	360	14.88	360
	48	15.95	360	22.98	360
	62	47.51	360	27.55	360
290	10	5.48	300	39.19	360
	20	13.63	150	100	360
	34	20.09	150	100	270
	48	29.75	120	100	240
	62	37.75	120	100	240

Se observa que la temperatura influye más drásticamente que la presión. El mayor rendimiento al alcohol saturado (52.95%) se alcanza a 250°C y 62 atm a los

360 minutos de reacción. A 250 y 270 °C, el alcohol saturado aumenta con el tiempo de reacción a todas las presiones de trabajo evaluadas.

A 290 °C, el rendimiento a este producto también aumenta con el incremento en la presión, pero el valor máximo se obtiene a menor tiempo de reacción. A esta temperatura, el catalizador RhSn4-B es lo suficientemente activo para hidrogenar el grupo C-OH del alcohol estearílico, favoreciendo la producción del alcano. En este sentido, después de 270 minutos de reacción, el alcohol saturado se consume por completo generando el octadecano con un rendimiento de 100%. Es importante señalar que a menores temperaturas de reacción parte del alcohol estearílico formado se transforma en alcano, pero en menor proporción.

En resumen, el punto óptimo elegido presenta ventajas para la obtención de alcohol oleico a partir de ácido oleico. Las características de conversión y rendimiento a los diferentes productos en el punto óptimo se muestran en la **Tabla 6.3** y justifican su elección.

Tabla 6.3: Características de reacción en el punto óptimo (60 min).

Característica	Valor
Temperatura (°C)	290
Presión (atm)	20
X_{AO} (%wt.)	96.16
η_{ALO} (%wt.)	83.01
η_{ALE} (%wt.)	5.23
η_{AE} (%wt.)	2.27
η_{C18} (%wt.)	3.14
η_{OO} (%wt.)	2.52

6.4.3. Variación de la relación Reactivo/Masa de catalizador

Luego de obtener las condiciones óptimas de operación (20 atm y 290 °C) para la reacción de hidrogenación de ácido oleico, se analizará cuál es el efecto de la variación en la masa de catalizador.

6.4.3.1. Conversión de ácido oleico

La Figura 6.14 muestra los valores de conversión del ácido oleico en función del tiempo de reacción y la masa de catalizador RhSn4-B, a 290 °C y 20 atm de presión. Se puede observar que el aumento de la masa de catalizador genera un incremento en la conversión del ácido oleico.

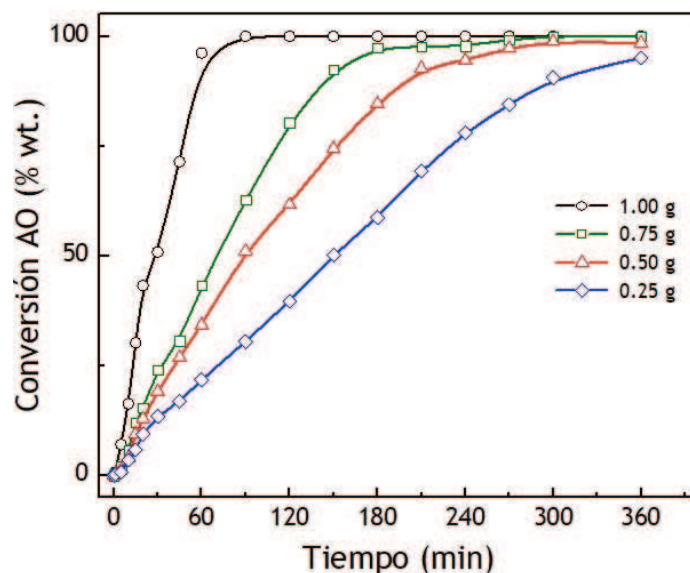


Figura 6.14: Conversión de ácido oleico con catalizador RhSn4-B en función del tiempo de reacción y la masa de catalizador.

6.4.3.2. Rendimiento a los productos de reacción

La Figura 6.15 muestra la selectividad (izquierda) y el rendimiento (derecha) a alcohol oleico en función del tiempo de reacción y de la masa de catalizador RhSn4-B. El máximo rendimiento se desplaza a mayores tiempos de reacción a medida que disminuye la masa de catalizador. Cuando se emplea 0.25 g de catalizador no se alcanza el valor máximo de rendimiento a alcohol oleico mostrando que la reacción se lleva a cabo con dificultad. Además, se observa que con menor masa de catalizador no llega a desaparecer del medio

reaccionante este producto intermediario. Los valores de selectividad y rendimiento al alcohol oleico, y el tiempo al cual se alcanza el valor máximo, se presentan en la **Tabla 6.4**.

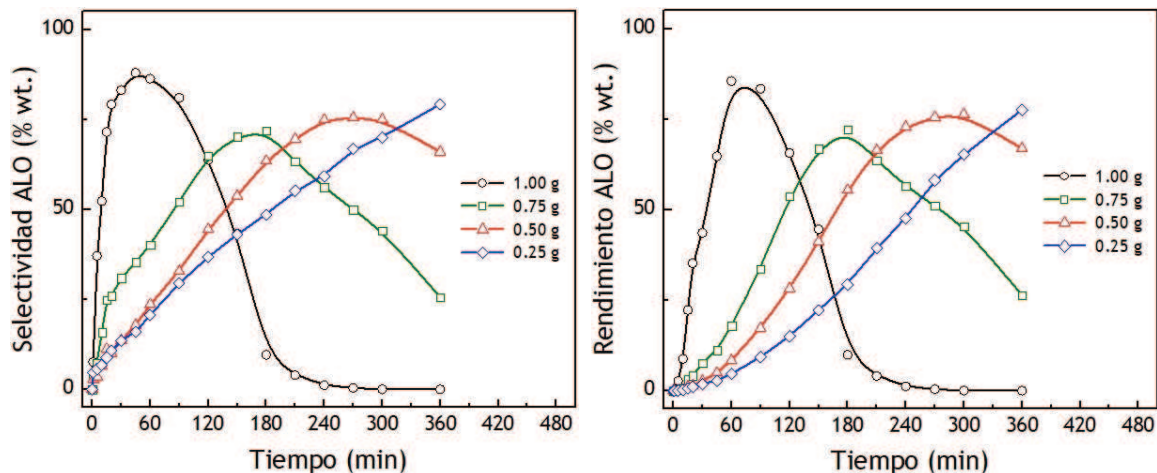


Figura 6.16: Selectividad (izq.) y Rendimiento (der.) a alcohol oleico con catalizador RhSn4-B en función del tiempo de reacción y la masa de catalizador.

Tabla 6.4: Selectividad y Rendimiento de alcohol oleico en el punto máximo.

Masa Catalizador	t_{\max} (min)	S_{ALO} (%)	t_{\max} (min)	η_{ALO} (%)
1.00 g	60	86.32	60	83.01
0.75 g	180	71.89	180	70.00
0.50 g	270	75.45	300	74.10
0.25 g	360	79.22	360	75.32

6.5. Determinación de parámetros cinéticos (Modelado)

La cinética permite predecir el comportamiento de la reacción y es de suma utilidad para el diseño de los reactores. Para determinar los parámetros cinéticos, se realizó el tratamiento de los datos experimentales con herramientas de software contenidas en Octave para el paquete de programas de Windows. Las tareas de cálculo básicas comprendieron:

- i) Integración de las ecuaciones diferenciales, describiendo la evolución de la concentración de las diferentes especies reaccionantes en el sistema;
- ii) Regresión de los parámetros de los diferentes modelos ensayados. La optimización involucró la minimización de la suma de los cuadrados de las desviaciones de los valores de concentración (χ^2) entre los valores reales (*experimentales*) y los datos predichos (*modelo*). Esto se hizo utilizando la rutina *fminsearch*, un módulo de optimización no lineal sin restricciones que utiliza el método de búsqueda *Simplex* de Lagarias *et al.* [3]. Este es un método de búsqueda directa que no utiliza gradientes numéricos o analíticos. El manejo de las restricciones de positividad de los parámetros se realizó agregando un término de penalización a la función objetivo.
- iii) La comparación del ajuste entre modelos se realizó comparando los valores de χ^2 :

$$\chi^2 = \left[\sum_{runs} \sum_j^{12} \sum_m^6 (C_{m,j}^{exp} - C_{m,j}^{teo})^2 \right] + \Theta$$

$$\Theta = \begin{bmatrix} 10^6 & p_k < 0 \\ 0 & p_k > 0, \forall k \end{bmatrix}$$

Allí, "*m*" es el índice de los compuestos detectables ($m = 1, \dots, 6$); "*j*" es el índice de las corridas experimentales ($j = 1, \dots, 12$); "*k*" es el índice de los parámetros ajustables del procedimiento de optimización; Θ es la función de penalización. Los reactivos y productos que entran en la suma del error son aquellos que pueden ser identificados y medidos.

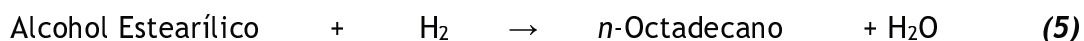
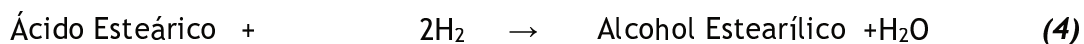
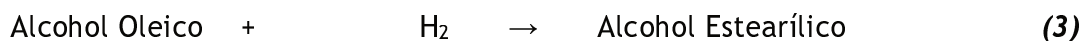
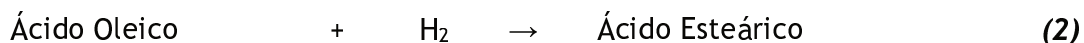
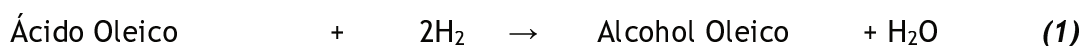
La **Tabla 6.5** muestra todos los reactivos, productos y un pseudocomponente (ésteres pesados). Este último comprende los compuestos pesados formados por esterificación de alcoholes grasos con ácidos grasos que pueden detectarse, pero no pueden ser separados por la columna capilar utilizada y, por lo tanto, deben agruparse.

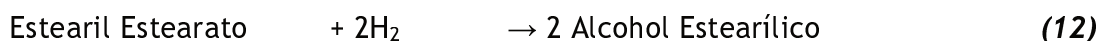
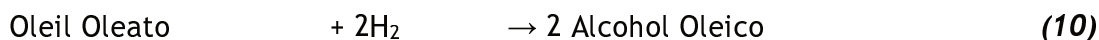
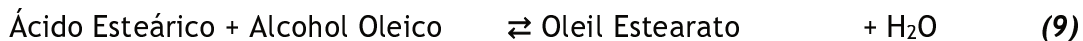
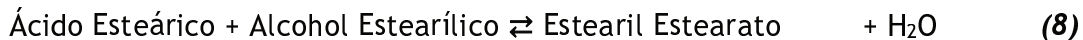
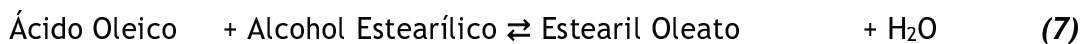
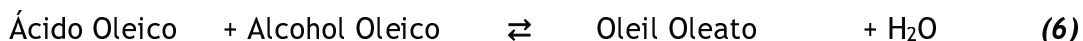
Tabla 6.5: Reactivos y pseudocompuestos adoptados

Índice <i>i</i>	Nombre	Acrónimo	Seudocomponente	Detectado
1	Hidrógeno	H ₂	-	No
2	Ácido oleico	AO	-	Sí
3	Ácido esteárico	AE	-	Sí
4	Alcohol oleico	ALO	-	Sí
5	Alcohol estearílico	ALE	-	Sí
6	<i>n</i> -Octadecano	C ₁₈	-	Sí
7	Agua	H ₂ O	-	No
8	Estearil estearato	EE	Éster pesado	Sí
9	Estearil oleato	EO		
10	Oleil estearato	OE		
11	Oleil oleato	OO		
12	Aldehido oleico	OAlD		No
13	Aldehido estearílico	SAlD		No

Los puntos experimentales (ver inciso 6.4) se pueden dividir en tres conjuntos isotérmicos. A estos valores se les puede realizar una regresión individualmente para hacer una primera selección de los modelos más prometedores sin que impliquen la regresión de energías de activación o calores de adsorción. El conjunto completo de datos se puede utilizar para hacer una elección final de los modelos dando un mejor ajuste de los datos experimentales y una regresión de los parámetros de energía. De acuerdo con el mecanismo anteriormente planteado (**Figura 5.15**), se pueden contemplar las siguientes reacciones:

Reacciones principales:



Reacciones secundarias:

Las reacciones (1) a (5) involucran hidrógeno como reactivo, y las reacciones (1), (4) y (5) tienen agua como producto. Se requieren dos moléculas de hidrógeno para convertir el grupo funcional ácido (C-OOH) en alcohol (C-OH), con la formación de una molécula de agua. Para la hidrogenación del enlace C=C y el enlace C-OH se requiere una molécula de hidrógeno.

La hidrogenación del doble enlace C=C (reacciones (2) y (3)) es prácticamente una reacción irreversible con $\Delta G_{298\text{K}}^0 \approx -80$ a -100 KJ mol⁻¹ y una elevada exotermicidad, $\Delta H_{298\text{K}}^0 \approx -90$ a -140 KJ mol⁻¹ [4]. La reacción inversa es insignificante en las condiciones de reacción. La hidrogenación del grupo carboxilo C-OOH a un grupo alcohol C-OH (reacciones (1) y (4)), es una reacción exotérmica y exergónica que, sin embargo, parece proceder a través de la formación de un intermediario aldehído cuya formación esencialmente no se promueve en condiciones estándar ($\Delta H_{298\text{K}}^0 > 0$, $\Delta G_{298\text{K}}^0 > 0$) [4]. Como la hidrogenación del intermediario aldehído suministra una energía de compensación, los valores finales de la entalpía y la energía libre de Gibbs de reacción para las reacciones (1) y (4) son favorables ($\Delta H_{298\text{K}}^0 \approx -34$ kJ mol⁻¹, $\Delta G_{298\text{K}}^0 \approx -8$ kJ mol⁻¹) [4]. Estas reacciones también deben considerarse irreversibles en las condiciones estudiadas.

Los valores de entalpía y energías de Gibbs para la hidroxigenación del alcohol estearílico a *n*-Octadecano también son negativos ($\Delta H_{298\text{K}}^0 \approx -88$ kJ mol⁻¹ y $\Delta G_{298\text{K}}^0 \approx -97$ kJ mol⁻¹) [4]. La reacción tiene una energía libre de Gibbs de reacción

aún menor que las reacciones (1) o (4). Se puede concluir que todas las reacciones en este grupo pueden considerarse irreversibles y modelarse con expresiones cinéticas considerando solo la reacción hacia los productos.

Las reacciones (6) a (13) son consideradas secundarias. La formación de los ésteres pesados de ácidos grasos (reacciones (6) a (9)) ocurre de forma reversible debido a que la energía libre de Gibbs de la esterificación es muy pequeña y además está severamente limitada por el equilibrio termodinámico [5]. Esta etapa es moderadamente exotérmica y, consecuentemente, la constante no está favorecida a temperaturas más altas, con lo cual disminuye la conversión en el equilibrio. Por esta razón, las reacciones de esterificación deben considerarse como reacciones en equilibrio. Los ésteres pesados formados pueden ser consumidos por hidrólisis (reacción inversa (6) a (9)) o por hidrogenación a alcoholes. La hidrogenación de ésteres pesados de ácidos grasos es la vía de obtención de alcoholes grasos en algunos procesos utilizando catalizadores de Cu-Cr [6] y se han detectado como intermediarios en la hidrogenación de metil ésteres de ácidos grasos en la obtención de alcoholes grasos en otros sistemas catalíticos [7-11].

Cabe resaltar que la formación de agua que ocurre en las reacciones principales de hidrodeoxigenación del ácido y el alcohol, como se observó en las reacciones (1), (4) y (5), altera el equilibrio en las reacciones (6) a (9) que tiende a ser desplazado a la izquierda, pero este hecho puede ser revertido al eliminar del medio uno de los productos: los ésteres. No obstante, bajo las condiciones de elevadas temperaturas la cantidad de agua en fase líquida puede ser pequeña y la formación de ésteres pesados no puede ser despreciada. Los ésteres pueden transformarse en alcoholes a través de la hidrogenólisis del grupo carboxilo (reacciones (10) a (13)). Debido a que la energía libre de Gibbs estándar de reacción bajo las condiciones estudiadas es positiva con un valor de 24 kJ mol^{-1} a aproximadamente 200°C , solamente un exceso de hidrógeno puede desplazar el equilibrio de la reacción a la formación de los alcoholes [12], tal cual como se contempla en este estudio, por lo que la reacción inversa no es tenida en consideración.

Balances de masa diferenciales:

A continuación, se establecen los criterios y condiciones relacionados con el balance de masa que debe cumplir cada modelo:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^N \alpha_{ij} r_j \quad i \neq 1, \forall t$$

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{dp_{H_2}}{dt} = 0 \quad i = 1, \forall t$$

$$\frac{dT}{dt} = 0 \quad \forall t$$

$$C_{H_2} = \frac{p_{H_2}}{H} , \quad \forall t$$

$$C_2 = C_{AO}^o , \quad t = 0$$

$$C_i = 0 , \quad t = 0, \forall i > 2$$

$$C_{wax} = \sum_{i=8}^{11} C_i$$

Las últimas dos condiciones indican que todos los ensayos de reacción experimentales fueron hechos partiendo de ácido oleico como reactivo al mismo valor de concentración. Una pequeña cantidad de ácido esteárico presente como impureza hizo que la concentración inicial de ácido oleico no fuera 100% en la práctica ($x^{\circ}_{AE} \approx 0.03$, $x^{\circ}_{AO} \approx 0.97$, x : fracción molar). Las fracciones molares no incluyen la fracción del solvente *n*-dodecano (C_{12}). Por su parte, α_{ij} es el coeficiente estequiométrico del componente *i* en la reacción *j*. Para diferentes modelos, no todas las reacciones de **(1)** a **(13)** pueden ser tenidas en cuenta y, en ese caso, el número total de reacciones (**N**) pudiera ser menor. **H** es la constante de Henry para la

disolución del hidrógeno en el solvente (*n*-dodecano) a las correspondientes temperaturas de reacción experimentales. La solubilidad del hidrógeno fue calculada utilizando la correlación de Brunner [13]. p_{H_2} es la presión parcial del hidrógeno de la experiencia, correspondiente a la diferencia entre la presión del controlador (P_{SP}) y la presión de vapor del solvente a la temperatura de reacción.

$$p_{H_2} = p_{H_2}^{SP} - p_{solvente}^0, \quad \forall t$$

Debido al gran exceso de H_2 en todas las pruebas y la presencia de un controlador de presión en la línea de H_2 , la variación de la concentración de H_2 es considerada como despreciable. Del mismo modo, la temperatura fue controlada con precisión por lo que las variaciones de este parámetro también se consideran insignificantes.

r_j denota la velocidad de reacción neta, la cual puede ser dividida en dos términos, r_{dir} , la velocidad de la reacción directa, y r_{inv} , la velocidad de la reacción inversa. La velocidad de la reacción inversa se considera despreciable de acuerdo al valor de la constante del equilibrio termodinámico y la relación de reactantes a productos en la mayoría de las reacciones ((1) a (5) y (10) a (13)), pero fue considerada en las reacciones (6) a (9). La mayoría de las reacciones deberían tener la forma de Langmuir-Hinshelwood, considerando los fenómenos de adsorción y reacción (ecuación (14)); en esta ecuación k es una constante cinética y K_A y K_{H_2} son constantes de equilibrio de adsorción, que son funciones de la temperatura, la energía de activación y el calor de adsorción (ecuaciones (15) y (16)).

$$r_{dir} = \frac{k C_A C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_{H_2} C_{H_2}} \quad (14)$$

$$k_{dir} = A e^{-E_a/RT} \quad (15)$$

$$K_{ads} = B e^{-\Delta H/RT} \quad (16)$$

(Ecuación Integrada de van't Hoff para la constante ΔH)

Las reacciones (6) a (9) también están sujetas a la restricción de la ecuación (17) la cual plantea que r_{inv} no es una variable libre pero que es función de la constante de equilibrio. Si la energía libre de Gibbs de estas reacciones se considera despreciable, el valor de K_{eq} debe ser cercano a 1.

$$K_{eq} = \frac{k_{dir}}{k_{inv}} \quad (17)$$

$$K_{eq} = e^{-\Delta G/RT} \quad (18)$$

A temperatura constante, H es constante. Si se considera que la presión es constante y la velocidad de transferencia de la fase gas a la fase líquida se considera lo suficientemente alta, entonces la concentración de H_2 puede ser asumida como una constante; lo anterior también puede estar sustentado en que la presión de trabajo es elevada, hay una alta velocidad de agitación (lo que permite una transferencia de masa gas-líquido alta) y alta dilución del gas en la fase líquida. Bajo estas condiciones, el término p_{H_2} puede ser usado en reemplazo de C_{H_2} , y la constante de Henry puede ser agrupada en la constante cinética para dar como resultado una constante de velocidad efectiva k^* . La ecuación (14) puede reescribirse como se muestra en la ecuación (19):

$$r_{dir} = \frac{k^* C_A P_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_{H_2}^* P_{H_2}} \quad (19)$$

(El superíndice * por ahora puede ser ignorado)

De acuerdo con resultados previos, no existen limitaciones difusivas de transferencia de masa [2].

6.5.1. Submodelos cinéticos

El modelado involucra la elección de un grupo de reacciones moleculares globales (reacciones **(1)** a **(13)**) y la elección de un submodelo de Langmuir-Hinshelwood para cada reacción del grupo. Estos submodelos son una cadena de pasos individuales y se incluyen además los sitios superficiales de las especies activas del catalizador. Otros reactivos serían aquellos indicados en las reacciones **(1)** a **(13)** más los intermediarios hipotéticos, ya sea en la fase líquida o la fase sólida.

6.5.1.1. Adsorción de H₂

La adsorción de H₂ puede ser disociativa o no disociativa. Para la mayoría de los metales de transición puros, la adsorción de H₂ debería ser disociativa [14,15]; No obstante, algunos autores han reportado que, cuando las propiedades del metal están modificadas por la influencia de promotores, podría estabilizarse la adsorción de hidrogeno molecular (adsorción no disociativa) [16]. Eichler *et al.* [15] han reportado el modo de adsorción disociativo sobre partículas de Rh, por lo que en este capítulo se considerará mayormente la adsorción disociativa. Al plantear la existencia de hidrógeno molecular implica que la concentración en el equilibrio de hidrógeno adsorbido debería seguir la ecuación **(20)**, mientras que la adsorción disociativa seguiría a la ecuación **(21)**.



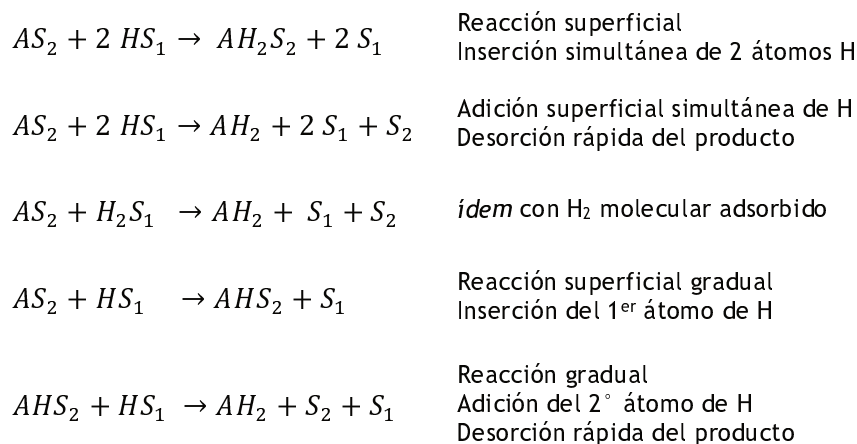
$$C_{H_2ads} = \frac{C_T K_{H_2} P_{H_2}}{1 + \sum K_m C_m + K_{H_2} P_{H_2}} \quad (20)$$

$$C_{H_2ads} = \frac{C_T \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}}{1 + \sum K_m C_m + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}} \quad (21)$$

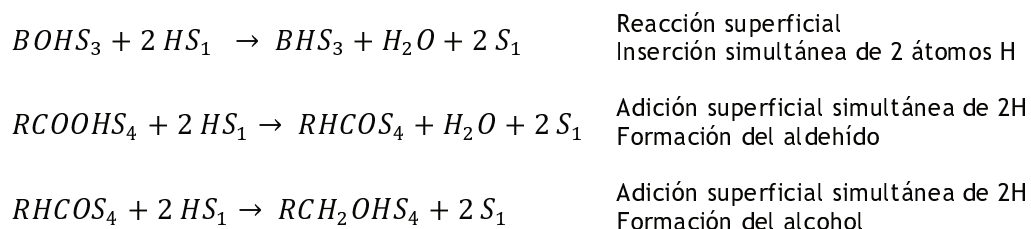
En estas ecuaciones se puede suponer que para un número total de sitios disponibles C_T , otras especies m pueden ser co-adsorbidas en sobre los sitios metálicos en una forma no disociativa.

6.5.1.2. Inserción de hidrógeno sobre la reacción superficial

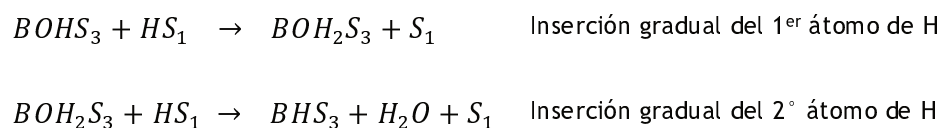
Si el hidrógeno atómico está disponible en la superficie del catalizador podría ocurrir la adición gradual o simultánea de un par de átomos de hidrógeno durante el paso de hidrogenación, por ejemplo, de un doble enlace C=C; esta etapa es típica de un mecanismo de Horiuti-Polanyi para la hidrogenación de olefinas. Las posibles reacciones de la molécula A adsorbida sobre un sitio S_2 con hidrógeno adsorbido sobre sitios S_1 , se muestran a continuación:



Podría ocurrir que los sitios S_1 y S_2 sean los mismos. En estos modelos, habría una competencia entre los mismos sitios superficiales, el hidrógeno y las especies orgánicas. Del mismo modo, los mismos tipos de ecuaciones podrían ser planteados para la hidroxigenación de alcoholes (BOH) o ácidos carboxílicos (RCOOH) reaccionando con un átomo de hidrógeno:



Aquí, S_3 y S_4 son los sitios para la adsorción del alcohol y del ácido, respectivamente. La inserción gradual del hidrógeno en el caso de los ácidos es más difícil de representar debido a que la secuencia de inserción de átomos individuales de hidrógeno es difícil de predecir. En el caso del alcohol BOH la secuencia natural parece ser:



De acuerdo con Desphande *et al.* [17] la hidrogenación del carboxilato de metilo ocurre por la formación de un intermediario aldehído a través de una etapa de hidrogenación que es la etapa más lenta del mecanismo. Luego la formación del aldehído debería ser considerada la etapa limitante de la velocidad, mientras que la hidrogenación del aldehído debería considerarse como una etapa rápida del mecanismo.

6.5.1.3. Número de sitios para la adsorción de la molécula grasa

Muchos autores han reportado la hidrogenación de los dobles enlaces C=C, grupos C-OH y grupos carboxilo y han considerado tanto la adsorción sobre un sitio individual o la adsorción sobre múltiples sitios. Los grupos de adsorción tricoordinados son postulados con poca frecuencia, siendo considerados la mayoría de veces solamente los sitios de adsorción individuales o dobles. Estas opciones multiplican el número de mecanismos de Langmuir-Hinshelwood.

Hammoudeh *et al.* [18] reportaron previamente que la hidrogenación del enlace C=C del alcohol cinámico sobre catalizadores Ir/Al₂O₃ ocurre con la adsorción del alcohol sobre dos sitios y que la adsorción del hidrógeno es disociativa a altas presiones. A bajas presiones, la adsorción del hidrógeno ocurrió con un orden de uno, con aparente adsorción molecular. En este capítulo, se tendrán en consideración los sitios de adsorción simple y doble para el caso de la adsorción de los alcoholes y los ácidos.

6.5.1.4. Acoplamiento en el término de adsorción

Se debe indicar que para las ecuaciones de velocidad (1) a (13) habrá algunas reducciones de términos (acoplamiento) debido a la presencia de especies comunes en diferentes reacciones. La aparición de la misma concentración de una especie en diferentes velocidades de reacción es naturalmente tratada por el algoritmo de resolución de las múltiples ecuaciones diferenciales ordinarias, no obstante, lo que no es tratado automáticamente por el algoritmo son los términos de adsorción en la fórmula de Langmuir. Por tanto, previamente debe aclararse muy bien cuáles especies se adsorben en determinados sitios, cuáles especies compiten y cuáles no. En este sentido, se pueden distinguir cuatro modos de adsorción:

- Adsorción del hidrógeno, con o sin disociación sobre los sitios *S1*
- La adsorción del enlace C=C sobre sitios *S2*
- La adsorción del grupo alcohol (OH) sobre sitios *S3*
- La adsorción del grupo carboxilo (COOH) sobre sitios *S4*

Las posibilidades de competencia están relacionadas con el número de los diferentes sitios y la naturaleza de adsorción de los diferentes adsorbatos:

- a) La adsorción no es específica y todos los sitios del catalizador son susceptibles de adsorber cualquier especie. La quimisorción no es selectiva, sobre un solo tipo de sitio de adsorción (*S1 = S2 = S3 = S4*).

- b) Los sitios para la activación de los enlaces H-H y C-H son los mismos ($S1=S2$), pero de los sitios de quimisorción de grupos oxigenados, que a su vez son indistintos para este tipo de compuestos ($S3=S4$). En síntesis, hay solamente dos tipos de sitios de adsorción.

Con respecto a la fuerza de adsorción de adsorbatos del mismo tipo:

- c) Las fuerzas de adsorción de distintas moléculas son diferentes independientemente de si tienen o no el mismo grupo funcional. Quimisorción específica molecular constante.
- d) Las fuerzas de adsorción están relacionadas principalmente a la naturaleza del grupo adsorbido. Las constantes de adsorción en el equilibrio para diferentes moléculas que contienen el mismo grupo adsorbente son similares, independiente del resto de la molécula. Quimisorción regioselectiva. Este concepto fue ensayado en algunos modelos en los que las constantes de adsorción en el equilibrio fueron cercanos en sus valores luego de ajustar los parámetros con la hipótesis c).

6.5.1.5. Reactividad del grupo

Como es entendible, la consideración de muchas reacciones individuales y pasos elementales que involucran muchos compuestos diferentes, conduce a un gran número de constantes tanto de reacción como de adsorción. Como en el caso de la quimisorción, las constantes de reacción de los pasos elementales pueden igualmente ser los mismos para moléculas distintas que, no obstante, contienen el mismo grupo reaccionante. Esto está claro para las moléculas grasas en las cuales sus grupos reactivos conciernen solo a algunos átomos, mientras que el resto de la molécula no está involucrada. En este sentido, para algunos modelos se considerará que la constante cinética de hidrogenación del doble enlace del ácido oleico es la misma que la constante cinética de la hidrogenación del doble enlace del alcohol oleico. Lo mismo ocurriría en el caso de la hidrogenación del grupo carboxilato de los ácidos esteárico y oleico.

6.5.1.6. Reducción de modelos

Las reacciones (1) a (13) comprenden una gran red de reacciones paralelas. La regresión de los parámetros cinéticos y termodinámicos debería mostrar cuáles fenómenos son principales y cuáles ocurren en segundo plano, con el fin de determinar las reacciones significativas en el mecanismo de reacción. Las reacciones menos importantes podrían ser ignoradas y esto conduciría a una reducción del modelo, como en el caso de la ruta de hidrogenación de los ésteres pesados, los cuales presentan bajas concentraciones a lo largo del tiempo de reacción en comparación con los otros compuestos presentes en la mezcla reaccionante, por lo que son contemplados como productos secundarios. Una reducción del modelo puede por tanto plantear la eliminación de las reacciones (6) a (13).

Otras reducciones del modelo pueden aparecer a partir de otras suposiciones. Un caso especial es el de la reactividad del grupo, explicada en el párrafo anterior. Otra puede ser aquella del comportamiento de la adsorción extrema; si se supone que la concentración de especies en el estado adsorbido es lo suficientemente baja, permanecerán solamente los términos en el numerador de la expresión de velocidad, y estas expresiones tomarán la forma de un modelo pseudo-homogéneo. Esta aproximación se referirá como “pseudo-homogénea”. En contraste, si se considera que la superficie está completamente saturada, la fracción de los sitios libres es prácticamente cero y el número de parámetros se reduce a uno. Este es un modelo de superficie saturada.

Los parámetros planteados anteriormente, se muestran resumidos en la **Tabla 6.6**

Tabla 6.6: Opciones de fenómenos ocurridos en los submodelos

Fenómeno	Opciones
Naturaleza de la adsorción de hidrógeno	a- Molecular b- Disociativa
Número de sitios para la adsorción de hidrógeno	a- Uno b- Dos
Número de sitios para la adsorción de moléculas grasas	a- Uno b- Dos c- Más de dos (no considerado en este trabajo)
Inserción de hidrógeno en los pasos de reacción superficial	a- Paso a paso (solo un H a la vez) b- En pares (dos átomos H agregados simultáneamente)
Hidrogenación del grupo carboxilato	a- A través de un intermedio de aldehído, usando dos pasos elementales b- Sin ningún intermedio, todos los átomos de H se agregan en un solo paso elemental
Número de sitios de adsorción	a- Solo un tipo de sitio de adsorción b- Dos tipos de sitios de adsorción c- Más de dos tipos de sitios de adsorción (no considerados en este estudio)
Fuerza de adsorción	a- Relacionado principalmente con un grupo funcional (las moléculas que se adsorben a través del mismo grupo funcional se pueden agrupar) b- Específico de la molécula (diferentes constantes de adsorción para cada molécula)
Reactividad de la molécula	a- Relacionado principalmente con la presencia de un grupo (global, se pueden adoptar constantes de tasa específicas del grupo) b- La reactividad es específica de la molécula (se deben usar constantes de tasa individuales para cada molécula)
Saturación superficial	a- Superficie no saturada, la fracción de sitios libres no es insignificante b- Superficie saturada, fracción insignificante de sitios libres

6.6. Análisis Cinético

Algunas gráficas de los diferentes productos de reacción presentan un comportamiento de volcán, en el cual se alcanza un valor máximo de rendimiento para ciertos tiempos; este comportamiento es típico de un producto intermediario, que inicialmente se produce a partir de un reactivo, y posteriormente se consume para dar origen a un producto diferente. Por tanto, debe inferirse que las reacciones de hidrogenación del ácido oleico ocurren a modo de etapas secuenciales [2]. Inicialmente, ocurre en menor medida una hidrogenación rápida del enlace C=C

produciendo ácido esteárico, mientras que la hidrogenación del grupo C=O a alcohol oleico ocurre a una menor velocidad. Estos dos productos son luego hidrogenados a alcohol estearílico. El *n*-Octadecano (C₁₈), también es un producto posible y se obtiene al final de la cadena de reacciones (**Figura 5.15**).

Se analizaron varios modelos entre pseudo-homogéneos y de Langmuir-Hinshelwood. En este capítulo solamente se analizará el modelo que mejores resultados mostró luego del análisis matemático para cada grupo isotérmico de datos. Los modelos de Langmuir-Hinshelwood ajustaron mucho mejor que los modelos pseudo-homogéneos, estos últimos no serán tenidos en cuenta. Con el fin de obtener un mejor ajuste, se cambiarán algunas de las hipótesis del modelo analizado.

El **modelo 1** parte de las siguientes hipótesis:

- Adsorción disociativa del hidrógeno sobre dos sitios iguales
- Adsorción de la molécula grasa sobre un único sitio
- La inserción simultánea de átomos de H en la etapa limitante de reacción superficial
- Una constante de equilibrio para cada molécula

$$r_1 = \frac{p_1 p_{H_2} C_{AO}}{(Ads)^3} \quad r_3 = \frac{p_3 p_{H_2} C_{ALO}}{(Ads)^3} \quad r_5 = \frac{p_5 p_{H_2} C_{ALE}}{(Ads)^3}$$

$$r_2 = \frac{p_2 p_{H_2} C_{AO}}{(Ads)^3} \quad r_4 = \frac{p_4 p_{H_2} C_{AE}}{(Ads)^3}$$

$$Ads = 1 + p_6 \sqrt{p_{H_2}} + p_7 C_{AO} + p_8 C_{ALO} + p_9 C_{AE} + p_{10} C_{ALE} + p_{11} C_{C_{18}}$$

Como producto de estas hipótesis, se obtuvieron valores de error $\chi^2_{250} = 0.549$, $\chi^2_{270} = 1.342$ y $\chi^2_{290} = 1.355$. Estos valores fueron entre 3 y 4 veces menores que aquellos errores obtenidos por el ajuste con modelos pseudo-homogéneos (resultados no mostrados).

Para este **modelo 1** la constante cinética global de la reacción considerada es en todos los casos mayor que la constante de hidrogenación del grupo carbonilo y es comparable a las constantes de hidrogenación de los enlaces C=C y C-OH. Para la mayoría de las temperaturas el ajuste condujo a valores de constantes de equilibrio

de adsorción en el siguiente orden: $AO \gg ALO > ALE \approx C_{18} \gg AE$. La constante de adsorción del ácido oleico es mayor de 2 a 5 órdenes de magnitud que las constantes de las otras moléculas grasas, por lo tanto, es posible plantear que $p_6 = p_7 = p_8 = p_9 = 0$. Al realizar la reducción de parámetros del **modelo 1**, de acuerdo a las condiciones así discutidas, se puede obtener un **modelo 2**:

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \frac{p_1 p_{H_2} C_{AO}}{(Ads)^3} & r_3 &= \frac{p_3 p_{H_2} C_{ALO}}{(Ads)^3} & r_5 &= \frac{p_5 p_{H_2} C_{ALE}}{(Ads)^3} \\
 r_2 &= \frac{p_2 p_{H_2} C_{AO}}{(Ads)^3} & r_4 &= \frac{p_4 p_{H_2} C_{AE}}{(Ads)^3} \\
 p_6 &= p_7 = p_8 = p_9 = 0 \\
 Ads &= 1 + p_5 \sqrt{p_{H_2}} + p_7 C_{AO}
 \end{aligned}$$

El error obtenido para cada grupo isotérmico de datos fue $\chi^2_{250} = 0.535$, $\chi^2_{270} = 1.342$ y $\chi^2_{290} = 1.354$. El beneficio de ajustar el **modelo 2** con estos parámetros reducidos (solo con 5 parámetros), resulta conveniente, ya que prácticamente arroja los mismos resultados que el modelo más complejo (**modelo 1**). Esto indica que la adsorción de todas las demás especies, con excepción del hidrógeno y el ácido oleico, pueden ser consideradas insignificantes. Adicionalmente, esto conlleva a asegurar que la adsorción del enlace C=C está menos favorecida que la adsorción de grupos oxigenados o del hidrógeno, pudiendo estar relacionado con la fuerza del enlace y del gran impedimento estérico.

Al considerar en el **modelo 1** que solamente la adsorción del ácido oleico es significativa, depreciando la adsorción del hidrógeno en el término de adsorción del numerador en la ecuación de velocidad, se obtiene un **modelo 3**:

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \frac{p_1 p_{H_2} C_{AO}}{(Ads)^3} & r_3 &= \frac{p_3 p_{H_2} C_{ALO}}{(Ads)^3} & r_5 &= \frac{p_5 p_{H_2} C_{ALE}}{(Ads)^3} \\
 r_2 &= \frac{p_2 p_{H_2} C_{AO}}{(Ads)^3} & r_4 &= \frac{p_4 p_{H_2} C_{AE}}{(Ads)^3} \\
 Ads &= 1 + p_6 C_{AO}
 \end{aligned}$$

Se obtuvieron valores de error $\chi^2_{250} = 0.719$, $\chi^2_{270} = 1.342$ y $\chi^2_{290} = 1.354$. Como se observa, los errores fueron ligeramente mayores que los obtenidos anteriormente, probablemente significando que la mayoría de sitios de la superficie están ocupados por las moléculas grasas. Cabe resaltar que la constante de adsorción del hidrógeno no puede ser cero debido a que los parámetros p_1 , p_2 , p_3 , p_4 y p_5 son parámetros combinados dentro de las expresiones que contienen la constante de adsorción tanto del hidrógeno como de la molécula orgánica.

Finalmente, al plantear la reducción de parámetros del **modelo 1**, de la siguiente manera (**modelo 4**):

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \frac{p_1 p_{H_2} C_{AO}}{(Ads)^3} & r_3 &= \frac{p_3 p_{H_2} C_{ALO}}{(Ads)^3} & r_5 &= \frac{p_5 p_{H_2} C_{ALE}}{(Ads)^3} \\
 r_2 &= \frac{p_2 p_{H_2} C_{AO}}{(Ads)^3} & r_4 &= \frac{p_4 p_{H_2} C_{AE}}{(Ads)^3} \\
 p_5 &= p_8 = p_9 = p_{10} = 0 \\
 Ads &= 1 + p_6 C_{AO} + p_7 C_{ALO} + p_8 C_{AE}
 \end{aligned}$$

El error incrementa significativamente, teniendo $\chi^2_{250} = 1.613$, $\chi^2_{270} = 1.743$ y $\chi^2_{290} = 4.615$.

En la **Figura 6.21** se muestran los resultados del **modelo 2** para la experiencia a 250°C y 20 atm y la **Figura 6.22** muestra los resultados de ajuste para la experiencia realizada a 250°C y 34 atm. Las líneas continuas representan los ajustes del modelo de los datos experimentales, representados como puntos. Bajo la suposición que los ésteres pesados no son formados, la contribución de estos productos al error se vuelve constante durante el ajuste. La concentración de los ésteres pesados es tan pequeña que el mecanismo global no se ve afectado.

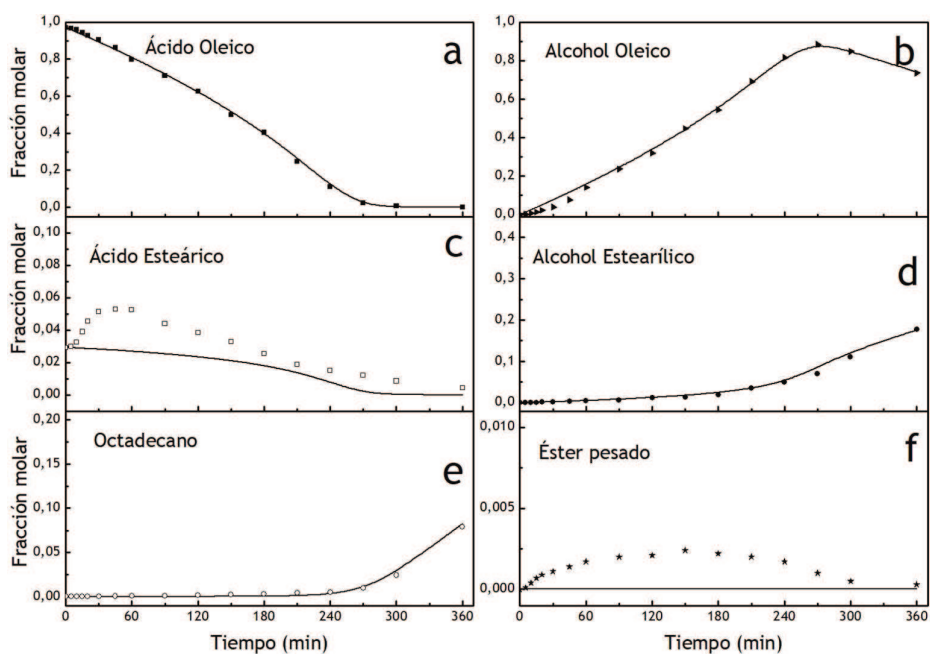


Figura 6.21: Correlación de los datos experimentales de la hidrogenación de ácido oleico a 250° C y 20 atm, con el modelo 1.

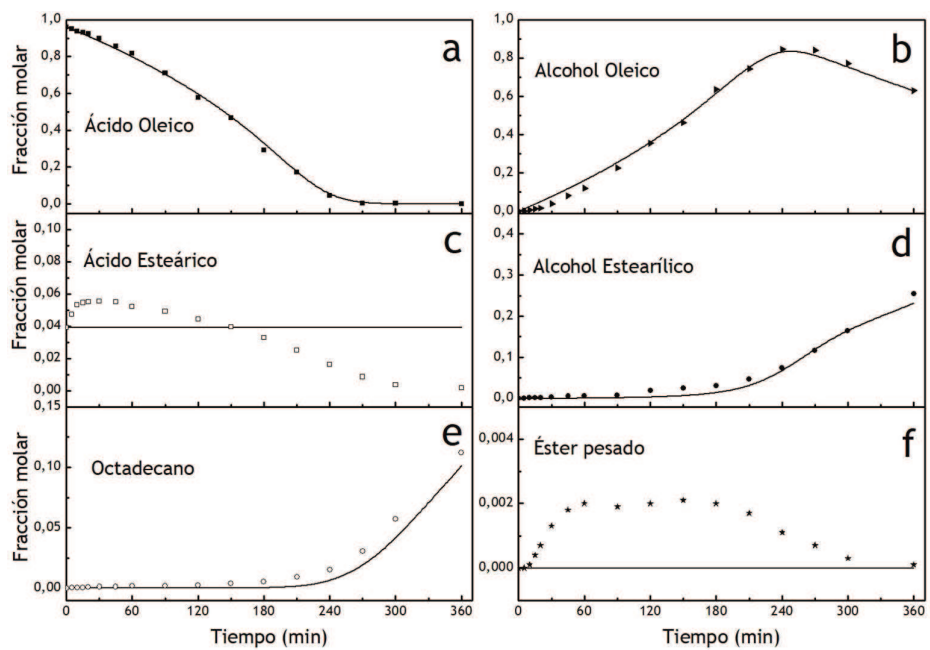


Figura 6.22: Correlación de los datos experimentales de la hidrogenación de ácido oleico a 250° C y 34 atm, con el modelo 1.

6.7. Parámetros de regresión termoquímica

El **modelo 2**, que presentó el mejor ajuste de la serie analizada contempla, en resumen, el conjunto de las siguientes hipótesis:

- a) Adsorción disociativa del hidrógeno sobre dos sitios iguales
- b) Adsorción de hidrógeno y moléculas grasas sobre un mismo tipo de sitio
- c) La adsorción de la molécula grasa requiere solamente un sitio
- d) La inserción de átomos de H se da de manera simultánea en la etapa limitante de la reacción superficial
- e) Una constante de velocidad para cada reacción
- f) Hidrogenación del carboxilato a través de un intermediario aldehído de adsorción despreciable, transformado rápidamente en alcohol.
- g) En el balance general de sitios superficiales, solo se consideran los sitios de adsorción del hidrógeno y del ácido oleico.

El significado y los valores de los parámetros de este modelo están explicados en la **Tabla 6.7**. Las constantes p_6 y p_7 corresponden al equilibrio de adsorción para el hidrógeno y el ácido oleico (K en MPa^{-1} y mol mol^{-1}), y los valores del calor de adsorción de estos adsorbatos pueden ser calculados utilizando la dependencia lineal de $\ln(K)$ como función de $1/T$ (ecuación integrada de van't Hoff para constantes de calor de adsorción). Este cálculo conduce a valores de 91.0 KJ mol^{-1} para el K_{H_2} y 66.2 KJ mol^{-1} para K_{AO} , y se encuentran dentro de los rangos reportados de valores. Por ejemplo, el valor reportado por Feulner y Menzel para la adsorción del hidrógeno sobre Ru fue de 90 a 120 KJ mol^{-1} [19].

Tabla 6.7: Parámetros ajustables del modelo 2 y su significado

Parámetro	Unidad	Significado	p_i		
			250 °C	270 °C	290 °C
$p_1 = k_1 C_T^3 K_{H_2} K_{AO}$	min ⁻¹	k_1 = Constante de velocidad para la hidrogenación del ácido oleico al alcohol oleico C_T = Concentración total de sitios de adsorción	0.413	0.369	0.204
$p_2 = k_2 C_T^3 K_{H_2} K_{AO}$	min ⁻¹	k_2 = Constante de velocidad para la hidrogenación del ácido oleico a ácido esteárico	$9.087 \cdot 10^{-27}$	$1.833 \cdot 10^{-26}$	$1.236 \cdot 10^{-35}$
		k_3 = Constante de velocidad para la hidrogenación del alcohol oleico al alcohol estearílico	$2.183 \cdot 10^{-02}$	$1.137 \cdot 10^{-02}$	$2.444 \cdot 10^{-02}$
$p_3 = k_3 C_T^3 K_{H_2} K_{ALO}$	min ⁻¹	K_{ALO} = Constante de adsorción del alcohol oleico K_{AE} = Constante de adsorción del ácido esteárico K_{ALE} = Constante de adsorción del alcohol estearílico			
$p_4 = k_4 C_T^3 K_{H_2} K_{AE}$	L mol ⁻¹	k_4 = Constante de velocidad para la hidrogenación del ácido esteárico al alcohol estearílico	$6.543 \cdot 10^{-24}$	$7.169 \cdot 10^{-23}$	$1.423 \cdot 10^{-29}$
$p_5 = k_5 C_T^3 K_{H_2} K_{ALE}$	MPa ⁻¹	k_5 = Constante de velocidad para la hidrogenación del alcohol estearílico al <i>n</i> -Octadecano	$1.983 \cdot 10^{-02}$	$2.707 \cdot 10^{-02}$	$5.785 \cdot 10^{-02}$
$p_6 = K_{H_2}$	MPa ⁻¹	K_{H_2} = Constante de adsorción para el hidrógeno	0.927	0.877	0.432
$p_7 = K_{AO}$	L mol ⁻¹	K_{H_2} = Constante de adsorción para el ácido oleico	5.190	3.685	1.750

6.8. Conclusiones

Las condiciones de reacción estudiadas permitieron determinar que independientemente de la temperatura y la presión del sistema, siempre se obtuvo prácticamente el mismo valor máximo en el rendimiento a alcohol oleico ($\eta_{ALO} = >82\%$ en peso). En consecuencia, fue posible elegir condiciones de reacción menos severas (menor presión y temperatura) para optimizar el proceso de obtención de alcohol oleico. Considerando la utilización industrial del catalizador, se eligieron como condiciones óptimas de operación una presión de 20 atm y una temperatura de 290°C.

La temperatura tuvo mayor influencia que la presión, ya que un aumento de la temperatura produjo un incremento en la cantidad de C₁₈ (producto final), mostrando una mayor velocidad de hidrogenación luego del punto de máximo rendimiento a alcohol oleico, a 290°C. Una disminución en la presión del sistema hasta 10 atm no permite alcanzar el rendimiento deseado a alcohol oleico.

Se encontró que la masa del catalizador influye en la formación de los distintos productos de la reacción. Esto produce un retardo en la formación de los productos finales y de los compuestos intermedios de la reacción cuando se aumenta la relación de reactivo/masa de catalizador, lo que podría estar relacionado con la poca cantidad de sitios disponibles para la hidrogenación y la elevada competencia por el acceso a los mismos, dada la mayor proporción del reactivo.

El análisis cinético del conjunto de datos experimentales contempló modelos pseudo-homogéneos y mecanísticos (Langmuir-Hinshelwood). Los modelos mecanísticos muestran un mejor ajuste de los parámetros al contemplar mayor cantidad de etapas. El error, definido como la suma de los cuadrados de las desviaciones entre los valores experimentales y los teóricos definidos por el modelo, mostraron que la reacción superficial fue la etapa limitante. La formación de ésteres pesados, si bien fue detectada y no puede ser ignorada dentro del mecanismo general, no tiene importancia significativa para la reacción global, ya que no fueron

intermediarios claves en la reacción y aparecen como compuestos secundarios minoritarios. El mejor ajuste de modelo consideró las siguientes hipótesis:

- a) Adsorción disociativa del hidrógeno sobre dos sitios iguales
- b) Adsorción de hidrógeno y moléculas grasas sobre un mismo tipo de sitio
- c) La adsorción de la molécula grasa requiere solamente un sitio
- d) La inserción de átomos de H se da de manera simultánea en la etapa limitante de la reacción superficial
- e) Una constante de velocidad para cada reacción
- f) Hidrogenación del carboxilato a través de un intermediario aldehído de adsorción despreciable, transformado rápidamente en alcohol.
- g) En el balance general de sitios superficiales, solo se consideran los sitios de adsorción del hidrógeno y del ácido oleico.

6.9. Bibliografía

- [1] Sánchez, M.A., Mazzieri, V.A., Sad, M.R., y Pieck, C.L. (2012). Influence of the operating conditions and kinetic analysis of the selective hydrogenation of methyl oleate on Ru-Sn-B/Al₂O₃ catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 107(1), 127-39.
- [2] Fonseca Benítez, C.A., Mazzieri, V., Sánchez, M.A., Benitez, V.M., y 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, 117149.
- [3] Lagarias, J.C., Reeds, J.A., Wright, M.H. y Wright, P.E. (1998). Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions. *SIAM Journal on Optimization*, 9(1), 112-47.
- [4] Valencia, D., García-Cruza, I., Uc, V.H., Ramírez-Verduzco, L.F., Amezcua-Allieri, M.A., y Aburto, J. (2018). Unravelling the chemical reactions of fatty acids and triacylglycerides under hydrodeoxygenation conditions based on a comprehensive thermodynamic analysis. *Biomass Bioenergy*, 112(1), 37-44.
- [5] Busto, M., Torresi, P., Manuale, D., Yori, J.C., y Vera, C. (2020). Integration of Solvent Extraction and Noncatalytic Esterification for the Treatment of Acidic Feedstocks. *Energy Fuels*, 34(3), 3952-59.
- [6] Boensch R. y Noweck, K. (2013). Method for the production of fatty alcohols. US Pat., 8426654.
- [7] Rodina, V.O., Ermakov, D.Y., Saraev, A.A., Reshetnikov, S.I., y Yakovlev, V.A. (2017). Influence of reaction conditions and kinetic analysis of the selective hydrogenation of oleic acid toward fatty alcohols on Ru-Sn-B/Al₂O₃ in the flow reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209(1), 611-20.
- [8] Hoang-Van, C. y Zegaoui, O. (1997). Studies of high surface area Pt/MoO₃ and Pt/WO₃ catalysts for selective hydrogenation reactions. II. Reactions of acrolein and allyl alcohol. *Applied Catalysis A: General*, 164(1-2), 91-103.
- [9] Sagata, K., Hirose, M., Hirano, Y., y Kita, Y. (2016). Transformation of methyl laurate into lauryl alcohol over a Ru-Sn-Mo/C catalyst by using zerovalent

- iron and water as an in situ hydrogen source. *Applied Catalysis A: General*, 523(1), 85-91.
- [10] Rieke, R.D., Thakur, D.S., Roberts, B.D., y White, G.T. (1997). Fatty methyl ester hydrogenation to fatty alcohol part II: Process issues. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(1), 333-39.
- [11] Pouilloux, Y., Autin, F., Guimon, C., y Barrault, J. (1998). Hydrogenation of Fatty Esters over Ruthenium-Tin Catalysts; Characterization and Identification of Active Centers. *Journal of Catalysis*, 176(1), 215-24.
- [12] van de Scheur, F.T., Wreesrijk J.J., y Staal, L.H. (1993). A new process for the synthesis of fatty alcohols. *Proceedings of the World Conference on Oilseed Technology and Utilization*, ed. Thomas H. Applewhite, Budapest (Hungary), 453-57.
- [13] Brunner, E. (1985). Solubility of hydrogen in 10 organic solvents at 298.15, 323.15, and 373.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 30(3), 269-73.
- [14] Efremenko, I. (2001). Implication of palladium geometric and electronic structures to hydrogen activation on bulk surfaces and clusters. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173(1-2), 19-59.
- [15] Eichler, A., Hafner J. y Kresse, G. (1996). Hydrogen adsorption on the (100) surfaces of rhodium and palladium: the influence of non-local exchange-correlation interactions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(41), 7659-76.
- [16] Betti, C., Torres, G., Maccarrone, M.J., Lederhos, C., Quiroga, M., Yori J. y Vera, C. (2019). Kinetic study of the selective hydrogenation of 3-hexyne over W-Pd/alumina catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 127(1), 259-81.
- [17] Deshpande V.M., Ramnarayan K., Narasimhan, C.S. (1990). Studies on ruthenium-tin boride catalysts II. Hydrogenation of fatty acid esters to fatty alcohols. *Journal of Catalysis*, 121(1), 174-82.

- [18] Hammoudeh, A., Saymeh R. y Mahmoud, S. (2010). Kinetic modeling of the liquid-phase hydrogenation of cinnamyl alcohol over alumina-supported Ir catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 99(1), 47-52.
- [19] Taniguchi, S.I., Makino, T., Watanuki, H., Kojima, Y.U., Sano M. and Miyake, T. (2011). Effect of Pt addition to Ru-Sn/Al₂O₃ catalyst on hydrogenation of methyl laurate. *Applied Catalysis A: General*, 397(1-2), 171-73



HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ÁCIDOS Y ÉSTERES PARA OBTENER ALCOHOLES
GRASOS INSATURADOS CON CATALIZADORES DE METAL NOBLE SOPORTADO

CAPÍTULO VII

CATALIZADORES

Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃

INFLUENCIA DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN EN LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR



7. Influencia del método de preparación en las propiedades del catalizador

7.1. Objetivo

Establecer la influencia del método de preparación sobre la actividad y la selectividad del catalizador bimetalico 1%Rh-4%Sn-B/ γ -Al₂O₃ (RhSn4-B) en la reacción de hidrogenación de ácido oleico a alcohol oleico.

7.2. Caracterización de los catalizadores

Para la caracterización de los catalizadores se utilizaron las siguientes técnicas instrumentales y reacciones test, descritas en el capítulo 3:

- ✓ Reducción a Temperatura Programada (TPR)
- ✓ Espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS)
- ✓ Quimisorción de Monóxido de Carbono (CO)
- ✓ Desorción a Temperatura Programada de Piridina (TPD-Piridina)
- ✓ Deshidrogenación de ciclohexano (DCH)
- ✓ Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP)

La hidrogenación de ácido oleico se llevó a cabo en un reactor discontinuo tipo Parr a alta presión, bajo las condiciones óptimas de reacción (capítulo 6): Temperatura: 290°C, presión: 20 atm, velocidad de agitación: 850 rpm, masa de ácido oleico: 3,50 g, masa de estándar interno (n-hexadecano, C₁₆): 0,25 g, masa de solvente (n-dodecano, C₁₂): 45,00 g y 1,00 g de catalizador.

7.3. Influencia del método de preparación de los catalizadores

En los capítulos 4 y 5 se optimizó la composición de los catalizadores bimetálicos RhSn-B/ γ -Al₂O₃ para obtener un alto rendimiento a alcoholes grasos, en especial alcohol oleico. Todos los catalizadores anteriormente mencionados fueron sintetizados usando el mismo procedimiento descrito en el capítulo 3 (inciso 3.7) [1,3]. Se sabe que el método de preparación tiene fuerte influencia sobre la actividad y selectividad de los catalizadores [4]. La selección de un método de preparación adecuado tiene un doble objetivo: 1) mejorar el desempeño catalítico, y 2) optimizar los recursos empleados para la preparación del catalizador. En consecuencia, con el fin de tratar de perfeccionar su desempeño, se estudia la influencia del método de preparación en el catalizador RhSn4-B, que presentó los mejores resultados en la reacción de hidrogenación de ácido oleico (capítulo 5).

Se busca simplificar o eliminar etapas, principalmente las más complejas (reducción química), logrando un método de implementación más sencillo; sin embargo, no se pretende encontrar el óptimo económico en el método de preparación, sino obtener información de su influencia sobre el desempeño catalítico en la reacción de interés ya que esto permitiría determinar la sensibilidad del catalizador al método de preparación.

7.3.1. Método 1: Con reducción química (Método Convencional)

Hasta ahora todos los catalizadores fueron preparados por el método convencional que, luego de la co-impregnación y el secado del sólido a temperatura ambiente, incluye una reducción química con una solución acuosa de NaBH₄; luego es lavado hasta pH≈7.0 y filtrado para ser finalmente reducido bajo corriente de H₂ a 300 °C por 2 horas (ver inciso 3.7). Una representación esquemática del método se muestra en la **Figura 7.1**, el catalizador obtenido al final de este proceso se denomina **RhSn4-B Red**:

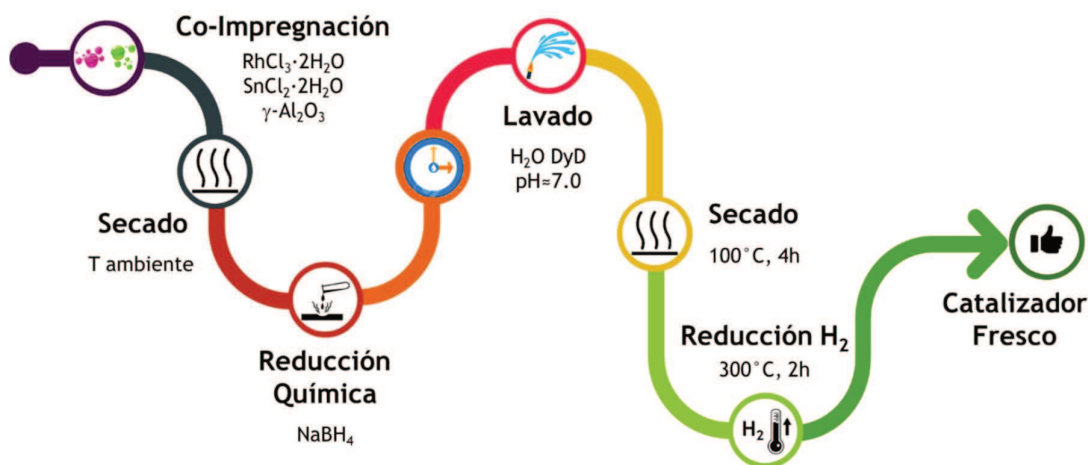


Figura 7.1: Método 1, preparación del catalizador convencional RhSn4-B Red, con reducción química.

7.3.2. Método 2: Sin reducción química

En contraste, se preparó un catalizador en el cual se suprime el paso previo de reducción química, llegando directamente al proceso de reducción con H_2 a 300°C del sólido co-impregnado. En la Figura 7.2 se esquematiza esta vía alterna de síntesis donde se obtiene el catalizador RhSn4 Red:

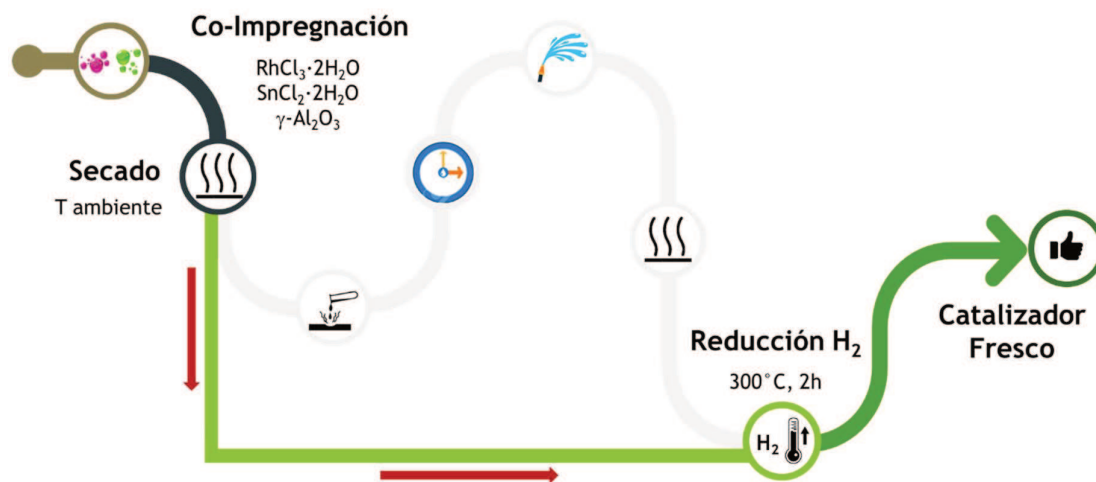


Figura 7.2: Método 2, preparación del catalizador RhSn4 Red, sin reducción química en comparación con el método convencional.

7.3.3. Método 3: Con reducción química, con calcinación

En general, la preparación tradicional de catalizadores incluye una etapa de calcinación posterior a la impregnación, en la cual se busca la degradación de las sales precursoras de los metales incorporados [5-7]. Otros fenómenos que ocurren durante la calcinación son la eliminación del agua químicamente unida al soporte, modificación de la textura por sinterización, modificación de la estructura (transición de fases en el soporte), generación de sitios activos y estabilización de las propiedades mecánicas [8]. En este caso (inciso 3.7), no se realizó la calcinación previa en el método convencional (con reducción química) ya que produciría la oxidación del Rh y del Sn inhibiendo la acción del NaBH_4 [1,9].

Con el fin de evaluar la incidencia de la calcinación en el catalizador **RhSn4-B Red** y en la búsqueda de la eliminación más eficiente de las especies de Cl encontradas previamente, se siguió el método convencional de preparación mostrado en la **Figura 7.1**. Luego, el material fue tratado térmicamente a 450°C por 2 horas bajo corriente de aire ($10^\circ\text{C}/\text{min}$), y finalmente se repitió la etapa de reducción bajo flujo de H_2 a 300°C por 2 horas, obteniendo el catalizador denominado **RhSn4-B Calc**; este proceso se muestra en detalle en la **Figura 7.3**.

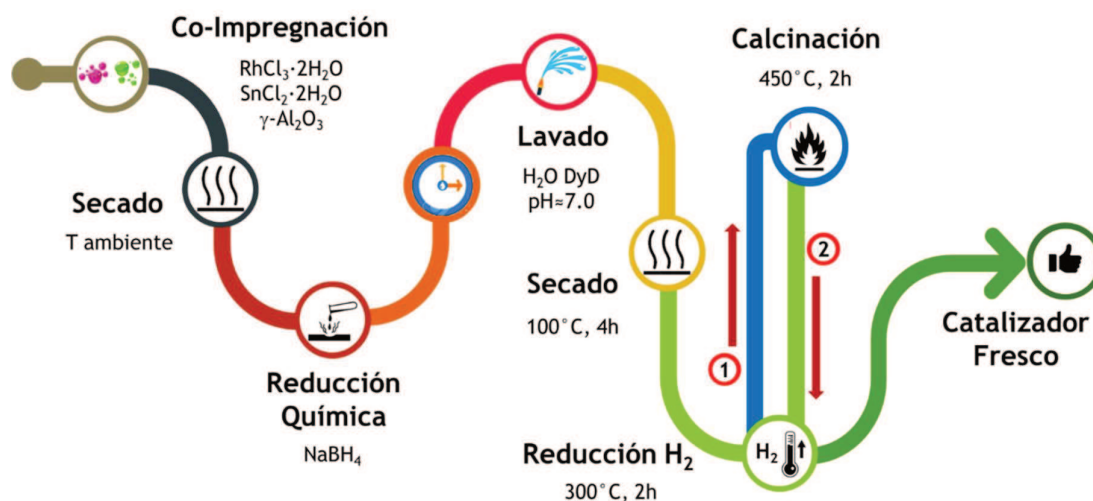


Figura 7.3: Método 3, preparación del catalizador RhSn4-B Calc, en comparación con el método convencional.

7.3.4. Método 4: Sin reducción química, con calcinación

El catalizador obtenido por el Método 2 (inciso 7.3.2.) fue sometido a un proceso de calcinación, manteniendo las variables y lineamientos del estudio comparativo. La Figura 7.4 esquematiza el proceso para obtener el catalizador RhSn4 Calc:

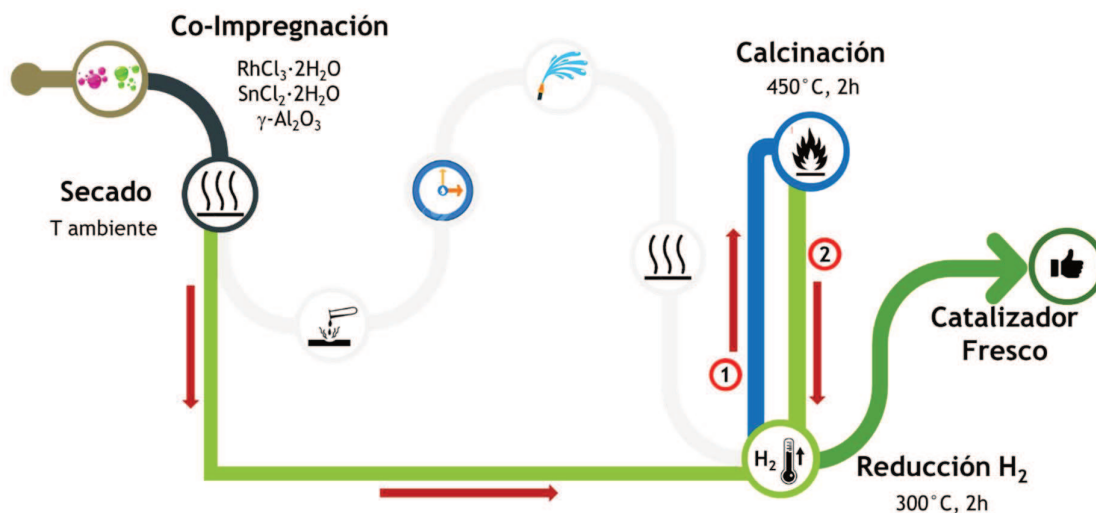


Figura 7.4: Método 4, preparación del catalizador RhSn4 Calc, en comparación con el método convencional.

7.4. Determinación de contenido metálico por ICP

En la Tabla 7.1 se muestran los resultados obtenidos por ICP para los catalizadores estudiados. Se observa que los valores experimentales no se alejan de los valores teóricos, por lo que se afirma que el método de preparación no influye en el contenido metálico total. Se detectan trazas de B en los catalizadores que no fueron reducidos con NaBH_4 debido que es una impureza natural de la alumina [10]. Cabe resaltar que estas trazas no son significativas y pueden incluso estar por debajo del límite de cuantificación de la técnica instrumental, por lo que pueden ser despreciadas.

Tabla 7.1: Resultados de ICP para los catalizadores calcinados y sin calcinar (% en peso).

Catalizador	Rh	Sn	B
RhSn4-B Red	1.10	3.95	0.360
RhSn4-B Calc	1.08	4.01	0.400
RhSn4 Red	1.04	4.08	0.007
RhSn4 Calc	1.07	4.06	0.006

7.5. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

En la **Figura 7.5** se pueden observar los perfiles de TPR de los catalizadores activados por distintos métodos. La discusión de los perfiles de los catalizadores monometálicos, se realizó en el capítulo 5.

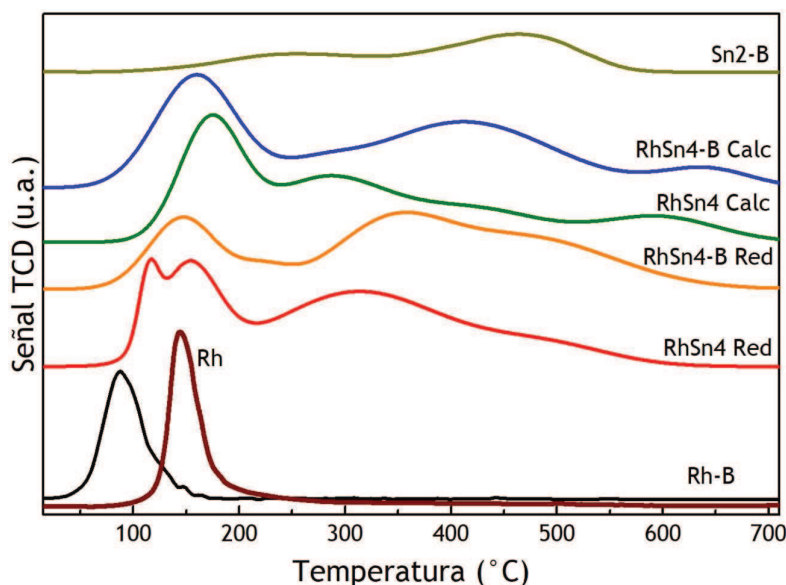


Figura 7.5: Perfiles de TPR para los catalizadores estudiados, comparados con los catalizadores monometálicos.

En el catalizador bimetálico **RhSn4 Red** aparece una división en la señal inicial, obteniéndose un consumo de H_2 a $115^\circ C$ y otro a $150^\circ C$ asociados a especies cloradas de Rh y a óxidos de Rh, respectivamente [11,12]. De igual manera aparece una banda ancha entre $200-400^\circ C$ debido a la reducción simultánea de óxidos de Rh y Sn [3], y otra muy pequeña, entre $450-600^\circ C$ asociada a la reducción de óxidos de Sn

segregadas del Rh [13,14]. El catalizador **RhSn4-B Red** presenta una señal a 143 °C (Rh_2O_3), que se desplaza a mayor temperatura respecto del catalizador monometálico Rh-B, y una zona de reducción entre 350-550 °C que podría asignarse a la co-reducción de los óxidos de Sn y Rh [14,15]. Comparando el catalizador **RhSn4-B Red** con el catalizador sin B (**RhSn4 Red**) podemos observar un aumento en la temperatura de reducción de todas las especies, que se puede atribuir a una mayor interacción del Rh-Sn promovida por la presencia de B. La fuerte interacción del Rh con el Sn retardaría la reducción de los óxidos de Rh debido a que el Sn impediría o limitaría el acceso del hidrogeno a los óxidos de Rh.

En el caso de los catalizadores calcinados, se observa un desplazamiento a $\approx 170^\circ\text{C}$ de la primera señal de reducción, respecto de los catalizadores bimetálicos sin calcinar. En el catalizador calcinado y reducido con NaBH_4 (**RhSn4-B Calc**) se observa un desplazamiento a mayores temperaturas debido a una mayor interacción entre las especies de Rh y Sn. No obstante, se observa además una señal de reducción por encima de los 600 °C asignada a especies de Sn segregado de los óxidos de Rh que podría indicar que una parte de esta interacción se está destruyendo debido a los subsecuentes tratamientos térmicos.

7.6. Deshidrogenación de Ciclohexano

La **Figura 7.6** muestra los perfiles de actividad en la reacción de deshidrogenación de ciclohexano para los catalizadores de la serie. Se puede observar que, en general, la calcinación promueve un incremento en la actividad. El efecto más notorio es en el catalizador **RhSn4 Cal** que aumenta 10 veces su actividad en la reacción de DCH. De acuerdo con los resultados de TPR, en los catalizadores calcinados hay segregación de Sn, dejando al descubierto partículas de Rh aisladas sin interacción. Esto ocasionaría un incremento en la actividad en la DCH.

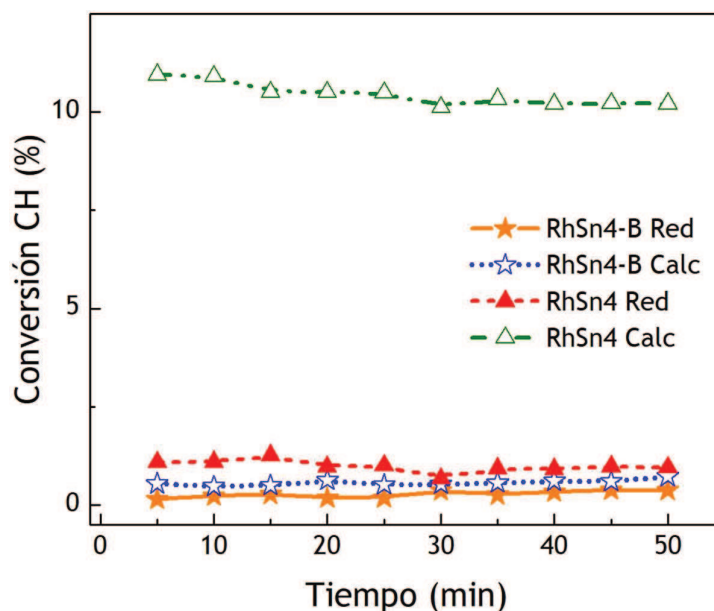


Figura 7.6: Conversión de ciclohexano en función del tiempo para los catalizadores estudiados.

7.7. Desorción a Temperatura Programada de Piridina (TPD-Py)

La Figura 7.8 muestra los perfiles de TPD-Py obtenidos para los catalizadores de la serie.

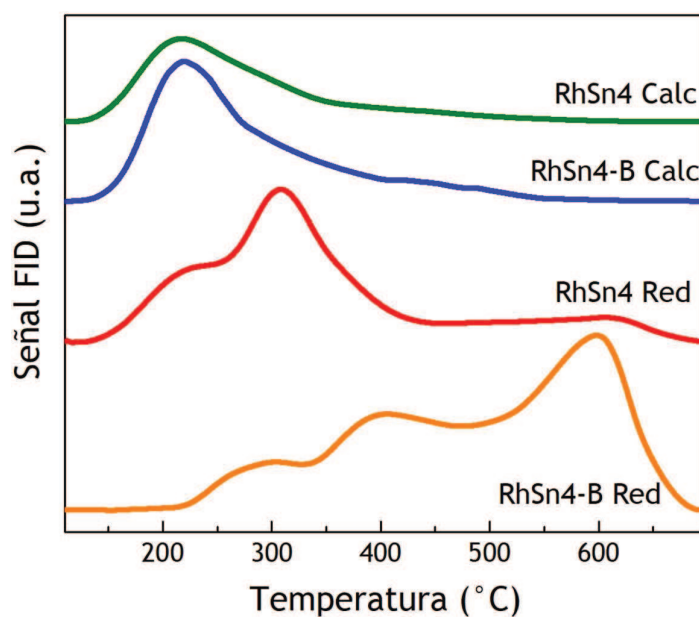


Figura 7.8: Perfiles de TPD-Py para los catalizadores con variación en la preparación.

Los catalizadores **RhSn4-B Red** y **RhSn4 Red** exhiben señales a $T > 200^{\circ}\text{C}$, $T > 300^{\circ}\text{C}$ y $T > 550^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, las diferencias más notorias se evidencian en que el catalizador reducido con NaBH_4 (**RhSn4-B Red**) exhibe una acidez a alta temperatura, mientras que el catalizador reducido con H_2 (**RhSn4 Red**) presenta una acidez a temperatura moderada. Por otra parte, se observa que el proceso de calcinación modifica la acidez, debido a que desaparecen las señales a alta temperatura ($> 500^{\circ}\text{C}$) tanto para **RhSn4-B Calc** como para **RhSn4 Calc**. En lugar de ello, se observa una única señal a aproximadamente 200°C para ambos casos.

De igual manera, se observa que el catalizador convencional **RhSn4-B Red** presenta la mayor acidez de la serie, probablemente debido a la existencia de los sitios $\text{Sn}^{\delta+}$, Cl^- y el B^{3+} como sitios ácidos de Lewis [16]. Luego de la calcinación, la acidez disminuye, pudiendo indicar que las especies de cloro remanentes de la preparación se estarían eliminando con mayor efectividad. La misma situación se presenta en el caso del catalizador **RhSn4 Red**.

7.8. Quimisorción de CO

En la **Figura 7.9** se observan los resultados de dispersión de los catalizadores estudiados. Se evidencia que el proceso de calcinación promueve la re-dispersión de las partículas de fase activa sobre la superficie del catalizador. Este efecto se observa en mayor medida en el catalizador **RhSn4-B Calc**, el cual aumenta su dispersión a 11.19%, con respecto al 7.07% del catalizador **RhSn4-B Red**. No obstante, los valores de dispersión en general no superan el 12%, y son bastante similares entre sí y relativamente bajos.

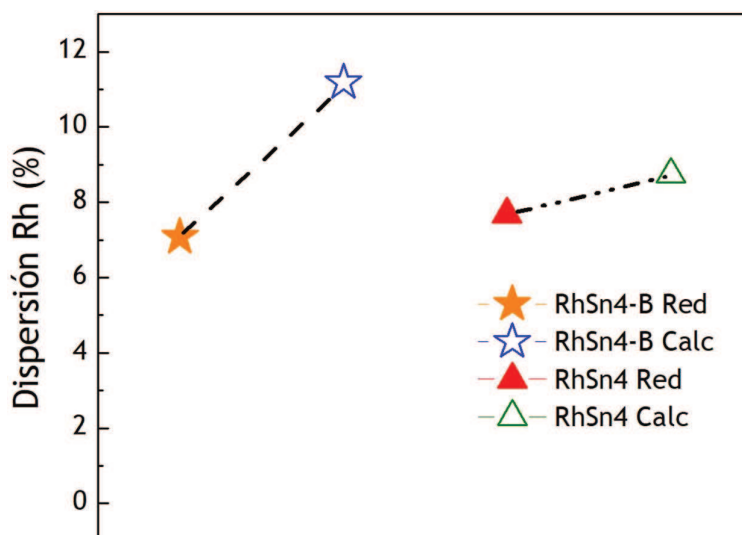


Figura 7.9: Resultados de dispersión para los catalizadores estudiados.

7.9. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Las Figuras 7.10 y 7.11 presentan los resultados de XPS de los catalizadores estudiados en la región Rh 3d. En ambos casos se observa que el proceso de calcinación y posterior reducción aumenta la proporción de Rh metálico presente en la superficie, disminuyendo la cantidad de especies Rh^{3+} , aunque este fenómeno es más evidente en el catalizador **RhSn4-B Calc**.

En síntesis, las especies de Rh^{3+} , provenientes de los óxidos de rodio son reducidas más fácilmente luego del proceso de calcinación. Esto puede deberse a que el Sn se segrega del Rh, y disminuye su influencia inhibitoria en la reducción de las especies oxidadas de Rh. Además, la reducibilidad del Rh aumenta por eliminación de las especies de cloro [17,19].

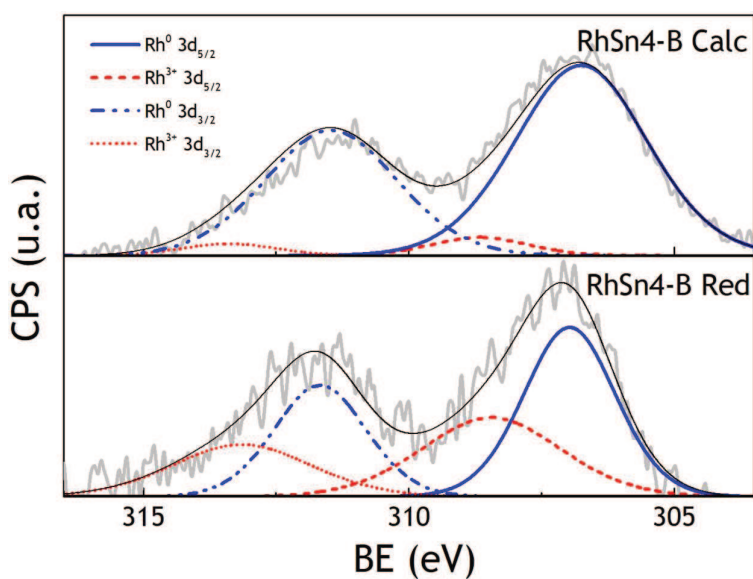


Figura 7.10: XPS para los catalizadores RhSn4-B Red y RhSn4-B Calc en la región Rh 3d.

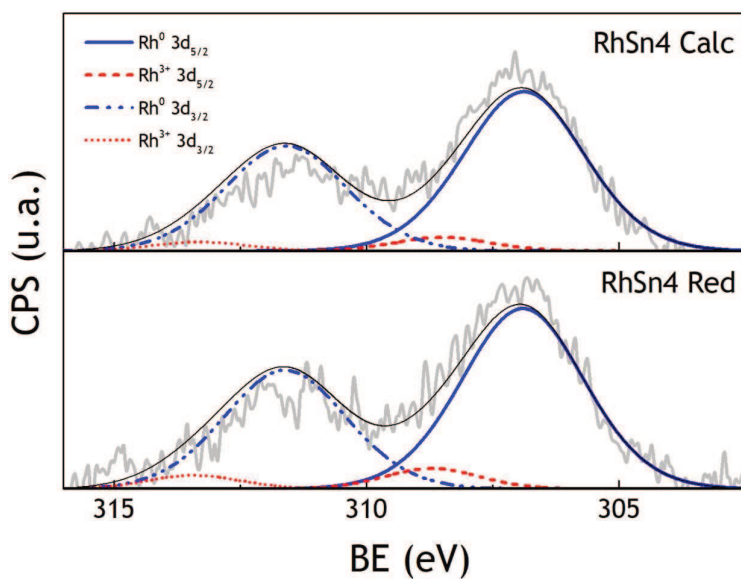


Figura 7.11: XPS para el catalizador RhSn4 Red y RhSn4 Calc en la región Rh 3d.

La Figura 7.12 muestra los espectros XPS de los catalizadores calcinados y sin calcinar, en la región del Sn $3d_{5/2}$. El catalizador **RhSn4-B Red** no muestra la presencia de Sn⁰ en su superficie. No obstante, al realizar el proceso adicional de calcinación-reducción, aparece Sn metálico, y la señal de este metal se desplaza ligeramente a menores valores de energía de enlace, indicando que podría estar en una interacción del tipo Rh-O-Sn con el segundo metal [20].

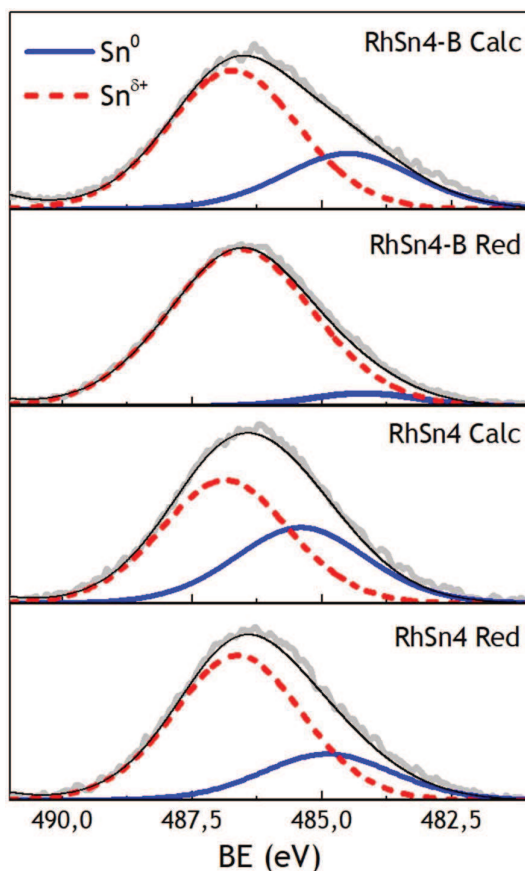


Figura 7.12: XPS para los catalizadores estudiados en la región Sn $3d_{5/2}$.

Como se mencionó anteriormente en el capítulo 4, el Sn soportado en Al_2O_3 parece tener una interacción muy fuerte con el soporte lo que evitaría su reducción total a Sn metálico (Sn^0) [13,21-23]. Contrariamente, algunos autores han reportado la presencia de Sn^0 en la superficie de catalizadores bimetálicos sobre Al_2O_3 [20,24], y otros, aunque no la pueden distinguir perfectamente por XPS, no descartan su presencia en los mismos sistemas catalíticos [25]. Debido a la aparición de Sn^0 , las especies oxidadas $Sn^{\delta+}$ disminuyen en proporción; sin embargo, se mantiene el predominio de estas especies sobre la superficie del catalizador, lo cual es favorable para mantener las condiciones necesarias para la hidrogenación selectiva del ácido oleico.

Los catalizadores **RhSn4 Red** y **RhSn4 Calc** muestran presencia de Sn^0 , que incrementa con el proceso de calcinación (Figura 7.12). Kanniappan y Ragula [20] detectaron Sn^0 en catalizadores bimetálicos que habían sido reducidos bajo corriente

de H₂ y, en menor proporción, en aquellos que habían sido sometidos a reducción química con NaBH₄. Este antecedente podría justificar el hallazgo de Sn metálico en la superficie del catalizador **RhSn4-B Calc** ya que, los tratamientos térmicos sucesivos ocasionarían que la interacción previamente lograda con la reducción química entre la fase activa y el promotor, sea alterada. En algunos estudios recientes de catalizadores bimetalicos de metal noble soportado se determinó que las partículas de Sn⁰ aisladas de la fase activa podrían ser perjudiciales para la actividad de los catalizadores ya que actuarían como un “veneno” sobre la reacción, mientras que las especies oxidadas de este metal promueven modificaciones en la estructura electrónica del metal noble [26-28].

La **Tabla 7.3** muestra las distintas relaciones másicas y superficiales de los catalizadores estudiados en este inciso.

Tabla 7.3: Relaciones másicas y superficiales para los catalizadores calcinados y sin calcinar.

Catalizador	Rh/Al (Bulk)	Rh/Al (XPS)	%Rh ⁰ (XPS)	%Sn ⁰ (XPS)	%Sn ^{δ+} (XPS)	Sn/Rh (XPS)	Cl/Al (XPS)	Na/Al (XPS)
RhSn4-B Red	0.0057	0.0020	58.47	0.00	100.00	14.17	0.022	0.009
RhSn4-B Calc	0.0056	0.0054	93.28	19.60	80.40	6.88	0.000	0.011
RhSn4 Red	0.0054	0.0031	91.75	16.72	83.28	6.01	0.026	0.004
RhSn4 Calc	0.0056	0.0030	93.49	45.90	54.10	11.82	0.000	0.003

Inicialmente se observa que la relación másica Rh/Al no presenta cambios sustanciales con el método de preparación. Por otra parte, la relación Rh/Al superficial es mayor en el catalizador **RhSn4-B Calc**, mientras que, en el catalizador **RhSn4 Calc** permanece prácticamente invariable; este hallazgo concuerda con el leve incremento en la dispersión observado en la **Figura 7.9** de los catalizadores calcinados, demostrando que existiría un enriquecimiento de especies de fase activa (Rh) sobre la superficie, que ayudaría también a explicar los incrementos en la actividad en DCH (**Figura 7.6**).

Las **Figura 7.13** y **7.14** muestran los resultados de XPS en la región del B 1s y Cl 2p para los catalizadores de la serie.

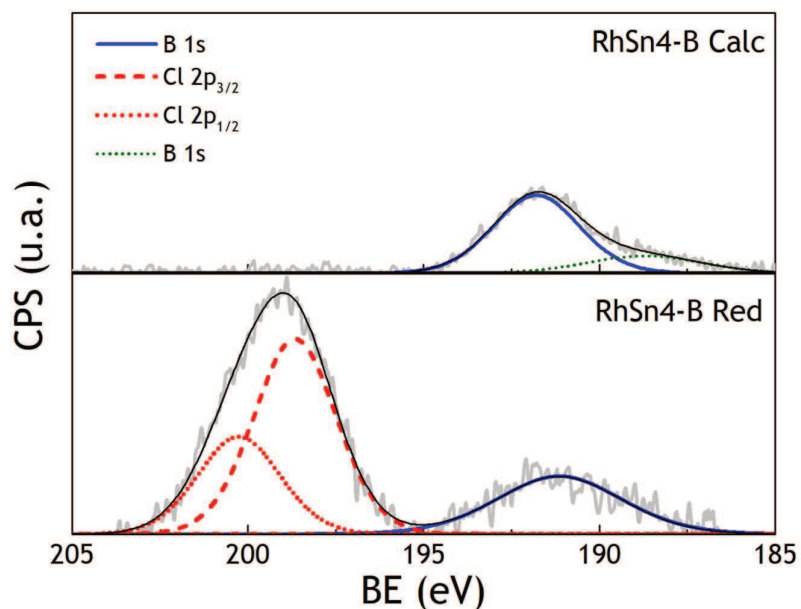


Figura 7.13: XPS para los catalizadores RhSn4-B Red y RhSn4-B Calc en la región B 1s y Cl 2p.

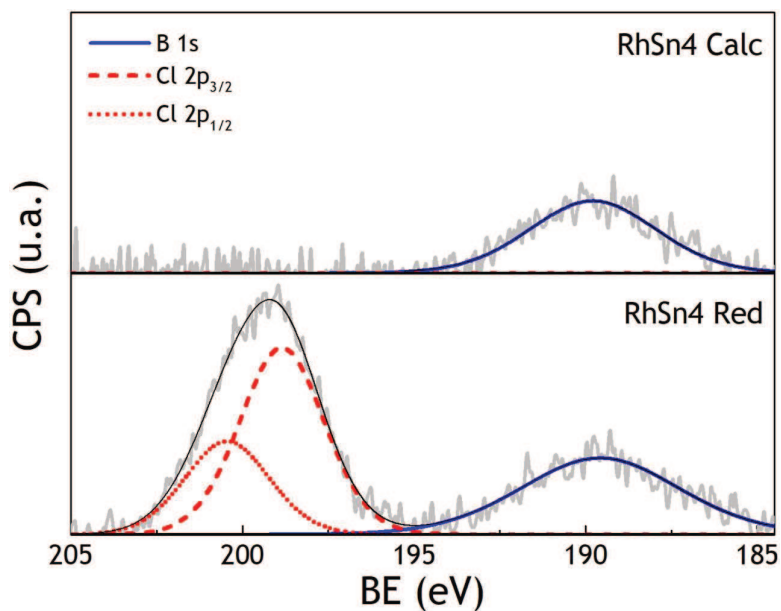


Figura 7.14: XPS para los catalizadores RhSn4 Red y RhSn4 Calc en la región B 1s y Cl 2p.

La posición de las señales de estos elementos (Cl, Na, B) fueron discutidos previamente en el capítulo 4, inciso 4.4.5. En ambas gráficas se observa que el proceso de calcinación elimina por completo las especies cloradas de la superficie, por lo tanto, ayuda a explicar el cambio en los perfiles de acidez obtenidos con TPD-Py para ambos métodos de preparación. La eliminación de cloro durante la calcinación fue reportada previamente por Sivasanker *et al.* [29].

El B 1s se encuentra presente tanto en los catalizadores con reducción química y en trazas en aquellos que no fueron tratados con borohidruro de sodio. En el catalizador **RhSn4-B Calc** se detecta la aparición de una señal a 188.5 eV correspondiente al ión B^{3-} indicando la posible aparición de boruros metálicos adicional a la señal característica de ≈ 191 eV.

Por otra parte, como se mencionó anteriormente en el capítulo 4, la acidez también está relacionada a variaciones en la cantidad de Cl y Na en el catalizador por medio de la promoción de la acidez de Brønsted [30,31], la cual es promovida por el efecto inductivo ejercido por un ión Cl^- sobre un grupo OH adyacente.

7.10. Hidrogenación de ácido oleico

7.10.1. Conversión de ácido oleico

La Figura 7.15 muestra los resultados de conversión de ácido oleico para los catalizadores estudiados.

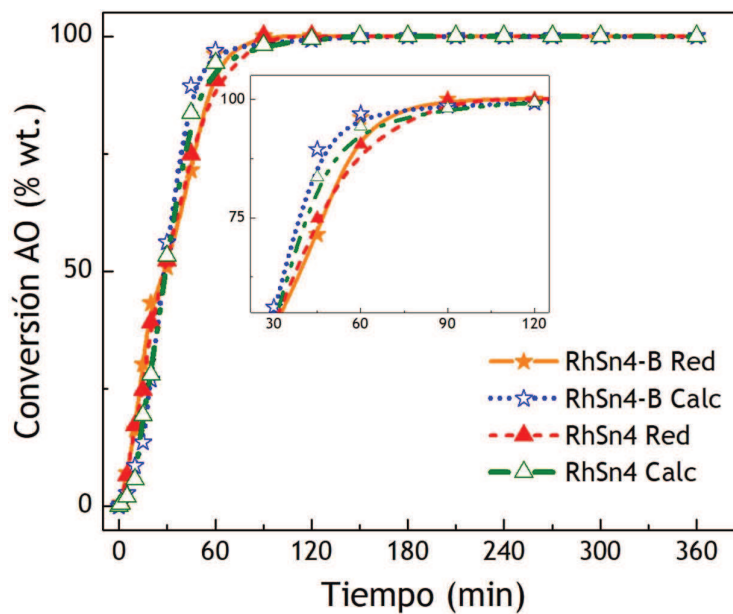


Figura 7.15: Conversión del ácido oleico en función del tiempo y del método de preparación.

De acuerdo con estos resultados, se puede decir que no hay diferencias significativas en la actividad, debidas a variaciones en el método de preparación de los catalizadores, pues la conversión máxima se alcanza después de los 150 minutos en todos los casos.

7.10.2. Rendimiento a los productos de reacción

Las Figuras 7.16 a 7.20 muestran los resultados de selectividad y rendimientos a los distintos productos de la reacción.

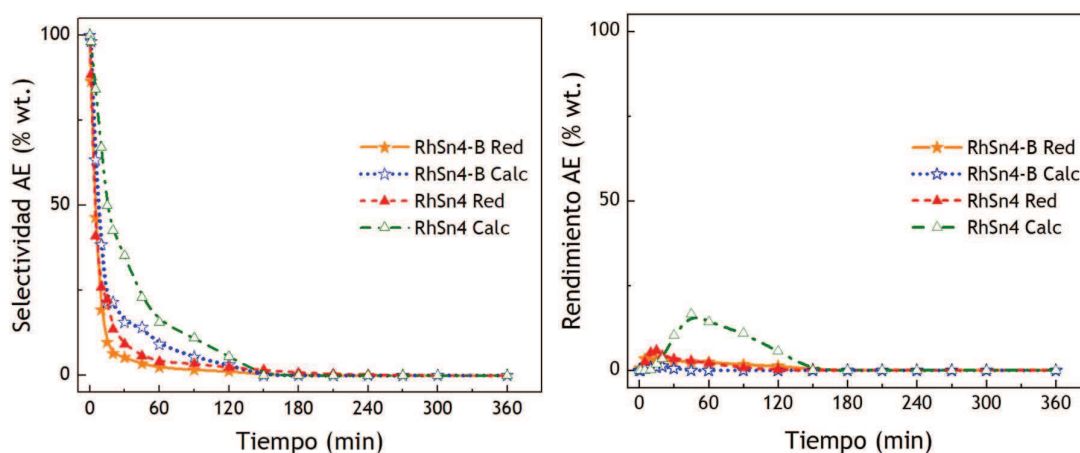


Figura 7.16: Selectividad (izq.) y Rendimiento (der.) a ácido esteárico en función del tiempo de reacción y del método de preparación.

Se observa que el método de preparación influye en la distribución de productos de reacción. El catalizador **RhSn4 Calc** presenta un incremento en el rendimiento a ácido esteárico llegando a valores cercanos del 20% (Figura 7.16), mientras que los otros catalizadores presentan bajo rendimiento a este producto. En contraste, el rendimiento a alcohol oleico (Figura 7.17) en los catalizadores **RhSn4-B Red** y **RhSn4 Red** no difiere mucho entre sí y sigue una misma tendencia, siendo mayor el rendimiento en el catalizador **RhSn4-B Red**. Los catalizadores calcinados muestran una disminución de la selectividad a alcohol insaturado siendo el catalizador **RhSn4-B Calc** el de mayor rendimiento. En resumen, el catalizador **RhSn4-B Red** presenta una mejor selectividad a la hidrogenación del

grupo C=O que el catalizador **RhSn4 Red**, confirmando que el tratamiento con NaBH₄ favorece la hidrogenación selectiva. Adicionalmente, de acuerdo con los valores mostrados en la **Tabla 7.3**, los catalizadores reducidos con NaBH₄ muestran una mayor proporción de especies Sn^{δ+} que aquellos catalizadores reducidos con H₂ [3,28,32].

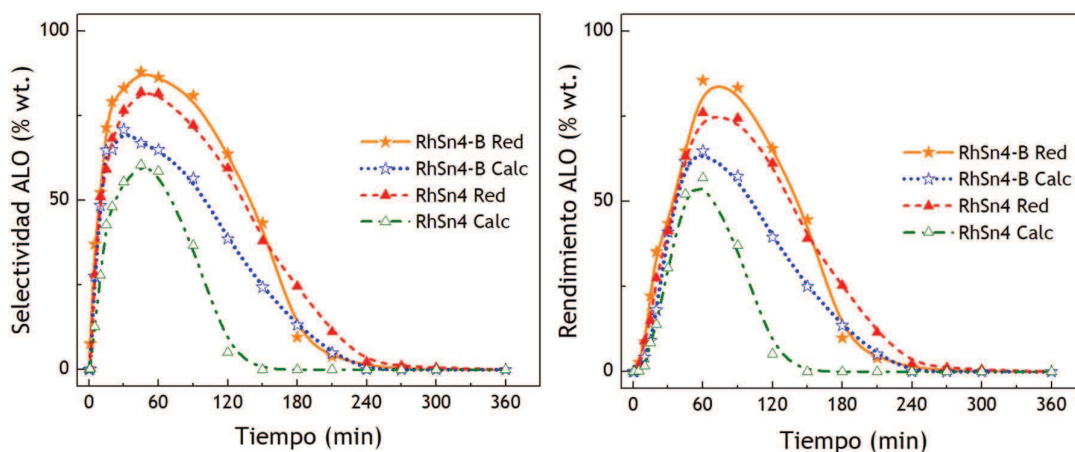


Figura 7.17: Selectividad (izq.) y Rendimiento (der.) a alcohol oleico en función del tiempo de reacción y del método de preparación.

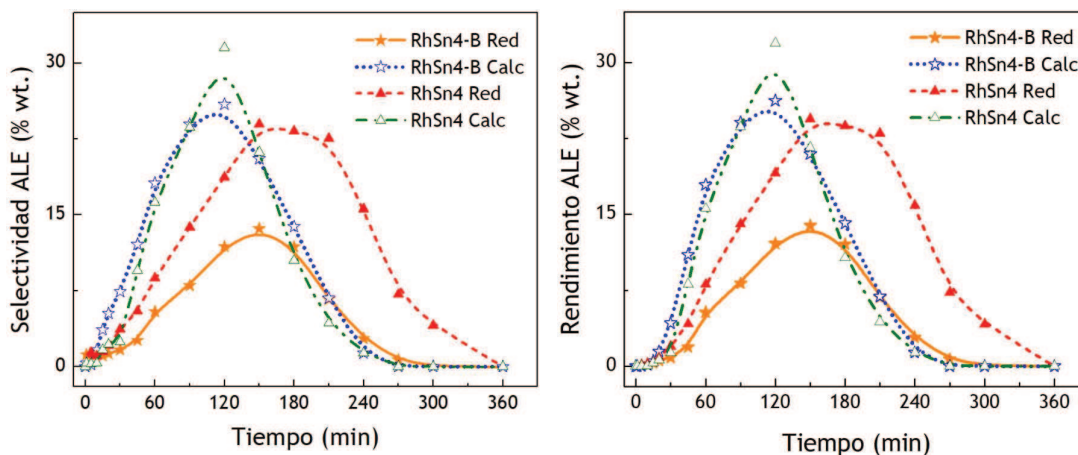


Figura 7.18: Selectividad (izq.) y Rendimiento (der.) a alcohol estearílico en función del tiempo de reacción y del método de preparación.

El rendimiento y la selectividad a alcohol estearílico (**Figura 7.18**) no muestra diferencias en la tendencia, pero sí presenta variaciones en los valores máximos y los tiempos de máxima selectividad y rendimiento. Se puede evidenciar que el catalizador **RhSn4 Red** presenta mayor rendimiento a alcohol estearílico

que el catalizador **RhSn4-B Red**. Paralelamente, se observa que el proceso de calcinación ocasiona que el máximo rendimiento a este producto intermediario se incremente en proporción y se alcance a menores tiempos de reacción. El catalizador **RhSn4 Red** presenta un rendimiento máximo a alcohol estearílico de 24.1%, superior al 13.9% obtenido con **RhSn4-B Red**, demostrando mayor selectividad a la hidrogenación del enlace C=C; sin embargo, el rendimiento máximo a alcohol estearílico llega al 31.7% con el catalizador **RhSn4 Calc**, siendo el más alto de la serie para este compuesto. El incremento del rendimiento a alcohol estearílico mostrado por los catalizadores sin reducción química, concuerda con el aumento de las especies Rh^0 presentes en la superficie, probablemente sin ninguna interacción con el Sn. Esto concuerda con la alta actividad hidrogenante de partículas de Rh^0 sobre los dobles enlaces C=C.

En el caso del octadecano (**Figura 7.19**) se observa que la calcinación del catalizador **RhSn4-B Red** no ocasiona cambios significativos en el rendimiento a este hidrocarburo. Por el contrario, el catalizador **RhSn4 Red** muestra un menor rendimiento al octadecano que el catalizador **RhSn4-B Red**, pero al ser sometido a calcinación, aumenta la selectividad a este hidrocarburo por encima del catalizador convencional.

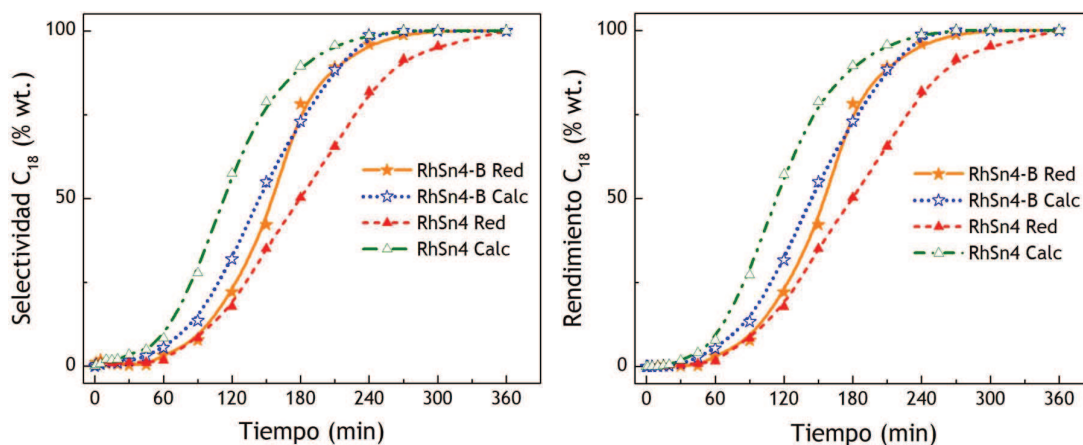


Figura 7.19: Selectividad (izq.) y Rendimiento (der.) a octadecano (C₁₈) en función del tiempo de reacción y del método de preparación.

Finalmente, la **Figura 7.20** muestra los resultados obtenidos para el éster pesado. Se observa que para los catalizadores calcinados disminuye la selectividad

al éster pesado, en comparación con lo obtenido con los catalizadores reducidos. Esto puede deberse a que la reacción de transesterificación podría estar favorecida por los sitios ácidos que son promovidos por las especies cloradas presentes en la superficie del catalizador.

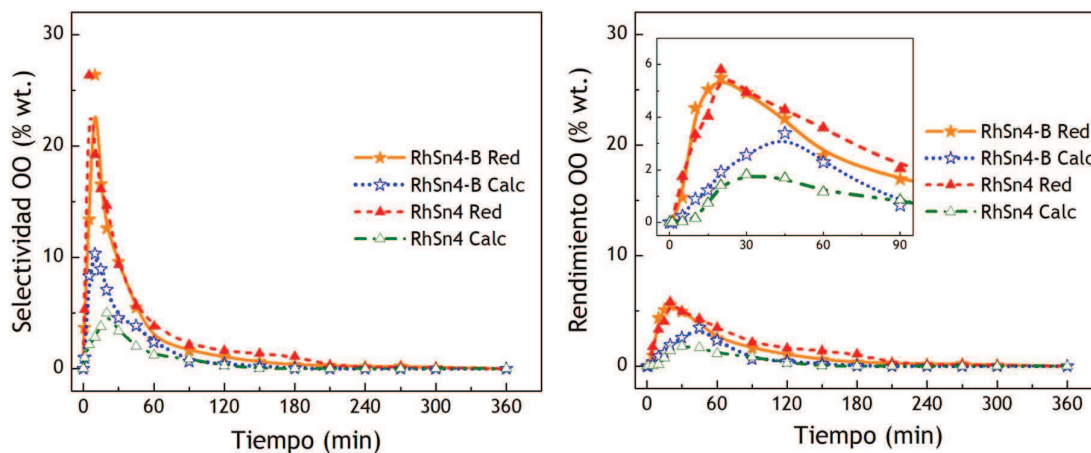


Figura 7.20: Selectividad (izq.) y Rendimiento (der.) a éster pesado en función del tiempo de reacción y la variación del método de preparación.

7.11. Conclusiones

Se evaluó la influencia del método de preparación del catalizador RhSn4-B. No se observan cambios evidentes en la modificación de la actividad, debido a que mantienen las mismas tendencias en la conversión del ácido oleico, no obstante, la selectividad y rendimiento a los distintos productos de la reacción fue ampliamente modificada. La actividad en la reacción de DCH fue afectada por el proceso de calcinación.

El proceso de calcinación removió las especies de Cl (modificadores de sitios Brønsted) provenientes de la impregnación, modificando los perfiles de acidez en los catalizadores. También modificó la distribución de sitios activos, lo que podría justificar los leves incrementos en la dispersión metálica, evaluados con CO, y el enriquecimiento superficial de especies de Rh⁰ en ambos catalizadores (evaluados por XPS). Estas especies de Rh⁰ segregadas catalizan mayormente la hidrogenación del doble enlace C=C. El catalizador RhSn4-B Red presentó el mejor desempeño en la obtención de alcohol oleico de la serie con un 85.5% de rendimiento. La mayor interacción Sn-Rh promueve la hidrogenación selectiva del enlace C=O.

7.12. Bibliografía

- [1] Narasimhan, C.S., Deshpande, V.M., y Ramnarayan, K., Indian Patent Application No. 570/Cal/1987 and 571/Cal/1987.
- [2] Narasimhan, C.S., Deshpande, V.M., y Ramnarayan, K. (1989). Selective hydrogenation of methyl oleate to oleyl alcohol on mixed ruthenium-tin boride catalysts. *Applied Catalysis*, 48(1), L1-L6.
- [3] Fonseca Benítez, C.A., Mazzieri, V., Sánchez, M.A., Benitez, V.M., y 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, 117149.
- [4] Sánchez, M.A., Mazzieri, V.A., Sad, M.R., Grau, R., Pieck, C.L. (2011). Influence of preparation method and boron addition on the metal function properties of Ru-Sn catalysts for selective carbonyl hydrogenation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(3), 447-53.
- [5] Mendes, M.J., Santos, O.A.A., Jordão, E., y Silva, A.M. (2001). Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 217(1-2), 253-62.
- [6] Silva, A.M., Santos, O.A.A., Mendes, M.J., Jordão, E., Fraga, M.A. (2003). Hydrogenation of citral over ruthenium-tin catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 241(1-2), 155-65.
- [7] Wang, R., Xu, H., Liu, X., Ge, Q., y Li, W. (2006). Role of redox couples of Rh⁰/Rh^{δ+} and Ce⁴⁺/Ce³⁺ in CH₄/CO₂ reforming over Rh-CeO₂/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 305(2), 204-10.
- [8] Perego, C., y Villa, P. (1997). Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, 34(3-4), 281-305.
- [9] Glavee, G.N., Klabunde, K.J., Sorensen, C.M., y Hadjapanayis, G.C. (1992). Borohydride Reductions of Metal Ions. A New Understanding of the Chemistry Leading to Nanoscale Particles of Metals, Borides, and Metal Borates. *Langmuir*, 8(3), 771-73.

- [10] Cutler, I.B. (1970). "Sintered Alumina and Magnesia". En Alper, A.M. (Ed.), *Refractory Materials, Vol. 5. Part III Magnesia, Alumina, Beryllia Ceramics: Fabrication, Characterization and Properties High Temperature Oxides*. (pp. 142). Houston (TX), EEUU: Academic Press.
- [11] B.J. Kip, F.W.A. Dirne, J. van Grondelle, R. Prins. (1986). The effect of chlorine in the hydrogenation of carbon monoxide to oxygenated products at elevated pressure on Rh and Ir on SiO₂ and Al₂O₃ *Applied Catalysis*, 25(1-2), 43-50.
- [12] Weng, W.Z., Luo, C.R., Huang, J.J., Liao, Y.Y., y Wan, H.L. (2003). Comparative Study on the Mechanisms of Partial Oxidation of Methane to Syngas Over Rhodium Supported on SiO₂ and γ -Al₂O₃. *Topics in Catalysis*, 22(1-2), 87-93.
- [13] Carvalho, L.S., Pieck, C.L., Rangel, M.C., Fígoli, N.S., Vera, C.R., y Parera, J.M. (2004). Trimetallic naphtha reforming catalysts II. Properties of the acid function and influence of the order of addition of the metallic precursors on Pt-Re-Sn/ γ -Al₂O₃-Cl. *Applied Catalysis A: General*, 269(1), 105-16.
- [14] Rodina, V.O., Ermakov, D.Y., Saraev, A.A., Reshetnikov, S.I., y Yakovlev, V.A. (2017). Influence of reaction conditions and kinetic analysis of the selective hydrogenation of oleic acid toward fatty alcohols on Ru-Sn-B/Al₂O₃ in the flow reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209(1), 611-20.
- [15] Zhou, M., Zhang, H., Ma, H., Ying, W. (2017). Insight on mechanism of Sn modification in alumina supported RhSn catalysts for acetic acid hydrogenation to fuel-grade ethanol. *Fuel*, 203 (1), 774-80.
- [16] Larichev, Y.V., Netskina, O.V., Komova, O.V., y Simagina, V.I. (2010). Comparative XPS study of Rh/Al₂O₃ and Rh/TiO₂ as catalysts for NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13), 6501-07.
- [17] Martens, J.H.A., y Prins, R. (1989). Influence of pH on the Preparation of Monometallic Rhodium and Platinum, and Bimetallic Rhodium-Platinum Catalysts supported on γ -Alumina. *Applied Catalysis*, 46(1), 31-44.

- [18] Mazzieri, V.A., L'Argentièrre, P.C., Coloma-Pascual, F., y Fígoli, N.S. (2003). Effect of Chlorine on the Properties of Ru/Al₂O₃. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(11), 2269-72.
- [19] Mazzieri, V., Coloma-Pascual, F., Arcoya, A., L'Argentièrre, P.C., Fígoli, N.S. (2003). XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts. *Applied Surface Science*, 210(3-4), 222-30.
- [20] Kanniappan S.A., y Ragula, U.B.R. (2020). Effect of Reduction of Pt-Sn/ α -Al₂O₃ on Catalytic Dehydrogenation of Mixed-Paraffin Feed. *Catalysts*, 10(1), 113-29.
- [21] Sordelli, L., Psaro, R., Vlaic, G., Cepparo, A., Recchia, S., Dossi, C., Fusi, A., y Zanoni, R. (1999). EXAFS Studies of Supported Rh-Sn Catalysts for Citral Hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 182(1), 186-98.
- [22] Carvalho, L.S., Pieck, C.L., Rangel, M.C., Fígoli, N.S., Grau, J.M., Reyes, P., y Parera, J.M. (2004). Trimetallic naphtha reforming catalysts. I. Properties of the metal function and influence of the order of addition of the metal precursors on Pt-Re-Sn/ γ -Al₂O₃-Cl. *Applied Catalysis A: General*, 269(1), 91-103.
- [23] Piccirilli, A., Pouilloux, Y., Pronier, S., y Barrault, J. (1995). Hydrogénation sélective de l'oléate de méthyle en alcool oléique en présence de catalyseurs ruthénium-étain supports. *Bulletin-Société Chimique de France*, 132(11), 1109-18.
- [24] Siri, G.J., Ramallo-López, J.M., Casella, M.L., Fierro, J.L.G., Requejo, F.G., y Ferretti, O.A. (2005). XPS and EXAFS study of supported PtSn catalysts obtained by surface organometallic chemistry on metals. *Applied Catalysis A: General*, 278(2), 239-49.
- [25] Balakrishnan, K., Schwank, J. (1991). A chemisorption and XPS study of bimetallic Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 127(1), 287-306.
- [26] Lee, J.K., Seo, H., Hong, U.G., Park, G., Yoo, Y., Lee, J., ... , y Song, I.K. (2015). Platinum-Tin Nano-Catalysts Supported on Alumina for Direct Dehydrogenation of n-Butane. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(10), 8305-10.

- [27] Shi, Y., Li, X., Rong, X., Gu, B., Wei, H., y Sun, C. (2017). Influence of support on the catalytic properties of Pt-Sn-K/ θ -Al₂O₃ for propane dehydrogenation. *Royal Society of Chemistry Advances*, 7(32), 19841-48.
- [28] Pouilloux, Y., Autin, F., Guimon, C., y Barrault, J. (1998). Hydrogenation of Fatty Esters over Ruthenium-Tin Catalysts; Characterization and Identification of Active Centers. *Journal of Catalysis*, 176(1), 215-24.
- [29] Sivasanker, S., Ramaswamy, A.V., Ratnasamy, P. (1979). Factors Controlling the Retention of Chlorine in Platinum Reforming Catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 3(1), 185-96.
- [30] Berteau, P., y Delmon, B. (1989). Modified Aluminas: Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH₃ TPD. *Catalysis Today*, 5(2), 121-37.
- [31] Gates, B.C., Katzer, J.R., Schuit, A.G.C. (1979). Chemistry of Catalytic Processes. *Journal of Chemical Education*, 56(7). McGraw-Hill: New York.
- [32] Deshpande, V.M., Ramnarayan, K., Narasimhan, C.S. (1990). Studies on ruthenium-tin boride catalysts II. Hydrogenation of fatty acid esters to fatty alcohols. *Journal of Catalysis*, 121(1), 174-82.



HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ÁCIDOS Y ÉSTERES PARA OBTENER ALCOHOLES
GRASOS INSATURADOS CON CATALIZADORES DE METAL NOBLE SOPORTADO

CAPÍTULO VIII

CATALIZADORES

Rh-Sn-B/TiO₂

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE

Sn

CARACTERIZACIÓN



8. RhSn-B/TiO₂: contenido de Sn. Caracterización

8.1. Objetivo

Determinar la influencia del contenido de Sn sobre la actividad y selectividad de los catalizadores de Rh-Sn-B/TiO₂.

8.2. Preparación y evaluación de los catalizadores

Los catalizadores fueron preparados usando TiO₂ comercial como soporte (CAS-No: 13463-67-7, Merck®) siguiendo el método de co-impregnación por vía húmeda con RhCl₃·2H₂O y SnCl₂·2H₂O, con posterior reducción química, descrito en el inciso 3.7 del capítulo 3. Para simplificar la nomenclatura de los catalizadores, éstos son denominados por su carga metálica y una letra T que indica que el soporte es Titania (Tabla 8.1).

Tabla 8.1: Nomenclatura de los catalizadores preparados.

Catalizadores Monometálicos	Catalizadores Bimetálicos
1%Rh-B (Rh-B-T)	1%Rh-1%Sn-B (RhSn1-B-T)
2%Sn-B (Sn-B-T)	1%Rh-2%Sn-B (RhSn2-B-T)
	1%Rh-3%Sn-B (RhSn3-B-T)
	1%Rh-4%Sn-B (RhSn4-B-T)
	1%Rh-5%Sn-B (RhSn5-B-T)

8.3. Caracterización de los catalizadores

Para la caracterización de los catalizadores se utilizaron diferentes técnicas instrumentales y reacciones test descritas en el capítulo 3:

- ✓ Identificación de fase cristalina del soporte por DRX (Difracción de Rayos X)
- ✓ ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy)
- ✓ Reducción a Temperatura Programada (TPR)
- ✓ Espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS)
- ✓ Quimisorción de Monóxido de Carbono (CO)
- ✓ Desorción a Temperatura Programada de piridina (TPD-Piridina)
- ✓ Espectroscopía electrónica de transmisión (TEM)
- ✓ Deshidrogenación de ciclohexano (DCH)

8.4. Resultados y discusión

La elección de TiO₂ como soporte se fundamenta en que previamente se ha señalado que podría tener un mejor desempeño catalítico que los catalizadores soportados en Al₂O₃. En los óxidos reducibles, la mejora en la actividad podría deberse a la interacción del oxígeno terminal con los cationes expuestos del óxido (por ejemplo, Ti³⁺) o vacancias de oxígeno que son creados por efecto *spillover* de hidrógeno activado por el metal durante la etapa de reducción [1]. Este efecto será explicado en detalle a lo largo de la discusión.

8.4.1. Identificación de la fase cristalina del soporte por Difracción de Rayos X (DRX)

La **Figura 8.1** muestra el difractograma de Rayos X para el dióxido de titanio (Titania) con estructura cristalina Anatasa y Rutilo [2].; en la **Tabla 8.2** se muestran las señales más importantes [3].

La Titania utilizada como soporte fue provista por Merck®. Esta sustancia fue sometida a calcinación con corriente de aire para eliminar posibles impurezas superficiales. El tratamiento se llevó a cabo con una rampa de temperatura 10 °C min⁻¹ hasta 300 °C por 2 horas y luego con una rampa de 2 °C min⁻¹ hasta 500 °C por 2 horas.

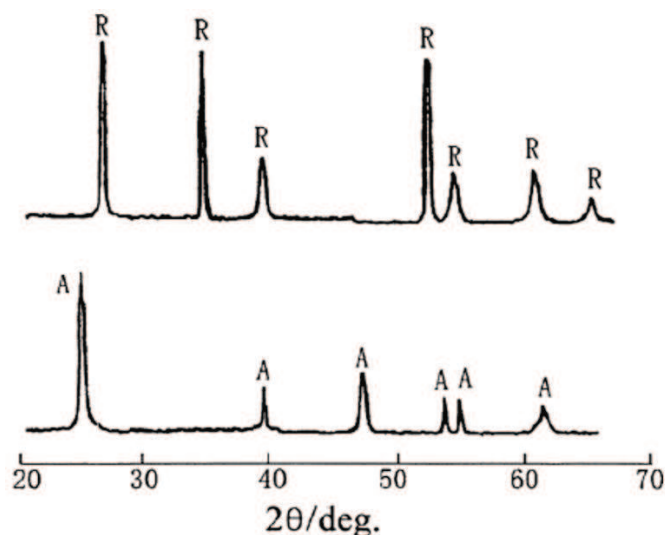


Figura 8.1: Difractograma típico de Rayos X de Titania con estructura Anatasa (A) y Rutilo (R) [2].

Tabla 8.2: Señales de difracción de Rayos X para la Titania [3].

Anatasa			Rutilo		
<i>l</i>	<i>hkl</i>	2θ (°)	<i>l</i>	<i>hkl</i>	2θ (°)
100	101	25.32	100	110	27.45
9	103	36.95	51	101	36.09
22	004	37.80	7	200	39.19
9	112	38.57	25	111	41.23
33	200	48.05	9	210	44.06
21	105	53.89	60	211	54.32
19	211	55.06	20	220	56.64
4	213	62.12	9	002	62.74
13	204	62.69	9	310	64.04
5	116	68.76	1	221	65.48

Para efectos comparativos, se realiza el análisis de DRX para la muestra calcinada y el mismo material sin calcinación previa. Los resultados de los análisis se muestran en la Figura 8.2. De acuerdo con estos resultados, tanto la muestra calcinada a 500°C como la muestra sin calcinar presentaron la fase cristalina correspondiente a la anatasa debido a la presencia de los picos a 25.3°, 37.8°, 48.05°, 53.9°, 55.1° y 62.7°. Además, se puede considerar que el proceso de calcinación no afecta la fase cristalina.

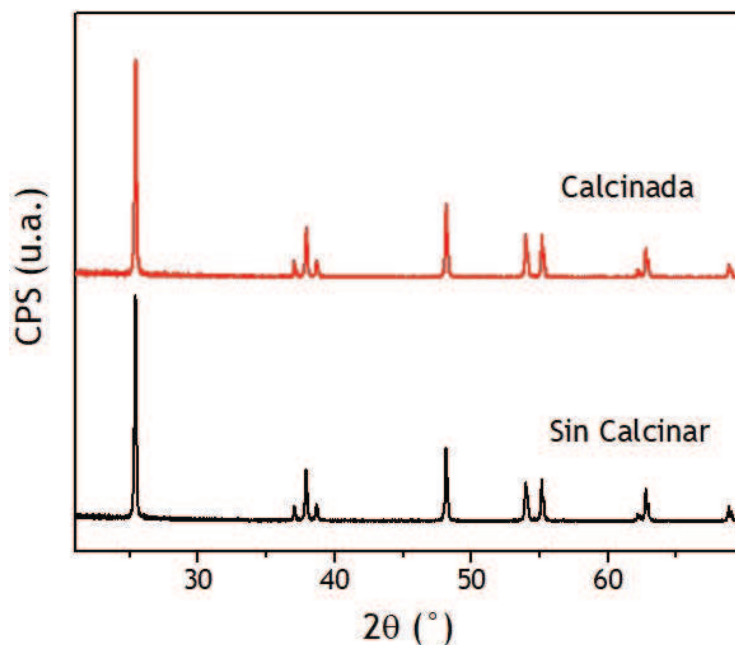


Figura 8.2: Patrones de Difracción de muestras de Titania calcinada a 500 °C, y sin calcinar.

8.4.2. Composición química de los catalizadores (ICP)

Los valores de composición determinados por ICP-OES son presentados en la Tabla 8.3. Se puede observar que los porcentajes de Rh y Sn encontrados están muy próximos a los esperados teóricamente, por lo que se podría asegurar que no hubo pérdida de material activo por lixiviación durante la preparación. El área BET en los catalizadores no se ve modificada, por lo que se puede concluir que el método de preparación no incide sobre las propiedades físicas del soporte.

Tabla 8.3: Contenido de Rh y Sn determinado por ICP. Resultados de área BET.

Catalizador	Rh	Sn	B	BET (m ² /g)
Rh-B-T	0.88	-	0.17	10.9
RhSn1-B-T	0.97	0.87	0.18	11.0
RhSn2-B-T	0.99	1.92	0.16	11.2
RhSn3-B-T	0.92	3.39	0.17	10.9
RhSn4-B-T	0.89	3.97	0.14	11.1
RhSn5-B-T	0.98	4.66	0.17	11.4
2%Sn-B-T	0.00	1.94	0.13	11.2

8.4.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

En la Figura 8.3 se presentan los perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos Rh-B/TiO₂, Sn-B/TiO₂ y de los catalizadores bimetalicos Rh-Sn-B/TiO₂.

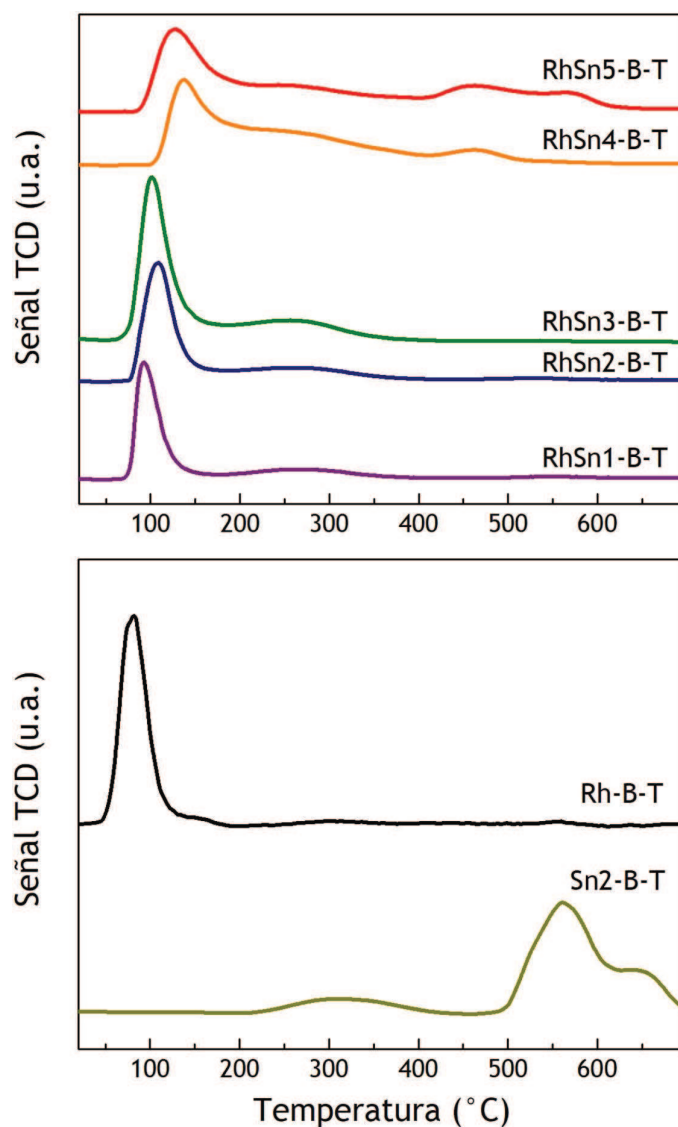


Figura 8.3: Perfiles de TPR para los catalizadores Rh-Sn-B/TiO₂.

La Tabla 8.4 muestra los consumos de H₂ determinados por TPR considerando teóricamente que el Rh y el Sn son reducidos al estado metálico. En el perfil del catalizador monometálico de Rh aparece una única señal de reducción entre 45 y

150 °C, centrada a aproximadamente 85 °C, correspondiente a la reducción de las especies de óxidos de rodio (Rh₂O₃) altamente dispersas, con distintos tamaños de partícula [4]. El consumo de H₂ del catalizador monometálico de Rh-B-T muestra que todas las especies de Rh₂O₃ se reducen a estado metálico durante la experiencia de TPR, en concordancia con lo reportado por Vis *et al.* [5].

Tabla 8.4: Consumo de H₂ (en μmol H₂ g cat⁻¹) determinado por TPR.

Catalizador	Teórico	Experimental
Rh-B-T	128.2	126
RhSn1-B-T	287.9	257
RhSn2-B-T	467.8	352
RhSn3-B-T	705.3	469
RhSn4-B-T	798.6	533
RhSn5-B-T	928.0	607
2%Sn-B-T	326.9	202

Es necesario analizar si el soporte también se reduce en la experiencia de TPR, debido a que algunos autores han reportado la aparición de un pico ancho con un máximo entre 500-800 °C asociado a la reducción del TiO₂ [6,7]. En nuestra experiencia, el TPR del catalizador monometálico de Rh-B-T no mostró un consumo de H₂ después de los 200 °C indicando que las especies de TiO₂ no se redujeron a un nivel detectable, incluso con la ayuda de la acción catalítica del Rh. Ettireddy *et al.* [8] encontraron que el soporte TiO₂ calcinado no se reduce, incluso a temperaturas elevadas, por lo que no se observan picos de reducción por encima de los 200 °C. Zhang *et al.* [9] también reportaron que en el análisis de TPR de la fase anatasa no se encontraron señales de reducción entre 25 °C y 500 °C.

El catalizador monometálico de Sn-B/TiO₂ presenta una banda de reducción pequeña y ancha cercana a los 320 °C, y una señal amplia centrada en 560 °C, indicando que hay distintas especies de Sn con diferentes interacciones con la superficie del soporte. De acuerdo con la bibliografía, el pico a los 320 °C se puede atribuir a la transición Sn⁴⁺ a Sn²⁺, mientras que la señal a 560 °C estaría relacionada con el paso de Sn²⁺ a Sn⁰ [10]. Esto justificaría porqué los consumos de H₂ son menores que los valores teóricos (Tabla 8.4). La presencia de Sn⁰ podría

deberse a la menor interacción del Sn con la Titania, a diferencia de la interacción Sn-Al₂O₃ que sería capaz de formar aluminatos [4, 11-13].

Los catalizadores bimetálicos Rh-Sn-B-T presentan un corrimiento a mayor temperatura de la señal asignada a los óxidos de rodio, a medida que aumenta el contenido de Sn. Asimismo, la señal del Sn entre 200-400 °C va disminuyendo su temperatura de reducción. Esto indicaría que ambos metales están en interacción. Con cargas de Sn mayores a 3% (p/p), se hace mucho más evidente la segregación de este metal de la fase activa de Rh, ya que aparecen señales de reducción a temperaturas mayores, similares al catalizador monometálico de Sn. Resultados equivalentes fueron reportados anteriormente para el sistema bimetálico Ru-Sn-B/TiO₂ [14]. El consumo de H₂ muestra que no se alcanza la reducción total del Rh y del Sn, y este valor disminuye a medida que se incrementa el tenor del promotor.

8.4.4. Deshidrogenación de Ciclohexano (DCH)

La Tabla 8.5 presenta los valores promedio de conversión en DCH. Se observa que, en general, tienen una menor actividad (conversión), en comparación con los catalizadores Rh-Sn-B/Al₂O₃, reportados en el capítulo 4. Adicionalmente, se puede observar que al aumentar el contenido de Sn al catalizador de Rh se produce una disminución de la actividad de la función metálica en esta reacción, en la que solo las especies de Rh son activas.

Tabla 8.5: Conversión en DCH para los catalizadores Rh-Sn-B/TiO₂.

Catalizador	DCH
Rh-B-T	9,39
RhSn1-B-T	2,41
RhSn2-B-T	1,63
RhSn3-B-T	1,39
RhSn4-B-T	0,05
RhSn5-B-T	0,00

En estudios previos, Anderson *et al.* [15], encontraron que el Rh tiene una fuerte interacción metal-soporte (SMSI) en los sistemas catalíticos soportados en TiO₂; al hacer etapas de calcinación y re-reducción sucesivos, determinaron que el soporte sufre reacciones de desproporción para oxidar la fase metálica, y que además parte del óxido de titanio migraba hacia la superficie del metal originando una capa que bloqueaba los sitios, evitando que entre el 5-10% de la fase de Rh se recuperara luego de la reducción. Este efecto dependió, en gran medida, del tiempo y la temperatura de los tratamientos térmicos, donde también el tamaño de partícula juega un rol muy importante. Por su parte, Munuera *et al.* [16] reportaron que en los catalizadores de Rh/TiO₂ existe una transferencia de especies de hidrógeno desde las partículas de Rh al soporte de TiO₂ (*spillover*) generando la reducción de las especies de Ti⁴⁺ a Ti³⁺. Vishwanathan y Narayanan [17] también atribuyen la reducción de las especies de Ti⁴⁺ a Ti³⁺ a la deficiencia de especies de oxígeno de red (O²⁻) y que este fenómeno se ve favorecido por el método de preparación de humedad incipiente.

La menor actividad en DCH de los catalizadores soportados en TiO₂ respecto a los soportados en Al₂O₃ podría deberse a la migración de especies de TiO_x durante la etapa de reducción de los catalizadores (llevada a cabo a 300° C previa a la reacción), la cual produciría una disminución en su accesibilidad. Dicho fenómeno ha sido reportado en varios trabajos [18-24]. Tauster *et al.* [24] reportaron que las propiedades electrónicas del metal noble pueden ser fuertemente afectadas debido a su interacción con las especies de TiO₂ superficiales, estando favorecida por tratamientos a alta temperatura. La menor actividad de la función metálica de catalizadores Pt-Ir/TiO₂ comparada a los catalizadores Pt-Ir/Al₂O₃ de similar proporción metálica fue atribuida al bloqueo parcial de los sitios metálicos por la migración de especies de TiO_x sobre los arreglos de metal noble [25]. No obstante, como fue mencionado anteriormente, no se observó ningún consumo de H₂ relativo a la reducción del soporte por TPR, por lo que la menor actividad podría ser atribuida a la alta interacción Rh-Sn, sin descartar la ocurrencia del efecto SMSI.

8.4.5. Quimisorción de Monóxido de Carbono (QCO)

La Figura 8.4 presenta los resultados de dispersión metálica de los catalizadores obtenidos por quimisorción de CO. En estos catalizadores, la fase activa (Rh) es la única que puede adsorber el CO. En primer lugar, se observa que la dispersión en estos catalizadores es menor que en sus homólogos soportados en alúmina (capítulo 4). Como se ha mencionado anteriormente en el inciso 8.4.4, esto podría deberse a la migración de TiO_x al Rh durante la reducción (500°C) previa a la quimisorción de CO, o a la fuerte interacción Rh-Sn, que podrían bloquear la accesibilidad a los sitios activos.

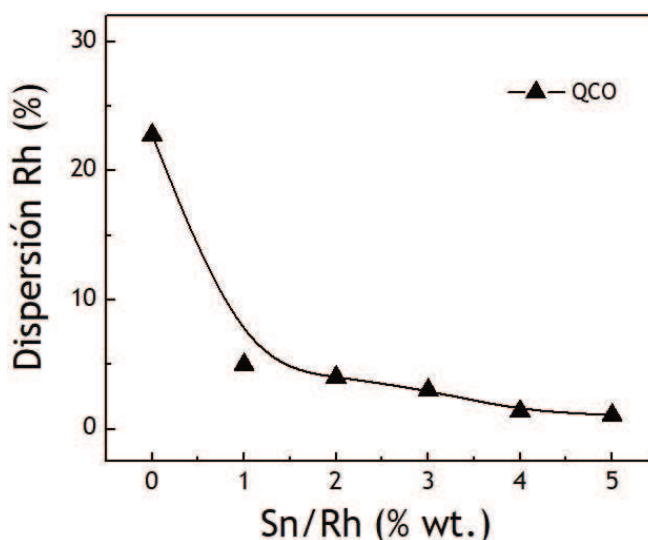


Figura 8.4: Quimisorción de CO en función del contenido de Sn.

Del mismo modo, se evidencia una tendencia decreciente del grado de dispersión, que aumenta con la carga de Sn, indicando probablemente que las partículas de promotor ocupan lugares físicos conjuntamente con el Rh. Esto está de acuerdo con los resultados de TPR y DCH que mostraron que el Rh y el Sn se encuentran en alta interacción, las partículas de Rh estarían cubiertas por especies de Sn que limitarían su capacidad de adsorber CO.

De acuerdo con Tauster *et al.* [26], los metales nobles (grupo VIII) presentan la capacidad de adsorber H₂ y CO cuando están soportados en alúmina o sílice.

Esta propiedad permite identificar la dispersión de la fase metálica. No obstante, cuando estos metales se encuentran soportados en Titania, su capacidad tiende a disminuir debido a la interacción fuerte entre el soporte y la fase activa. Esta interacción aumenta con la temperatura de reducción (>500°C), produciendo aglomeración de partículas, encapsulación o reducción incompleta de la fase soportada. A bajas temperaturas, el efecto es menos evidente, pero tiene incidencia sobre la dispersión de la fase metálica [24,26].

8.4.6. Espectroscopía Fotelectrónica de rayos X (XPS)

La Figura 8.5 muestra los resultados XPS de los catalizadores en la región Rh 3d. Se observa en la región Rh 3d_{5/2} una señal a 307,2 eV atribuída a Rh⁰. Una segunda señal a 308,4 eV fue atribuído a Rh³⁺ [27-29]. Ojeda *et al.* [30] reportó que no todas las especies de Rh son reducidas al estado metálico a 500°C por 1 h. La Tabla 8.6 presenta las relaciones atómicas superficiales de las especies de Rh determinadas por XPS, así como la relación másica (bulk) Rh/Ti, determinada por ICP-OES.

Tabla 8.6: Relaciones másicas y XPS de las especies de Rh de los catalizadores Rh-Sn-B/TiO₂.

Catalizador	Rh/Ti (Bulk)	Rh _{Total} /Ti (XPS)	Rh ⁰ /Rh _{Total} (XPS)
Rh-B-T	0.0034	0.082	0.78
RhSn1-B-T	0.0038	0.075	0.79
RhSn2-B-T	0.0040	0.072	0.80
RhSn3-B-T	0.0037	0.065	0.80
RhSn4-B-T	0.0036	0.064	0.81
RhSn5-B-T	0.0040	0.057	0.83

El enriquecimiento superficial de Rh está en concordancia con lo reportado anteriormente para catalizadores bimetalicos Ru-Sn/Al₂O₃ [31] y Ru/TiO₂ [11,32], donde se afirma que las relaciones superficiales de Ru son mucho mayores que las correspondientes relaciones másicas. y que la incorporación de Sn conduce a una disminución del contenido de Rh superficial.

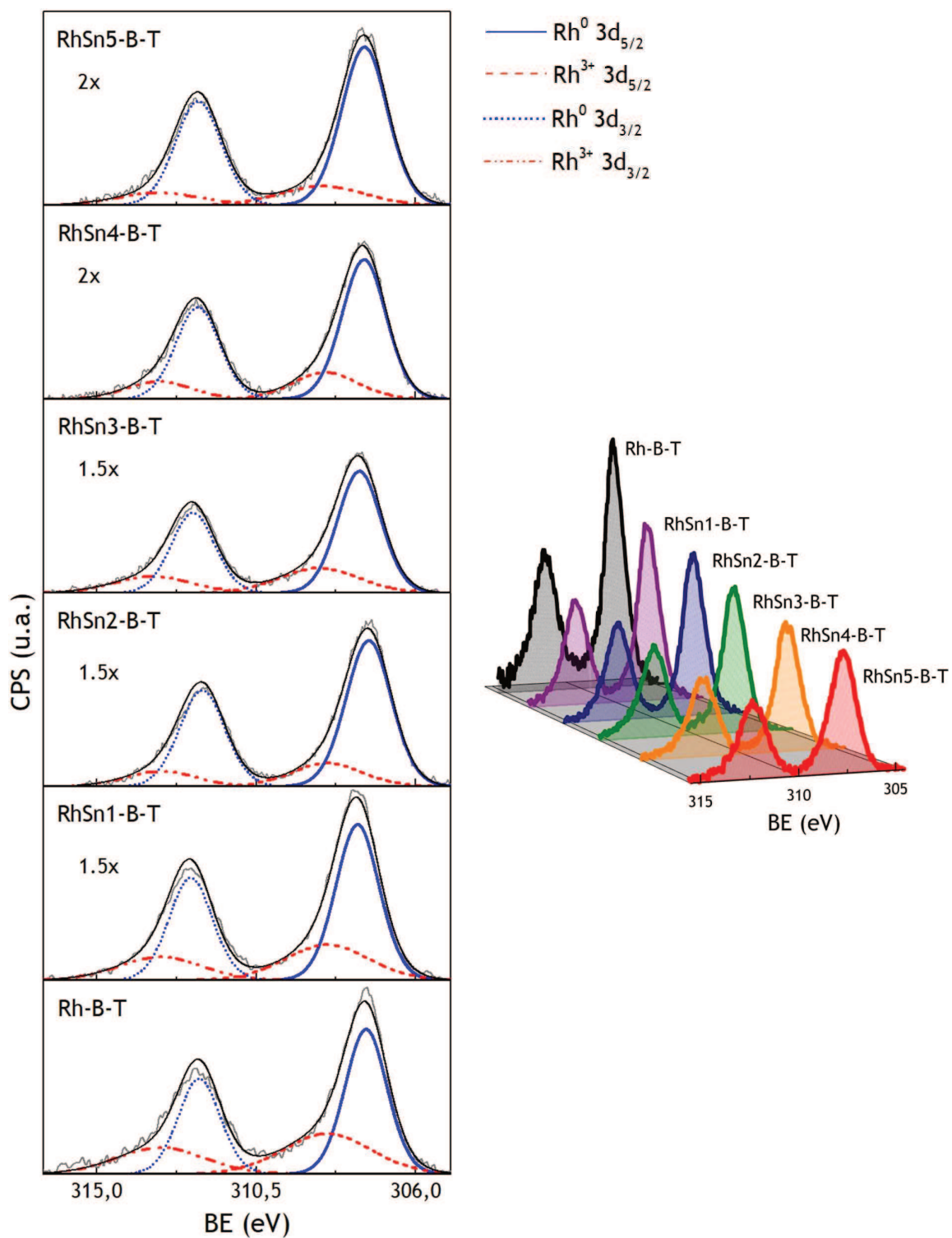


Figura 8.5: Espectros XPS de los catalizadores estudiados: Región Rh3d.

En contraste, la relación Rh^0/Rh_{total} aumenta ligeramente con el agregado de Sn, indicando una prevalencia de Rh^0 sobre el Rh electrodeficiente (Rh^{3+}) en la superficie del catalizador.

En estos sistemas catalíticos, la interacción metal-soporte ha sido ampliamente estudiada. Baranova *et al.* [33], reportaron que para el catalizador Rh/TiO₂ existen modificaciones de tipo electrónico y geométrico, pero que el efecto electrónico es posible solamente si existe una fuerte interacción de una capa delgada de fase activa sobre el soporte. Las interpretaciones más frecuentemente citadas en la literatura acerca del efecto SMSI son: (1) la transferencia de carga directa del soporte al metal; (2) la formación de una barrera de energía potencial para los electrones que forman el enlace entre un metal y un semiconductor (barrera Schottky); (3) la alteración del tamaño de los agregados metálicos (*clusters*), su estructura y morfología; (4) el cubrimiento de los agregados metálicos con óxidos provenientes del soporte; (5) la formación de un compuesto intermetálico o una aleación.

Anděra [34] investigó el sistema Rh/TiO₂ por XAES y XPS, y encontró que existe una pérdida de señal en la región del Rh 3d debida al cubrimiento de las partículas de Rh por especies de Ti³⁺, y adicionalmente que la forma asimétrica de los picos de Rh se va perdiendo a medida que se incorpora Sn al catalizador. También encontró que el Rh facilita la reducción del soporte. Los corrimientos en los anchos de banda deben de ser funciones del tamaño, morfología o el tipo de interacción entre los agregados (*clusters*) con el soporte. Otra posible causa de la perturbación electrónica del Rh podrían ser cambios geométricos ya que los átomos de Rh se habrían adaptado a la geometría del óxido reducido Ti₄O₇ [34]. A cubrimientos de Rh mayores de 0.03 monocapas, los efectos del estado final causados por el incremento de partículas 3D, influyen fuertemente en el corrimiento en la energía de enlace [35].

La **Figura 8.6** muestra los resultados XPS de los catalizadores en la región Sn 3d_{5/2}. La señal a 485±0,2 eV se atribuye a Sn metálico sobre la superficie, mientras que la señal a mayor BE (≈486,8 eV) se debe a especies de Sn^{δ+} [36].

Las relaciones superficiales de las especies de Sn referidas al soporte se presentan en la **Tabla 8.7**. Se evidencia la presencia de Sn⁰ debido a la menor interacción Sn-TiO₂, confirmando los resultados obtenidos anteriormente por TPR. La presencia de Sn⁰ soportado sobre TiO₂ fue publicada por diversos grupos de investigación [37,38]. Comparando estos resultados con los obtenidos para los catalizadores soportados en alúmina (ver inciso 4.4.5), la diferencia en el contenido de Sn⁰ superficial se puede atribuir a la influencia del soporte. La alúmina puede formar aluminatos de Sn impidiendo la reducción total a Sn⁰ [39-42].

Al igual que en los catalizadores soportados en alúmina, las especies oxidadas del Sn (Sn²⁺ y Sn⁴⁺) no pueden ser deconvolucionadas con precisión [43-45] (ver inciso 4.4.5). Con el aumento del contenido de promotor, la fracción de Sn⁰ disminuye indicando que pueden existir aglomeraciones de Sn sobre la superficie del catalizador menos reducibles, por lo tanto, incrementa la relación de especies superficiales Sn^{δ+}. De acuerdo con los datos de la **Tabla 8.7** se puede observar que la relación atómica superficial Sn/Ti es mayor en todos los casos que la correspondiente relación másica. La gran diferencia entre la relación atómica superficial con respecto a la relación másica Rh/Ti y Sn/Ti fue previamente encontrada por otros autores. Elmasides *et al.* [46] reportaron relaciones atómicas superficial Ru/Ti mayores a 1 en catalizadores Ru2%/TiO₂ y Rodina *et al.* [47] publicaron relaciones superficiales Sn/Al y Ru/Al de 10 a 4 veces mayores que las relaciones atómicas bulk, respectivamente.

Tabla 8.7: Relaciones másicas y XPS de las especies de Sn de los catalizadores Rh-Sn-B/TiO₂.

Catalizador	Sn/Ti (Bulk)	Sn _{Total} /Ti (XPS)	%Sn ⁰ (XPS)	%Sn ^{δ+} (XPS)	Sn/Rh
RhSn1-B-T	0.0030	0.216	39.8	60.3	2.860
RhSn2-B-T	0.0067	0.315	34.2	65.8	4.380
RhSn3-B-T	0.0119	0.369	34.1	65.9	5.721
RhSn4-B-T	0.0140	0.472	23.2	76.8	7.353
RhSn5-B-T	0.0166	0.643	22.1	77.9	11.363

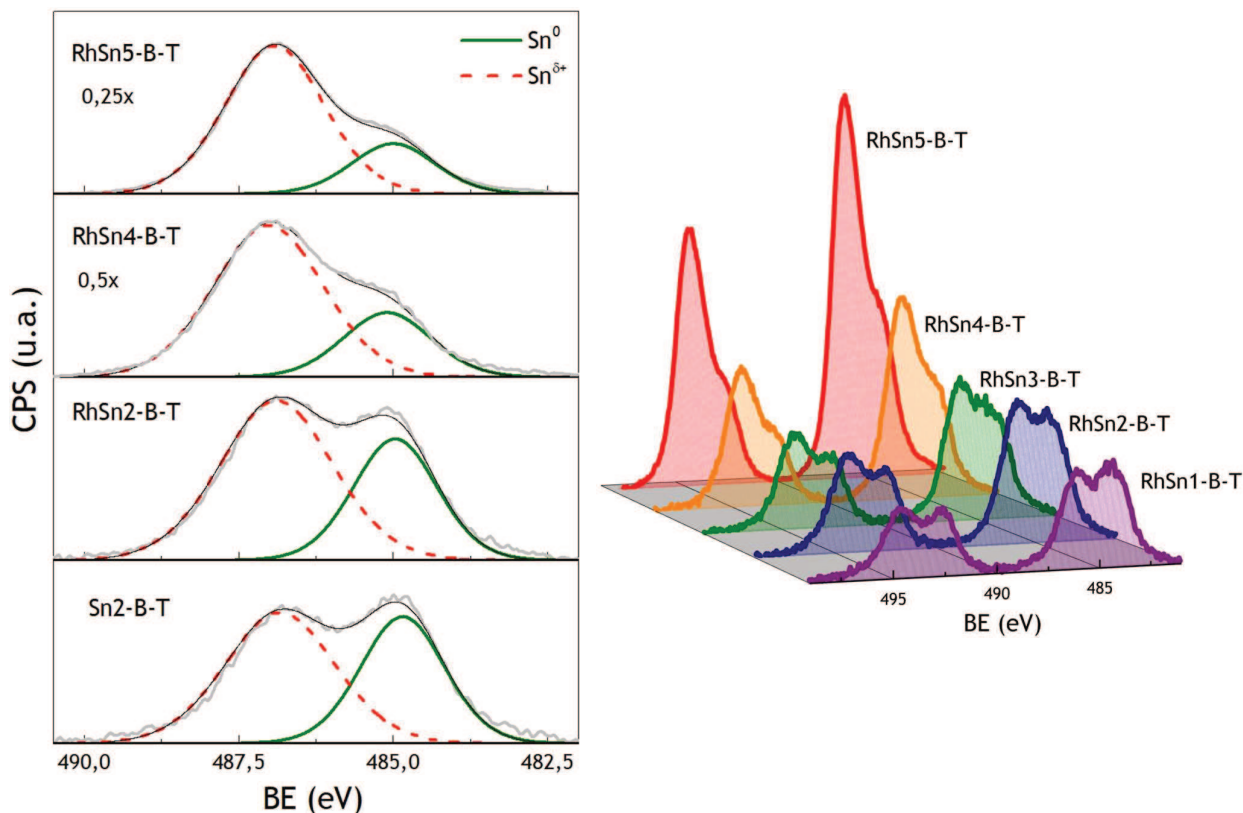


Figura 8.6: Espectros XPS de los catalizadores estudiados: Región Sn3d.

En síntesis, se puede decir que: a) hay un alto enriquecimiento superficial de Sn, b) la concentración de especies Sn^{δ+} aumenta con el contenido de Sn, c) la relación atómica Sn/Rh aumenta con el contenido de Sn, y d) la fracción de Sn⁰ disminuye con el contenido de Sn.

En la **Tabla 8.8** se muestran las relaciones superficiales entre el B y el Cl para estos catalizadores. El contenido de Cl superficial obtenido en el soporte calcinado previamente es muy bajo, sin embargo, al compararlo con los catalizadores soportados (**Figura 8.7**) se observa un incremento debido al método de preparación que usa precursores metálicos clorados, como se analizó en el capítulo 4.

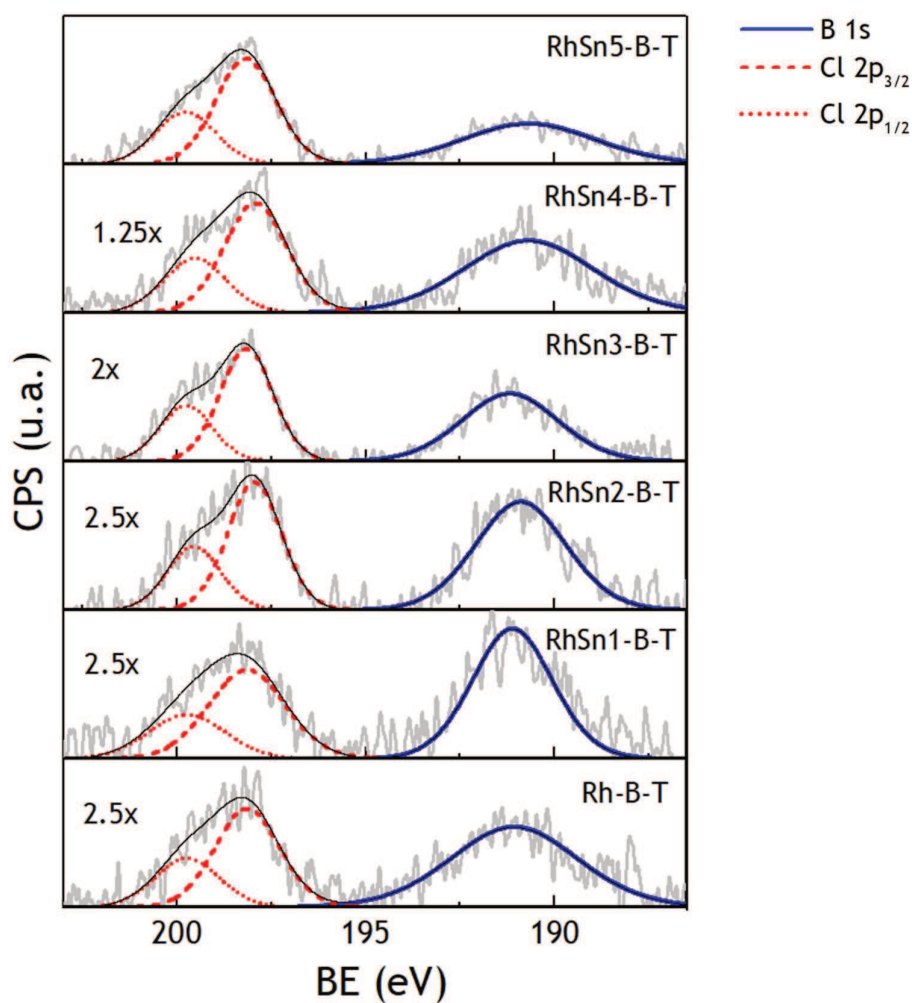


Figura 8.7: Espectros XPS de los catalizadores estudiados: Región B 1s y Cl 2p.

 Tabla 8.8: Relaciones másicas y XPS de las especies de B y Cl de los catalizadores Rh-Sn-B/TiO₂.

Catalizador	B/Ti (Bulk)	B/Ti (XPS)	Cl/Ti (XPS)	Cl/Rh (XPS)	Na/Ti (XPS)
TiO ₂	-	0.020	0.008	-	0.006
Rh-B-T	0.0063	0.139	0.028	0.628	0.055
RhSn1-B-T	0.0068	0.145	0.031	0.377	0.123
RhSn2-B-T	0,0061	0.153	0.036	0.475	0.121
RhSn3-B-T	0,0066	0.172	0.040	0.558	0.132
RhSn4-B-T	0,0054	0.178	0.052	0.940	0.155
RhSn5-B-T	0,0067	0.224	0.083	1.278	0.113

8.4.7. Desorción a Temperatura Programada de Piridina (TPD-Py)

En la **Figura 8.8** se presentan los resultados de TPD-Py para los catalizadores Rh-Sn-B/TiO₂. El catalizador monometálico de Rh-B/TiO₂ presenta un pico de desorción de piridina centrado alrededor de los 400 °C, indicando que posee una fuerza ácida media. A medida que se incorpora Sn al sistema catalítico, aparecen sitios de acidez débil aproximadamente a 200 °C, y aumenta la señal a 400 °C.

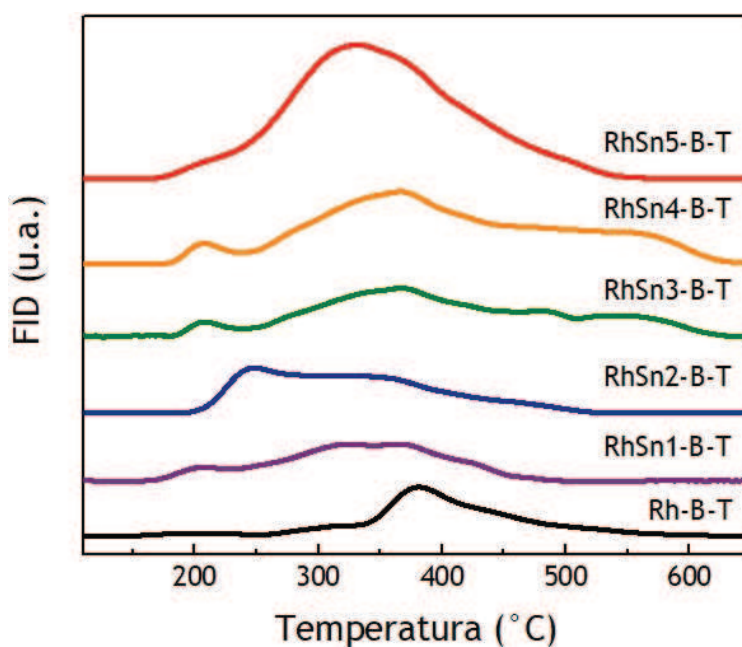


Figura 8.8: TPD de piridina de los catalizadores Rh-Sn/TiO₂.

Por comparación con los catalizadores Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃, se observa, como era esperable, que el soporte tiene un efecto importante sobre la acidez (ver inciso 4.4.6). La variación de estos sitios ácidos podría estar relacionada con el Cl remanente derivado del método de preparación como se mencionó anteriormente sobre las sales precursoras cloradas.

La **Figura 8.9** muestra la relación entre la acidez y el contenido de cloro obtenido por XPS. Como se discutió en el capítulo 4, el proceso de reducción con corriente de H₂ no eliminaría totalmente el Cl del soporte. Sin embargo, estos catalizadores no presentan una acidez fuerte, probablemente debido al carácter

anfotérico del TiO₂, que sería capaz de compensar más fácilmente los sitios ácidos en la superficie, a diferencia de la alúmina, que es un sólido mayoritariamente ácido. Tanabe [48] menciona que el dióxido de titanio comercial presenta una acidez mucho menor, en comparación con muestras preparadas en el laboratorio a partir del cloruro e hidróxido de amonio. Además, este soporte exhibe acidez mayormente Brønsted, a diferencia de la alúmina calcinada que posee una naturaleza de sitios tipo Lewis.

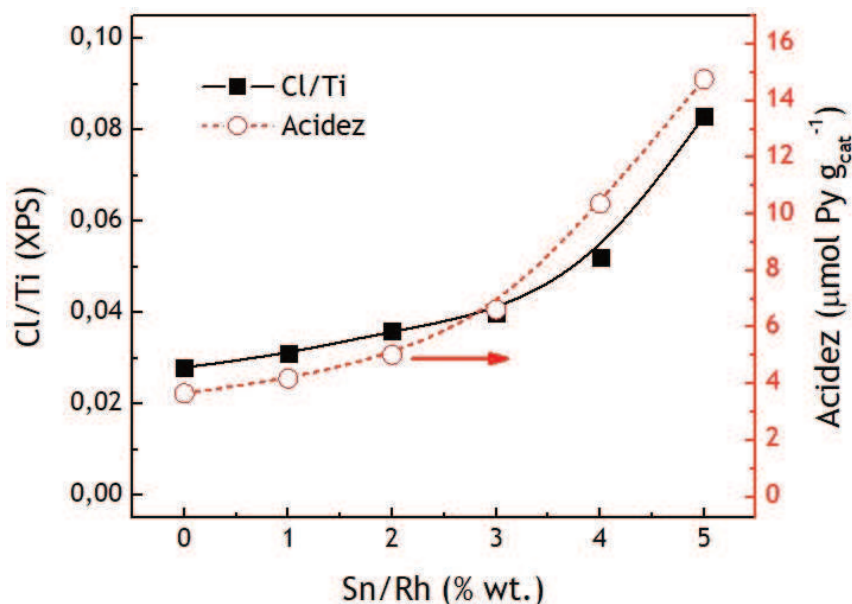


Figura 8.9: Relación de la acidez con el contenido de Cl.

8.4.8. Análisis del tamaño de partícula por TEM

A través de Microscopía Electrónica de Transmisión TEM, se determinó el tamaño de partícula para el catalizador monometálico Rh-B-T y el catalizador bimetalico RhSn4-B-T.

En la **Figura 8.10** se muestra el histograma de frecuencias para los tamaños de partícula encontrados para el catalizador Rh-B-T. La **Figura 8.11** muestra las imágenes TEM del catalizador monometálico Rh-B-T, donde se observan partículas con distintos tamaños. Cabe resaltar que en este catalizador se observan algunos

clusters metálicos de gran tamaño, de amplia distribución (2-20 nm), estando en mayor proporción las partículas entre 2 y 14 nm. En comparación con las imágenes obtenidas para Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃, se observa mayor resolución debido a que la titania, al ser un material semiconductor, ofrece una transparencia óptica [47] permitiendo la diferenciación del soporte y las partículas de los materiales incorporados.

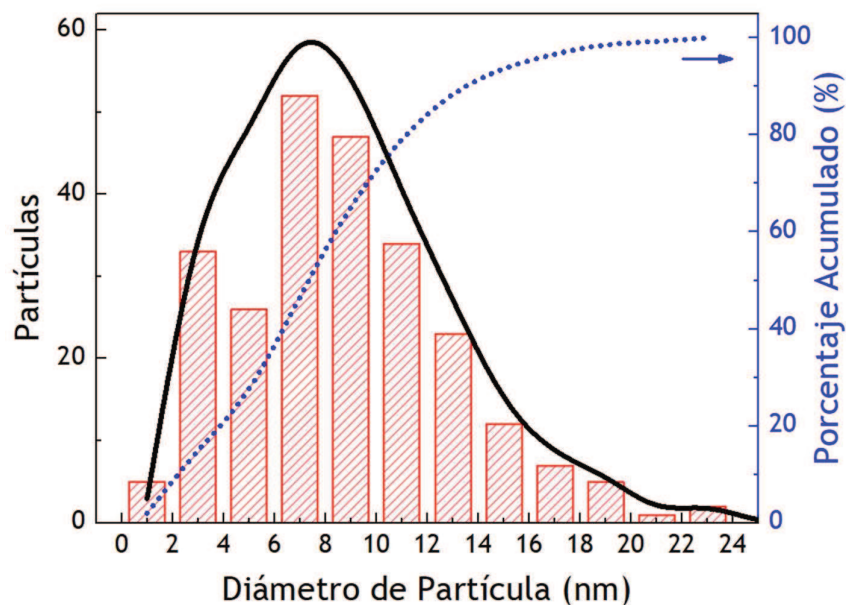


Figura 8.10: Histograma de frecuencias para el tamaño de partícula del catalizador Rh-B/TiO₂.

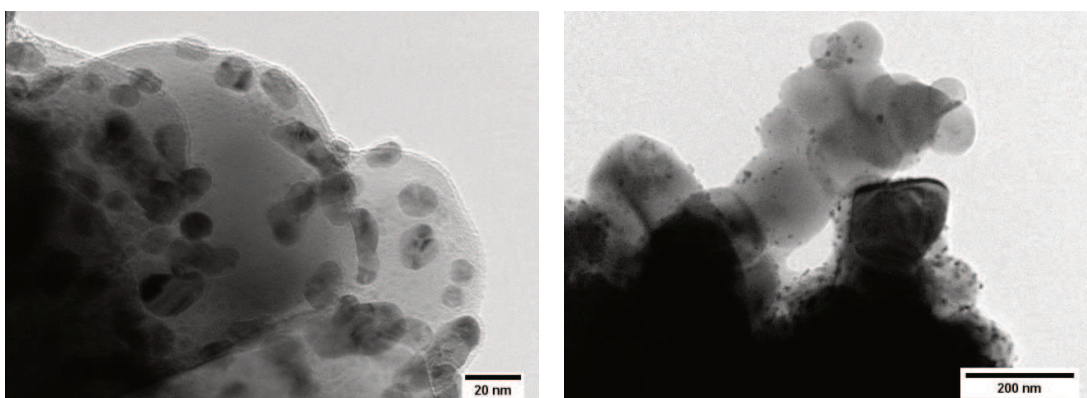


Figura 8.11: Imágenes TEM del catalizador Rh-B/TiO₂.

La **Figura 8.12** muestra el histograma de frecuencias para la distribución de tamaño de partícula en el catalizador RhSn₄-B-T y en la **Figura 8.13** se presentan las imágenes TEM para este catalizador. Se observa que la incorporación de Sn tiene un efecto dispersante de la fase activa, pues se disminuye el diámetro de partícula, llegándose a encontrar *clusters* menores a 4 nm en la superficie, preferencialmente, ya que evita la aglomeración de grandes partículas de Rh.

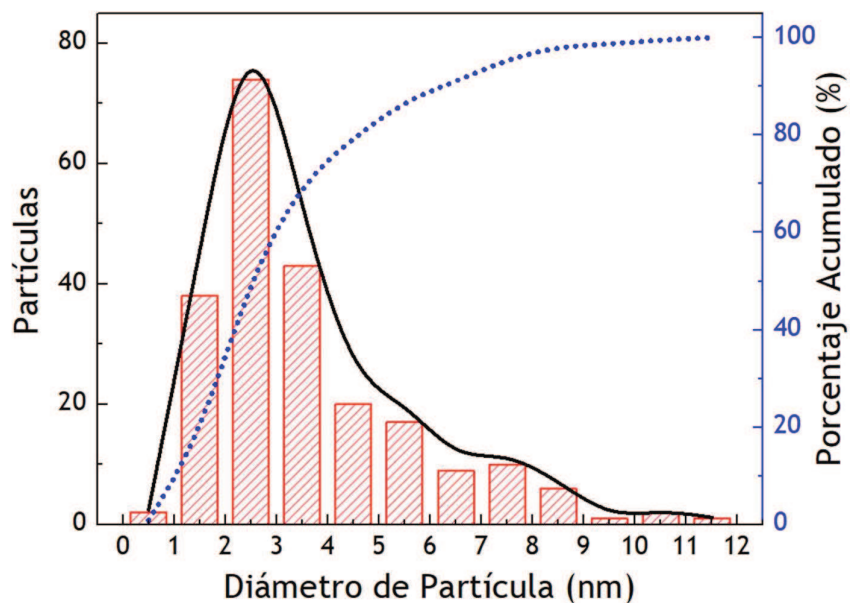


Figura 8.12: Histograma de frecuencias para el tamaño de partícula del catalizador RhSn₄-B/TiO₂.

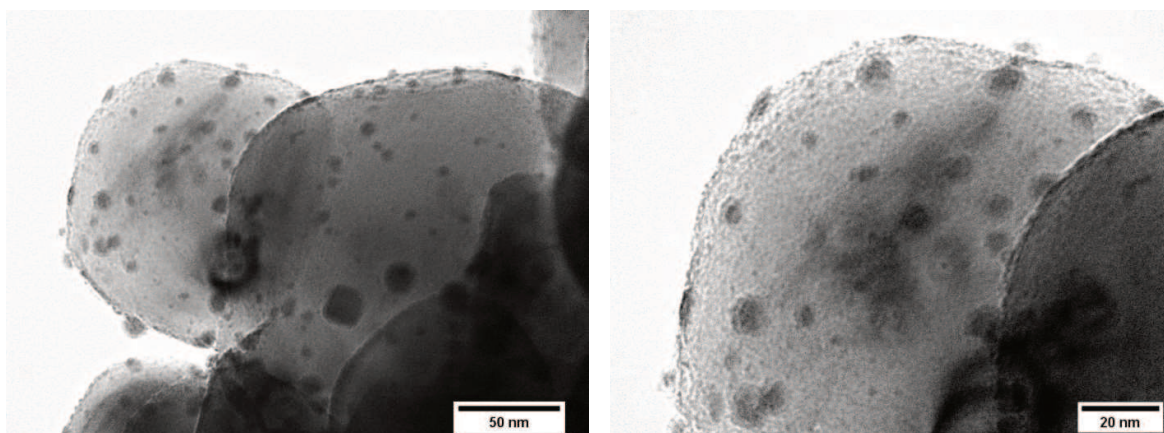


Figura 8.13: Imágenes TEM del catalizador RhSn₄-B/TiO₂.

El tamaño promedio de las partículas metálicas se calculó con la fórmula [50]:

$$d = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

El tamaño promedio de las partículas es 8.72 y 3.62 nm para el catalizador monometálico y bimetálico, respectivamente.

8.5. Conclusiones

Se prepararon catalizadores de Rh-Sn-B/TiO₂ (anatasa) por co-impregnación por vía húmeda, posteriormente se sometieron a reducción química y reducción con corriente de H₂, los cuales fueron evaluados por diversas técnicas de caracterización para obtener información sobre la variación de las propiedades fisicoquímicas y catalíticas con el contenido de Sn.

La acidez de los catalizadores depende del soporte utilizado. En TiO₂ no se evidenciaron señales pronunciadas por encima de los 500 °C de desorción de piridina, a diferencia de los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃, que exhiben una acidez mucho mayor.

Se observó que el Sn modifica la propiedad hidrogenante del Rh disminuyendo su actividad en DCH y su capacidad para adsorber CO, demostrando una alta interacción entre ambos metales. Por TPR se encontró que el Rh y el Sn están en interacción, dado que el Rh se reduce a mayor temperatura y aumenta el consumo de H₂ en su zona de reducción, mostrando una co-reducción de ambos metales. Los catalizadores soportados en TiO₂ no muestran consumos detectables de H₂ asociados a la reducción del soporte por efecto SMSI. La ocurrencia de este fenómeno no puede ser totalmente descartada.

A diferencia de los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃, se detectó mayor cantidad de especies Sn⁰ en la superficie de los catalizadores soportados en TiO₂, indicando que la interacción entre este metal y la Titania es mucho menor. De igual manera, la prevalencia de Rh⁰ detectado por XPS muestra el carácter mayormente reductor de la Titania a diferencia de la γ -Al₂O₃.

La interacción Rh-Sn ocasiona una disminución en el tamaño de partícula, al comparar el catalizador monometálico con uno bimetálico por TEM, tal como ocurrió en los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃ donde también se evidenció el efecto dispersante del promotor sobre la fase activa.

8.6. Bibliografía

- [1] Stakheev, A.Y., y Kustov, L. (1999). Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s. *Applied Catalysis A: General*, 188(1-2), 3-35.
- [2] Ijadpanah-Saravy, H., Safari, M., Khodadadi-Darban, A., y Rezaei, A. (2014). Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Cyanide in Wastewater. *Analytical Letters*, 47(10), 1772-82.
- [3] Swanson, H.E., Mc. Murdie, H.F., Morris, M.C., y Evans, E.H. (1969). Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns. Monograph 25—Section 7. U.S. Department of Commerce. National Bureau of Standards. Washington DC: EEUU, pp. 82-83.
- [4] Sun, X., Lin, J., Guan, H., Li, L., Sun, L., Wang Y., Miao, S., Su, Y., Wang, X. (2018). Complete oxidation of formaldehyde over TiO₂ supported subnanometer Rh catalyst at ambient temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 226(1), 575-84.
- [5] Vis, J.C., Van't Blik, H.F.J., Huizinga, T., Van Grondelle, J., y Prins, R. (1984). Reduction and oxidation of Rh/Al₂O₃ and Rh/TiO₂ catalysts as studied by temperature-programmed reduction and oxidation. *Journal of Molecular Catalysis*, 25(1-3), 367-78.
- [6] Xaba, B.M., y de Villiers, J.P.R. (2016). Sintering Behavior of TiO₂-Supported Model Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts under H₂ Reducing Conditions and Elevated Temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(35), 9397-9407.
- [7] Córdoba, G., Viniegra, M., Fierro, J.L.G., y Padilla, J. (1998). TPR, ESR, and XPS Study of Cu²⁺ Ions in Sol-Gel-Derived TiO₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 138(1), 1-6.
- [8] Ettireddy, P.R., Ettireddy, N., Mamedov, S., Boolchand, P., y Smirniotis, P.G. (2007). Surface characterization studies of TiO₂ supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with NH₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 76(1-2), 123-34.

- [9] Zhang, C., He, H., y Tanaka, K. (2006). Catalytic performance and mechanism of a Pt/TiO₂ catalyst for the oxidation of formaldehyde at room temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 65(1-2), 37-43.
- [10] Oropeza, F.E., Mei, B., Sinev, I., Becerikli, A.E., Muhler, M., y Strunk, J. (2013). Effect of Sn surface states on the photocatalytic activity of anatase TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141(1), 51-59.
- [11] Wang, X., y Xie, Y.C. (2001). Preparation and characterization of SnO₂-based composite metal oxides: active and thermally stable catalysts for CH₄ oxidation. *Catalysis Letters*, 75(1-2), 73-80.
- [12] Park, P.W., Kung, H.H., Kim, D.W., y Kung, M.C. (1999). Characterization of SnO₂/Al₂O₃ Lean NO_x Catalysts. *Journal of Catalysis*, 184(2), 440-54.
- [13] Sasikala, R., y Kulshreshtha, S.K. (2004). Temperature programmed reduction studies of spillover effect in Pd impregnated metal oxide catalysts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 78(3), 723-29.
- [14] Sánchez, M.A., Mazzieri, V.A., Pronier, S., Vicerich, M.A., Especel, C., Epron, F., y Pieck, C.L. (2019). Ru-Sn-B/TiO₂ catalysts for methyl oleate selective hydrogenation. Influence of the preparation method and the chlorine content. *Journal of Chemical Technology and Biotenchnology*, 94(3), 982-91.
- [15] Anderson, J.B.F., Burch, R., y Cairns, J.A. (1986). The reversibility of strong metal-support interactions. A comparison of Pt/TiO₂ and Rh/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis*, 25(1), 173-80.
- [16] Munuera, G., González-Elipe, A.R., Muñoz, A., Fernández, A., Soria, J., Conesa, J., y Sanz, J. (1989). Mechanism of hydrogen gas-sensing at low temperatures using Rh/TiO₂ systems. *Sensors and Actuators*, 18 (3-4), 337-48.
- [17] Vishwanathan, V., y Narayanan, S. (1993). Evidence for strong metal-support interaction (SMSI) in Rh/TiO₂ system. *Catalysis Letters*, 21(1), 183-89.
- [18] Anderson, J.B.F., Burch, R., y Cairns, J.A. (1987). The influence of metal-support interactions on the reaction of methylcyclopentane over supported Pt catalysts. *Journal of Catalysis*, 107(2), 351-63.
- [19] Hayek, K., Kramer, R., y Paál, Z. (1997). Metal-support boundary sites in catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 162(1-2), 1-15.

- [20] Pesty, F., Steinrück, H.P., y Madey, T.E. (1995). Thermal stability of Pt films on TiO₂(110): evidence for encapsulation. *Surface Science*, 339(1-2), 83-95.
- [21] Liu, Z.M., y Vannice, M.A. (1996). Characterization and chemical behavior of submonolayer coverages of titania on a Pt foil. *Surface Science*, 350(1-3), 45-59.
- [22] Poondi, D., y Vannice, M.A. (1997). The influence of MSI (metal-support interactions) on phenylacetaldehyde hydrogenation over Pt catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 124(1), 79-89.
- [23] Maire, G., Plouidy, G., Prudhomme, J., y Gault, F. (1965). The mechanisms of hydrogenolysis and isomerization of hydrocarbons on metals I. Hydrogenolysis of cyclic hydrocarbons. *Journal of Catalysis*, 4(5), 556-69.
- [24] Tauster, S.J., Fung, S.C., y Garten, R.L. (1978). Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂. *Journal of the American Chemical Society*, 100(1), 170-75.
- [25] Vicerich, M.A., Benitez, V.M., Especel, C., Epron, F., y Pieck, C.L. (2013). Influence of iridium content on the behavior of Pt-Ir/Al₂O₃ and Pt-Ir/TiO₂ catalysts for selective ring opening of naphthenes. *Applied Catalysis A: General*, 453(1), 167-74.
- [26] Tauster, S.J., y Fung, S.C. (1978). Strong Metal-Support Interactions: Occurrence among the Binary Oxides of Groups IIA-VB. *Journal of Catalysis*, 55(1), 29-35.
- [27] Cuauhtémoc, I., Del Angel, G., Torres, G., y Bertin, V. (2008). Catalytic wet air oxidation of gasoline oxygenates using Rh/γ-Al₂O₃ and Rh/γ-Al₂O₃-CeO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 133-135, 588-93.
- [28] Larichev, Y.V., Netskina, O.V., Komova, O.V., y Simagina, V.I. (2010). Comparative XPS study of Rh/Al₂O₃ and Rh/TiO₂ as catalysts for NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13), 6501-07.
- [29] Abe, Y., Kato, K., Kawamura, M., y Sasaki, K. (2001). Rhodium and Rhodium Oxide Thin Films Characterized by XPS. *Surface Science Spectra*, 8, 117-25.
- [30] Ojeda, M., Granados, M.L., Rojas S., Terreros, P., García-García, F.J., y Fierro, J.L.G. (2004). Manganese-promoted Rh/Al₂O₃ for C₂-oxygenates synthesis from syngas: Effect of manganese loading. *Applied Catalysis A: General*, 261(1), 47-55.

- [31] Elmasides, C., Kondarides, D.I., Grünert, W, y Verykios X.E. (1999). XPS and FTIR Study of Ru/Al₂O₃ and Ru/TiO₂ Catalysts: Reduction Characteristics and Interaction with a Methane-Oxygen Mixture. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(25), 5227-39.
- [32] Gu, Q., Long, J., Fan, L., Chen, L., Zhao, L., Lin, H., & Wang, X. (2013). Single-site Sn-grafted Ru/TiO₂ photocatalysts for biomass reforming: Synergistic effect of dual co-catalysts and molecular mechanism. *Journal of Catalysis*, 303(1), 141-55.
- [33] Baranova, E.A., Fóti, G., y Comninellis, C. (2004). Promotion of Rh catalyst interfaced with TiO₂. *Electrochemistry Communications*, 6(1), 170-75.
- [34] Anděra, V. (1991). Investigation of the Rh/TiO₂ system by XPS and XAES. *Applied Surface Science*, 51(1), 1-8.
- [35] Berkó, A., Ulrych, I., y Prince, K.C. (1998). Encapsulation of Rh Nanoparticles Supported on TiO₂ (110)-(1×1) Surface: XPS and STM Studies. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(18), 3379-86.
- [36] Jie, L., y Chao, X. (1990). XPS examination of tin oxide on float glass. Surface. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 119(1), 37-40.
- [37] Yang, Y., Li, H., Zhao, H., Qu, R., Zhang, S., ... , y X. Gao, (2019). Structure and crystal phase transition effect of Sn doping on anatase TiO₂ for dichloromethane decomposition. *Journal of Hazardous Materials*, 371, 156-64.
- [38] Beniwal, S., Chai, W., Metavarayuth, K., Maddumapatabandi T.D., Shakya, D.M., Henkelman, G., y Chen, D.A. (2021). Oxidation of Sn at the Cluster-Support Interface: Sn and Pt-Sn Clusters on TiO₂(110). *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(32), 17671-83.
- [39] Sordelli, L., Psaro, R., Vlais, G., Cepparo, A., Recchia, S., Dossi, C., Fusi, A., y Zanoni, R. (1999). EXAFS Studies of Supported Rh-Sn Catalysts for Citral Hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 182(1), 186-98.
- [40] Wang, X., y Xie, Y.C. (2001). Preparation and characterization of SnO₂-based composite metal oxides: active and thermally stable catalysts for CH₄ oxidation. *Catalysis Letters*, 75(1-2), 73-80.
- [41] Park, P.W., Kung, H.H., Kim, D.W., y Kung, M.C. (1999). Characterization of SnO₂/Al₂O₃ Lean NO_x Catalysts. *Journal of Catalysis*, 184(2), 440-54.

- [42] Sasikala, R., y Kulshreshtha, S.K. (2004). Temperature programmed reduction studies of spillover effect in Pd impregnated metal oxide catalysts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 78(3), 723-29.
- [43] Serrano-Ruiz, J.C., Huber, G.W., Sanchez-Castillo, M.A., Dumesic, J.A., Rodriguez-Reinoso F., y Sepulveda-Escribano, A. (2006). Effect of Sn addition to Pt/CeO₂-Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ catalysts: An XPS, ¹¹⁹Sn Mössbauer and microcalorimetry study. *Journal of Catalysis*, 241(2), 378-88.
- [44] Coloma, F., Sepúlveda-Escribano, A., Fierro, J.L.G., y Rodríguez-Reinoso, F. (1996). Crotonaldehyde hydrogenation over bimetallic Pt-Sn catalysts supported on pregraphitized carbon black. Effect of the preparation method. *Applied Catalysis A: General*, 148(1), 63-80.
- [45] Coloma, F., Sepúlveda-Escribano, A., Fierro, J.L.G., y Rodríguez-Reinoso, F. (1996). Crotonaldehyde hydrogenation over bimetallic Pt-Sn catalysts supported on pregraphitized carbon black. Effect of the Sn/Pt atomic ratio. *Applied Catalysis A: General*, 136(2), 231-48.
- [46] Elmasides, C., Kondarides, D.I., Grünert, W, y Verykios X.E. (1999). XPS and FTIR Study of Ru/Al₂O₃ and Ru/TiO₂ Catalysts: Reduction Characteristics and Interaction with a Methane-Oxygen Mixture. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(25), 5227-39.
- [47] Rodina, V.O., Ermakov, D.Y., Saraev, A.A., Reshetnikov, S.I., y Yakovlev, V.A. (2017). Influence of reaction conditions and kinetic analysis of the selective hydrogenation of oleic acid toward fatty alcohols on Ru-Sn-B/Al₂O₃ in the flow reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209(1), 611-20.
- [48] Tanabe, K. (1970). Solid Acids and Bases: their catalytic properties. Academic Press, Nueva York: EEUU, 55-56.
- [49] Wang, Y., y Herron, N. (1991). Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(2), 525-32.
- [50] Nassreddine, S., Massin, L., Aouine, M., Geantet, C., y Piccolo, L. (2011). Thiotolerant Ir/SiO₂-Al₂O₃ bifunctional catalysts: Effect of metal-acid site balance on tetralin hydroconversion. *Journal of Catalysis*, 278(2), 253-65.



HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ÁCIDOS Y ÉSTERES PARA OBTENER ALCOHOLES
GRASOS INSATURADOS CON CATALIZADORES DE METAL NOBLE SOPORTADO

CAPÍTULO IX

CATALIZADORES

Rh-Sn-B/TiO₂

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE

Sn

HIDROGENACIÓN



9. RhSn-B/TiO₂: contenido de Sn.

Hidrogenación selectiva de Ácido Oleico

En la literatura, hay algunas controversias acerca de la influencia del soporte TiO₂ en la hidrogenación de ácidos y ésteres grasos. En el caso de la hidrogenación del ácido oleico a alcohol oleico, se ha reportado que el uso de TiO₂ como soporte demuestra un mejor desempeño que la alúmina. Mendes *et al.* [1] afirman que el sistema Ru-Sn/TiO₂ es mejor que el sistema Ru-Sn/Al₂O₃ para la formación de alcoholes grasos insaturados, debido a la interacción del oxígeno del enlace C=O con cationes expuestos Ti³⁺ del soporte o vacancias de oxígeno que son creadas en presencia de H₂ por el efecto *spillover* durante el proceso de reducción [2]. Munuera *et al.* [3] concluyeron que hay una transferencia de hidrógeno desde las especies Rh al soporte en el catalizador Rh/TiO₂ dando origen a especies Ti³⁺. Por otra parte, Cheah *et al.* [4] encontraron que los catalizadores soportados en Al₂O₃ son mejores, y le atribuyen este buen desempeño al balance adecuado entre la adsorción de los enlaces C=O y C=C sobre la superficie del catalizador. De manera similar, Sánchez *et al.* [5] obtuvieron un mejor desempeño usando catalizadores soportados en Al₂O₃ que con catalizadores soportados en SiO₂ o TiO₂.

Probablemente, las diferencias reportadas pueden estar relacionadas con el método de activación implementado (tiempo y temperatura de reducción), al reducir el catalizador por más tiempo y a mayor temperatura, aumenta el efecto SMSI (*Strong Metal-Support Interaction*) debido a la migración de partículas del soporte sobre el metal soportado, disminuyendo el número de sitios metálicos activos [6-12].

9.1. Hidrogenación selectiva de ácido oleico

9.1.1. Conversión de ácido oleico

La hidrogenación de ácido oleico se llevó a cabo en un reactor discontinuo tipo Parr usando las siguientes condiciones de reacción: temperatura: 290°C, presión: 20 atm, velocidad de agitación: 850 rpm, masa de ácido oleico: 3,50 g, masa de estándar interno (n-hexadecano, C16): 0,25 g, masa de solvente (n-dodecano, C12): 45,00 g, masa de catalizador: 1,00 g. La **Figura 9.1** muestra los valores de conversión del ácido oleico en función del tiempo de reacción para la serie de catalizadores estudiados. Se puede observar que la conversión aumenta con el tiempo de reacción y disminuye con la incorporación de Sn al catalizador de Rh/TiO₂. Para todos los catalizadores la máxima conversión es alcanzada después de los 210 minutos de reacción. Es importante destacar que la disminución de la conversión de ácido oleico es menos afectada por la adición de Sn que la DCH. Esto indica que, aunque el Sn no es activo para la DCH ya que bloquea o modifica las propiedades electrónicas del metal activo (Rh), la interacción Rh-Sn promueve la hidrogenación de ácido oleico [13-16].

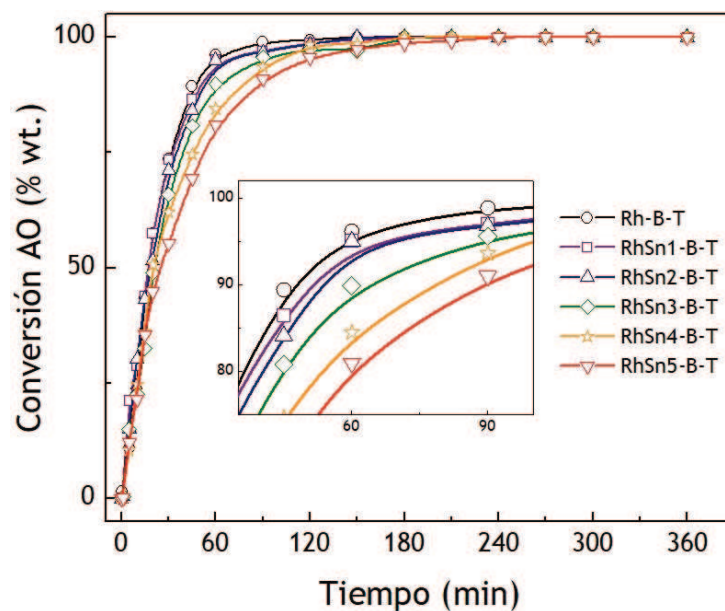


Figura 9.1: Conversión de ácido oleico en función del tiempo de reacción y el contenido de Sn para catalizadores Rh-Sn-B/TiO₂.

9.1.2. Rendimiento a los productos de reacción

Inicialmente, se hidrogena el doble enlace C=C sin alterar el enlace C=O, produciendo el ácido graso saturado (ácido esteárico). Mendes *et al.* [1], reportaron que la hidrogenación del grupo C=O durante el periodo inicial, es inhibido por la reacción de isomerización *cis-trans* en el ácido oleico, indicando que existe una preferencia marcada del catalizador por reaccionar con el doble enlace C=C. La **Figura 9.2** muestra la evolución con el tiempo de la selectividad (izquierda) y el rendimiento (derecha) a ácido esteárico en función del contenido de Sn. Se observa que el rendimiento presenta un máximo con el tiempo de reacción (compuesto intermediario) y que, con el agregado de Sn disminuye la selectividad hacia este producto.

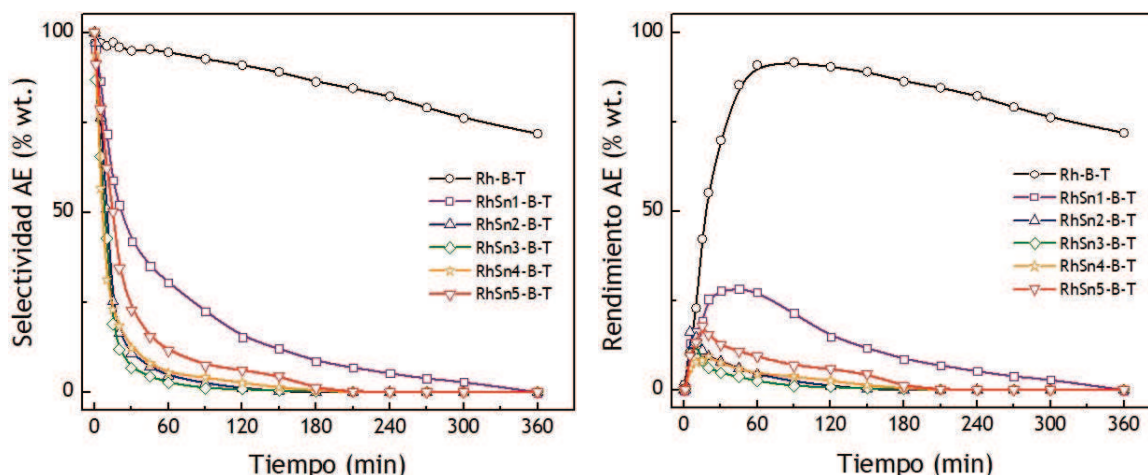


Figura 9.2: Selectividad (izq.) y rendimiento (der.) al ácido esteárico en función del tiempo de reacción y el contenido de Sn para catalizadores Rh-Sn-B/TiO₂.

Con el catalizador monometálico de Rh-B-T se obtiene una elevada producción de ácido esteárico debido a que la hidrogenación del doble enlace C=C es catalizada por Rh. Esto está de acuerdo con lo reportado anteriormente, que los metales nobles por sí solos no son selectivos para la hidrogenación del grupo C=O [17]. En el caso de los catalizadores bimetalicos, el rendimiento a este producto disminuye con el agregado de Sn.

La **Figura 9.3** presenta la selectividad (izquierda) y el rendimiento (derecha) a alcohol oleico en función del tiempo de reacción y del porcentaje de Sn. El alcohol oleico presenta un incremento gradual en el punto de máxima selectividad y rendimiento con el aumento del contenido de Sn. Esto indica que el promotor influye positivamente sobre la reacción catalítica a través de su interacción con la fase activa. Se observa además que con los catalizadores RhSn4-B-T y RhSn5-B-T se alcanza un rendimiento superior a 82%, mientras que con el catalizador monometálico se obtiene un 1,27%.

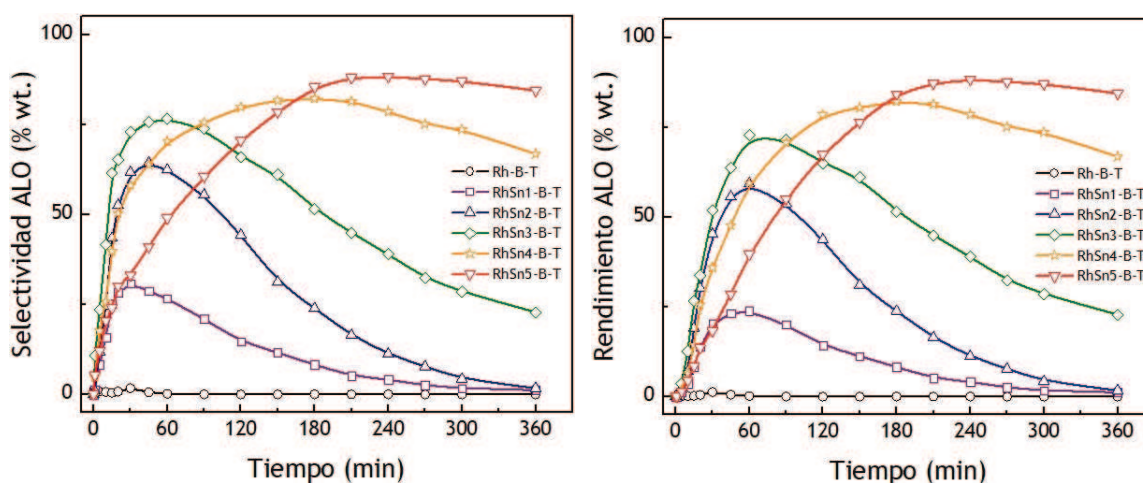


Figura 9.3: Selectividad (izq.) y rendimiento (der.) a alcohol oleico en función del tiempo de reacción y el contenido de Sn para catalizadores Rh-Sn-B/TiO₂.

Los valores de la máxima selectividad y rendimiento al alcohol oleico, se presentan en la **Tabla 9.1**.

Tabla 9.1: Selectividad y rendimiento de alcohol oleico en el punto máximo.

Catalizador	t _{max} (min)	S _{ALO} (%)	t _{max} (min)	η _{ALO} (%)
Rh-B-T	30	1.73	30	1.27
RhSn1-B-T	30	30.84	60	25.25
RhSn2-B-T	45	64.36	60	59.30
RhSn3-B-T	60	76.60	90	70.65
RhSn4-B-T	180	82.20	180	82.20
RhSn5-B-T	240	88.29	240	88.29

Marinelli y Ponec aseguran que, en catalizadores promovidos, el grupo carbonilo se activa por acción del promotor (en este caso Sn⁰ o Sn^{δ+}). Se ha evidenciado que la presencia de Sn⁰ en interacción con la fase activa favorece la hidrogenación selectiva del grupo C=O, ya que se convertiría parcialmente en especies Sn^{δ+} por medio de un efecto inductivo [18,19]. No obstante, los átomos individuales de Sn⁰, aislados o aglomerados, no serían capaces de promover la hidrogenación del grupo carbonilo [1,20-23]. De acuerdo con lo anterior, las partículas de Sn⁰ en los catalizadores RhSn-B/TiO₂ que están en interacción con partículas de Rh, favorecen la reacción de hidrogenación selectiva. En trabajos previos se ha propuesto que los sitios activos para la hidrogenación selectiva de ácido oleico a alcoholes grasos podrían ser las especies Ru₀-(Sn^{δ+}) y Ru_xSn_y [13-15], como fue explicado en el capítulo 5 (ver inciso 5.2.2).

La **Figura 9.4** muestra los valores de selectividad (izquierda) y rendimiento al alcohol estearílico (alcohol saturado) en función de tiempo de reacción de los distintos catalizadores estudiados.

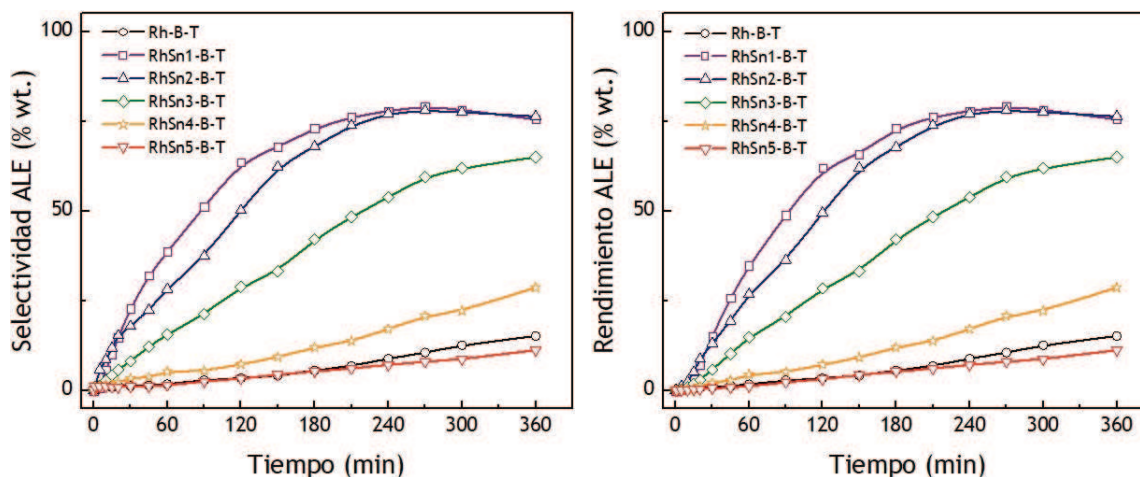


Figura 9.4: Selectividad (izq.) y Rendimiento (der.) al alcohol estearílico en función del tiempo de reacción y el contenido de Sn para catalizadores Rh-Sn-B/TiO₂.

Con el catalizador monometálico Rh-B-T se producen muy bajas cantidades de alcohol estearílico debido a la baja actividad hacia la hidrogenación del grupo C=O. Con el catalizador bimetálico RhSn1-B-T la tendencia cambia drásticamente, ya que se incrementa la selectividad a la hidrogenación del grupo C=O,

ocasionando un elevado rendimiento al alcohol saturado (79% a los 270 minutos de reacción). Con el resto de los catalizadores de la serie se observa una disminución en el rendimiento a este producto, demostrando que el mecanismo sigue una ruta de competencia entre la hidrogenación de los enlaces C=O y C=C que se modifica con el agregado de Sn.

La **Figura 9.5** presenta la suma de la selectividad (izquierda) y el rendimiento (derecha) total a los alcoholes grasos (alcohol oleico + alcohol estearílico). En resumen, el rendimiento a alcoholes aumenta con el agregado de Sn, llegando a valores superiores al 90% con los catalizadores con una carga de Sn superior al 1% de Sn, alcanzados a diferentes tiempos.

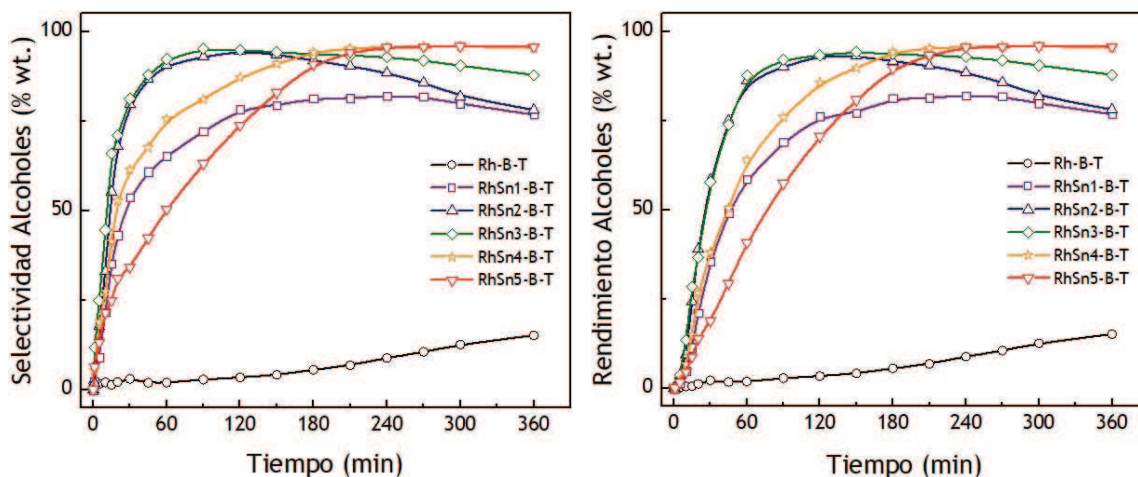


Figura 9.5: Selectividad (izq.) y Rendimiento (der.) a alcoholes grasos en función del tiempo de reacción y el contenido de Sn para catalizadores Rh-Sn-B/TiO₂.

La **Figura 9.6** muestra la selectividad (izquierda) y el rendimiento a octadecano. Se puede observar que la incorporación de Sn inhibe la reacción de formación de este producto. En general, el rendimiento al alcano no supera el 22% en todos los catalizadores. Al incorporar cargas de Sn de 1 y 2% al catalizador monometálico de Rh-B-T, se observa un incremento en el rendimiento, sin embargo, éste disminuye con cargas superiores de Sn. La baja cantidad de octadecano producido por el catalizador monometálico Rh-B-T podría deberse a su baja actividad en la hidrogenación del grupo C=O (ver **Figura 9.4**).

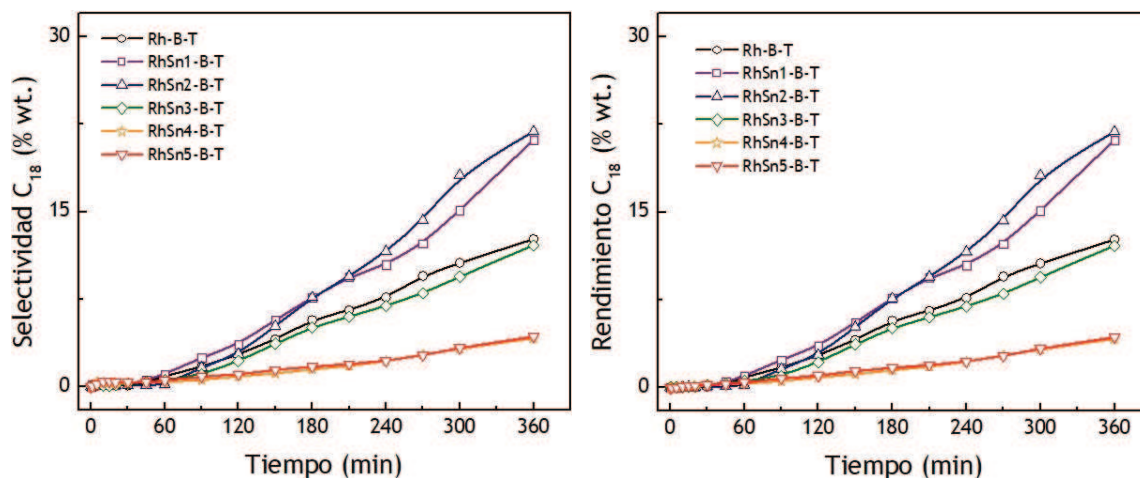


Figura 9.6: Selectividad (izq.) y rendimiento (der.) a octadecano en función del tiempo de reacción y el contenido de Sn para catalizadores Rh-Sn-B/TiO₂.

La Figura 9.7 muestra la evolución con el tiempo de la selectividad (izquierda) y rendimiento (derecha) al éster pesado (OO). En general, la formación de este intermediario de reacción se ve favorecida por la incorporación de Sn en los catalizadores. El mayor rendimiento al éster pesado se alcanza con el catalizador RhSn5-B-T (30%). La reacción de transesterificación entre un ácido graso (ácido oleico o ácido estearílico) y un alcohol (alcohol oleico o alcohol estearílico) conduce a la formación de un éster de cera o un éster pesado es catalizada también por sitios Sn^{δ+} [13].

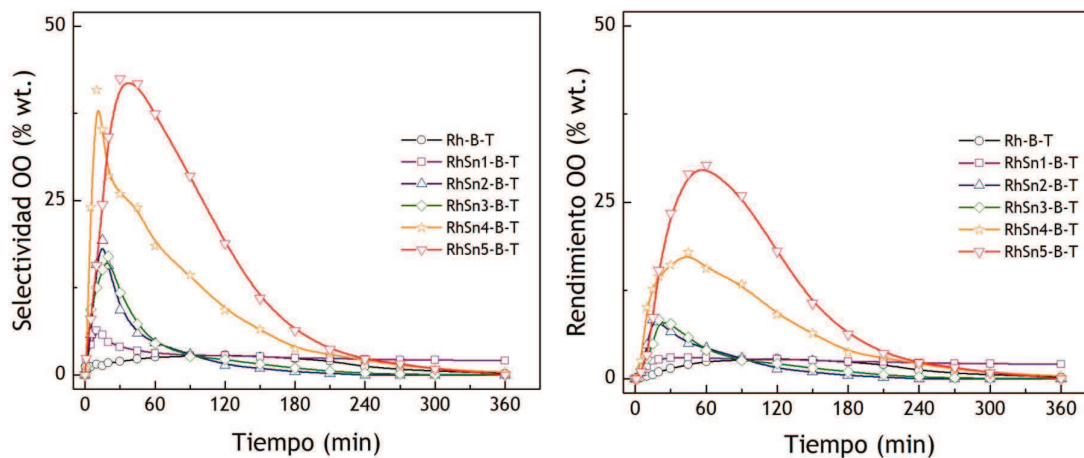


Figura 9.7: Selectividad (izq.) y Rendimiento (der.) a éster pesado en función del tiempo de reacción y el contenido de Sn.

9.2. Efecto del soporte

Con el objetivo de evaluar comparativamente el efecto del soporte en la reacción de hidrogenación selectiva de ácido oleico, se analiza la información obtenida con los catalizadores RhSn₄-B/ γ -Al₂O₃ (RhSn₄-B-A) y RhSn₄-B/TiO₂ (RhSn₄-B-T), bajo las condiciones de operación encontradas en el capítulo 6 (20 atm, 290 °C).

9.2.1. Conversión de ácido oleico y rendimiento a los productos de reacción

La **Figura 9.8** muestra la conversión del ácido oleico en función del soporte. El catalizador soportado en γ -Al₂O₃ resulta ser ligeramente más activo que el soportado en Titania.

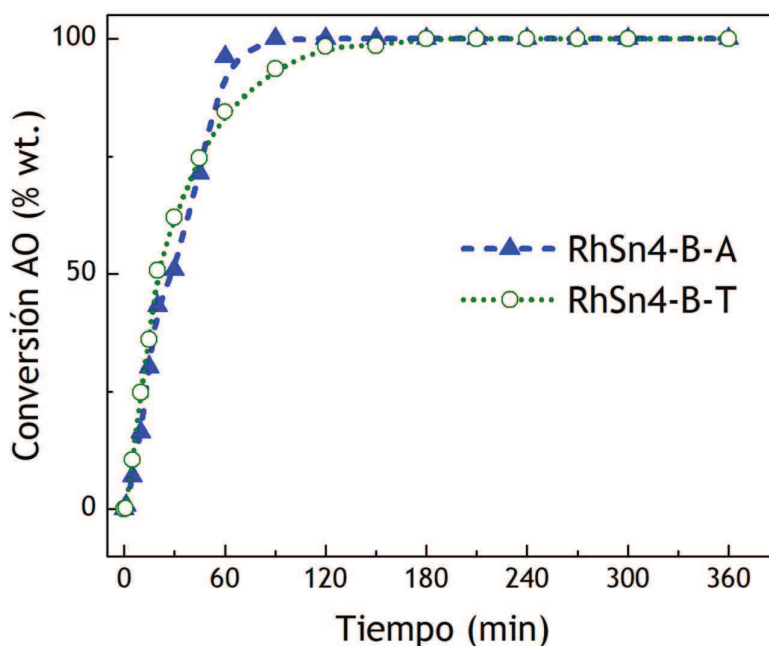


Figura 9.8: Conversión de ácido oleico con RhSn₄-B/ γ -Al₂O₃ y RhSn₄-B/TiO₂.

Las **Figuras 9.9** y **9.10** muestran el rendimiento a los diferentes productos de reacción con los catalizadores RhSn₄-B/ γ -Al₂O₃ (RhSn₄-B-A) y RhSn₄-B/TiO₂ (RhSn₄-B-T).

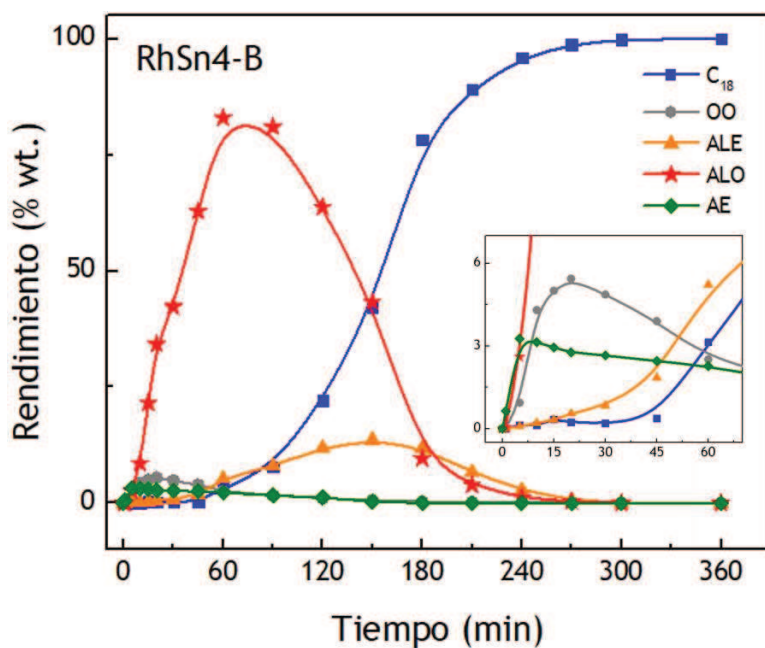


Figura 9.9: Rendimiento a los productos de hidrogenación de ácido oleico con RhSn4-B/ γ -Al₂O₃.

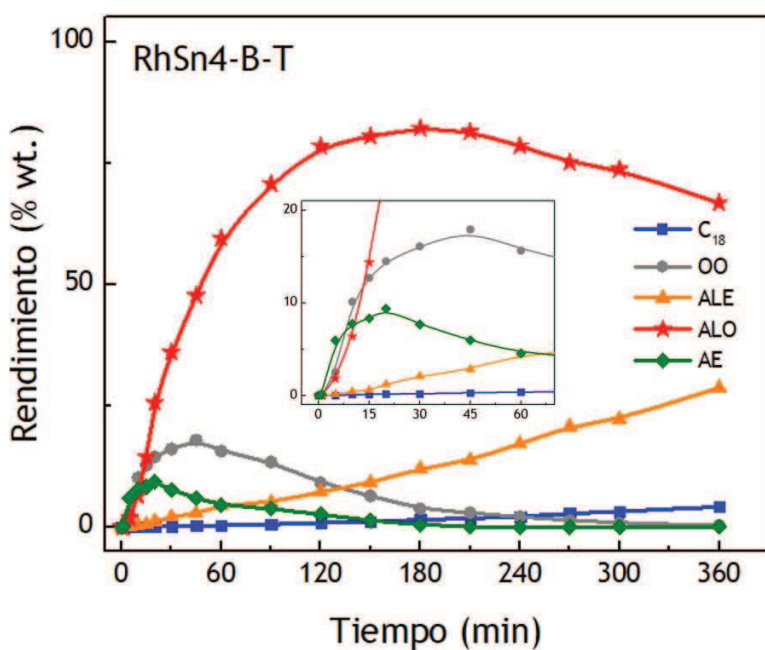


Figura 9.10: Rendimiento a los productos de hidrogenación de ácido oleico con RhSn4-B/TiO₂.

Se observa que el soporte juega un rol importante en los catalizadores bimetalicos, debido a que existen diferencias marcadas en la distribución de los productos. La adición de Sn promueve la hidrogenación selectiva del enlace C=O. Con el catalizador soportado en γ -Al₂O₃ el alcohol oleico se transforma más

rápidamente, lo que deriva en un elevado rendimiento a C₁₈. Sin embargo, con Titania el alcohol oleico se transforma más lentamente hacia alcohol estarílico, produciendo pocas cantidades de C₁₈.

La **Tabla 9.3** muestra comparativamente el rendimiento máximo obtenido a los diferentes productos de reacción con los catalizadores estudiados.

Tabla 9.3: Rendimiento máximo a los productos de reacción con RhSn4-B/ γ -Al₂O₃ y RhSn4-B/TiO₂.

Compuesto	RhSn4-B/ γ -Al ₂ O ₃		RhSn4-B/TiO ₂	
	t _{max} (min)	η (%wt.)	t _{max} (min)	η (%wt.)
ALO	60	83.01	180	82.20
ALE	150	13.63	360	28.71
C ₁₈	360	100.00	360	4.17
AE	5	3.26	20	9.37
OO	20	5.44	45	17.92

9.3. Conclusiones

Se observó que el Sn modifica la propiedad hidrogenante del Rh disminuyendo su actividad (DCH). La acidez de los catalizadores depende fuertemente del soporte utilizado.

Los catalizadores soportados en alúmina exhiben una mayor actividad que los soportados en TiO₂ alcanzándose la máxima conversión de ácido oleico en menor tiempo. Del mismo modo, el soporte tiene especial incidencia sobre la fase activa, modulando la selectividad y actividad. Los catalizadores soportados en titania muestran mayor rendimiento a los alcoholes grasos. Con mayores contenidos de Sn, se logra obtener una alta selectividad y producción de alcohol insaturado (alcohol oleico), bajos contenidos de alcohol estearílico y rendimientos inferiores al 20% de octadecano.

El catalizador monometálico de Rh-B-T es altamente activo para la reacción de hidrogenación del ácido oleico, pero no posee la selectividad suficiente para lograr la obtención del alcohol insaturado. Este resultado está en concordancia con lo obtenido por DCH.

Al comparar el catalizador bimetálico RhSn₄-B soportado en γ -Al₂O₃ y en TiO₂, no se observan diferencias en el rendimiento máximo a alcohol oleico ($\eta_{\text{ALO}} > 82\%$ wt.), pero sí en el tiempo en que se alcanza dicho máximo, siendo mayor en TiO₂ (180 min).

La relación superficial Rh⁰/Rh³⁺ en TiO₂ es mayor (3.44) que la encontrada en alúmina (1.41) concluyendo que el soporte TiO₂ tiene propiedades más reductoras. En la superficie de los catalizadores de TiO₂ se encuentra Sn⁰, el cual por inducción podría convertirse en Sn^{δ+} (SnO_x) y ayudaría a activar el enlace C=O en la reacción de hidrogenación cuando se encuentra en interacción con las partículas de Rh. Debido al efecto SMSI, el rendimiento a octadecano (C₁₈) es menor en TiO₂ que en γ -Al₂O₃.

9.4. Bibliografía

- [1] Mendes, M.J., Santos, O.A.A., Jordão, E., y Silva, A.M. (2001). Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 217(1-2), 253-262.
- [2] Stakheev, A.Y. y Kustov, L.M. (1999). Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s. *Applied Catalysis A: General*, 188(1-2), 3-35.
- [3] Munuera, G., González-Elipe, A.R., Muñoz, A., Fernández, A., Soria, J., Conesa, J., y Sanz, J. (1989). Mechanism of hydrogen gas-sensing at low temperatures using Rh/TiO₂ systems. *Sensors and Actuators*, 18 (3-4), 337-48.
- [4] Cheah, K.Y., Tang, T.S., Mizukami, F., Niwa, S., Toba M. y 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(1), 410-16.
- [5] Sánchez, M.A., Mazzieri, V.A., Vicerich, M.A., Vera, C.R., Pieck, C.L. (2015). Influence of the Support Material on the Activity and Selectivity of Ru-Sn-B Catalysts for the Selective Hydrogenation of Methyl Oleate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(27), 6845-54.
- [6] Anderson, J.B.F., Burch, R., Cairns, J.A. (1986). The reversibility of strong metal-support interactions. A comparison of Pt/TiO₂ and Rh/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis*, 25(1), 173-80.
- [7] Elmasides, C., Kondarides, D.I., Grünert, W, y Verykios X.E. (1999). XPS and FTIR Study of Ru/Al₂O₃ and Ru/TiO₂ Catalysts: Reduction Characteristics and Interaction with a Methane-Oxygen Mixture. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(25), 5227-39.
- [8] Hayek, K., Kramer, R., y Paál, Z. (1997). Metal-support boundary sites in catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 162(1-2), 1-15.
- [9] Liu, Z.M. y Vannice, M.A. (1996). Characterization and chemical behavior of submonolayer coverages of titania on a Pt foil. *Surface Science*, 350(1-3), 45-59.

- [10] Poondi, D. y Vannice, M.A. (1997). The influence of MSI (metal-support interactions) on phenylacetaldehyde hydrogenation over Pt catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 124(1), 79-89.
- [11] Yu, L., Sato, K., Toriyama, T., Yamamoto, T., Matsumura, S., y Nagaoka, K. (2018). Influence of the Crystal Structure of Titanium Oxide on the Catalytic Activity of Rh/TiO₂ in Steam Reforming of Propane at Low Temperature. *Chemistry, A European Journal*, 24(35), 8742-46.
- [12] Vicente, A., Ekou, T., Lafaye, G., Especel, C., Marécot, P., y Williams, C.T. (2010). Influence of the nature of the precursor salts on the properties of Rh-Ge/TiO₂ catalysts for citral hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 275(2), 202-10.
- [13] Pouilloux, Y., Autin, F., Guimon, C., y Barrault, J. (1998). Hydrogenation of Fatty Esters over Ruthenium-Tin Catalysts; Characterization and Identification of Active Centers. *Journal of Catalysis*, 176(1), 215-24.
- [14] Rodina, V.O., Ermakov, D.Y., Saraev A.A., Reshetnikov, S.I., y Yakovlev, V.A. (2017). Influence of reaction conditions and kinetic analysis of the selective hydrogenation of oleic acid toward fatty alcohols on Ru-Sn-B/Al₂O₃ in the flow reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209(1), 611-20.
- [15] Deshpande, V.M., Ramnarayan, K., Narasimhan, C.S. (1990). Studies on ruthenium-tin boride catalysts II. Hydrogenation of fatty acid esters to fatty alcohols. *Journal of Catalysis*, 121(1), 174-82.
- [16] Rieke, R.D., Thakur, D.S., Roberts, B.D., y White, G.T. (1997). Fatty methyl ester hydrogenation to fatty alcohol part I: Correlation between catalyst properties and activity/selectivity. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(4), 333-39.
- [17] Hu, C., Creaser, D., Siahrostami, S., Grönbeck, H., Ojaghab, H., y Skoglundhad, M. (2014). Catalytic hydrogenation of C=C and C=O in unsaturated fatty acid methyl esters. *Catalysis Science and Technology*, 4, 2427-44.
- [18] Marinelli, T.B.L.W., y Ponec, V.J. (1995). A Study on the Selectivity in Acrolein Hydrogenation on Platinum Catalysts: A Model for Hydrogenation of α - β Unsaturated Aldehydes. *Journal of Catalysis*, 156(1), 51-59.
- [19] Marinelli, T.B.L.W. (1993). Ph.D. Thesis, Leiden University.

- [20] Ponec, V. (1997). On the role of promoters in hydrogenations on metals; α , β -unsaturated aldehydes and ketones. *Applied Catalysis A: General*, 149(1), 27-48.
- [21] Sordelli, L., Psaro, R., Vlais, G., Cepparo, A., Recchia, S., Dossi, C., Fusi, A., y Zanoni, R. (1999). EXAFS Studies of Supported Rh-Sn Catalysts for Citral Hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 182(1), 186-98.
- [22] Margitfalvi, J.L., Tompos, A., Kolosova, I., y Valyon, J. (1998). Reaction Induced Selectivity Improvement in the Hydrogenation of Crotonaldehyde over Sn-Pt/SiO₂Catalysts. *Journal of Catalysis*, 174(2), 246-49.
- [23] Margitfalvi, J.L., Vankó, G., Borbáth, I., Tompos, A., y Vértes, A. (2000). Characterization of Sn-Pt/SiO₂ Catalysts Used in Selective Hydrogenation of Crotonaldehyde by Mössbauer Spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 190(2), 474-77.



HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ÁCIDOS Y ÉSTERES PARA OBTENER ALCOHOLES
GRASOS INSATURADOS CON CATALIZADORES DE METAL NOBLE SOPORTADO

CAPÍTULO X

CATALIZADORES

Rh-Sn-B/Al₂O₃

HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE OLEATO DE METILO Y BIODIESEL



10. Hidrogenación de Oleato de Metilo y Biodiesel

10.1. Objetivo

El objetivo de este capítulo es determinar las condiciones óptimas de operación para la obtención de alcohol oleico a partir de la hidrogenación selectiva de oleato de metilo. Adicionalmente, se busca aplicar estas condiciones para la valorización de biodiesel (mezcla compleja de ésteres de ácidos grasos) en la obtención de alcoholes grasos.

10.2. Condiciones de reacción de hidrogenación de oleato de metilo

Se estudió el efecto de la variación de la presión y temperatura de trabajo para determinar las condiciones de mayor rendimiento a alcohol oleico. Teniendo en cuenta las condiciones halladas en el capítulo 6, y el hecho que los ésteres son más estables que sus respectivos ácidos carboxílicos, se prevé que la presión y temperatura óptimas para la hidrogenación del oleato de metilo serán mayores que para el ácido oleico. En este sentido, se trabaja con el mismo rango de temperaturas (250, 270 y 290 °C) y presiones (20, 32, 48 y 62 atm). El catalizador utilizado es RhSn₄-B/ γ -Al₂O₃, que presentó el mejor desempeño en la reacción de hidrogenación de ácido oleico a alcohol oleico. La masa utilizada de catalizador fue de 1.00 g. Las experiencias fueron realizadas en un reactor tipo Parr, la cantidad de oleato de metilo utilizada fue de 3.50 g, estándar interno (hexadecano) 0.25 g, solvente (dodecano) 45.00 g.

10.3. Mecanismo de reacción de hidrogenación de oleato de metilo

La hidrogenación del oleato de metilo (OM) difiere de la hidrogenación del ácido oleico (AO) en cuanto a su complejidad y variabilidad de productos, debido a que en el mecanismo de reacción intervienen más compuestos intermediarios. En la **Figura 10.1** se muestra el mecanismo de reacción para la hidrogenación del oleato de metilo. Al igual que en el caso de la hidrogenación del ácido oleico, el oleato de metilo presenta dos centros activos susceptibles de reaccionar: Un enlace C=C y un enlace C=O. Al hidrogenar el enlace C=C (vía saturada) se obtienen: estearato de metilo, ácido esteárico y alcohol esteárico; además, la hidrogenación del enlace C=O (vía insaturada) puede generar ácido oleico y alcohol oleico (ALO). Como producto final se obtiene octadecano (C₁₈). En este caso, también se puede presentar la eventual formación del éster pesado (OO), pero no se incluye esta reacción paralela en este mecanismo.

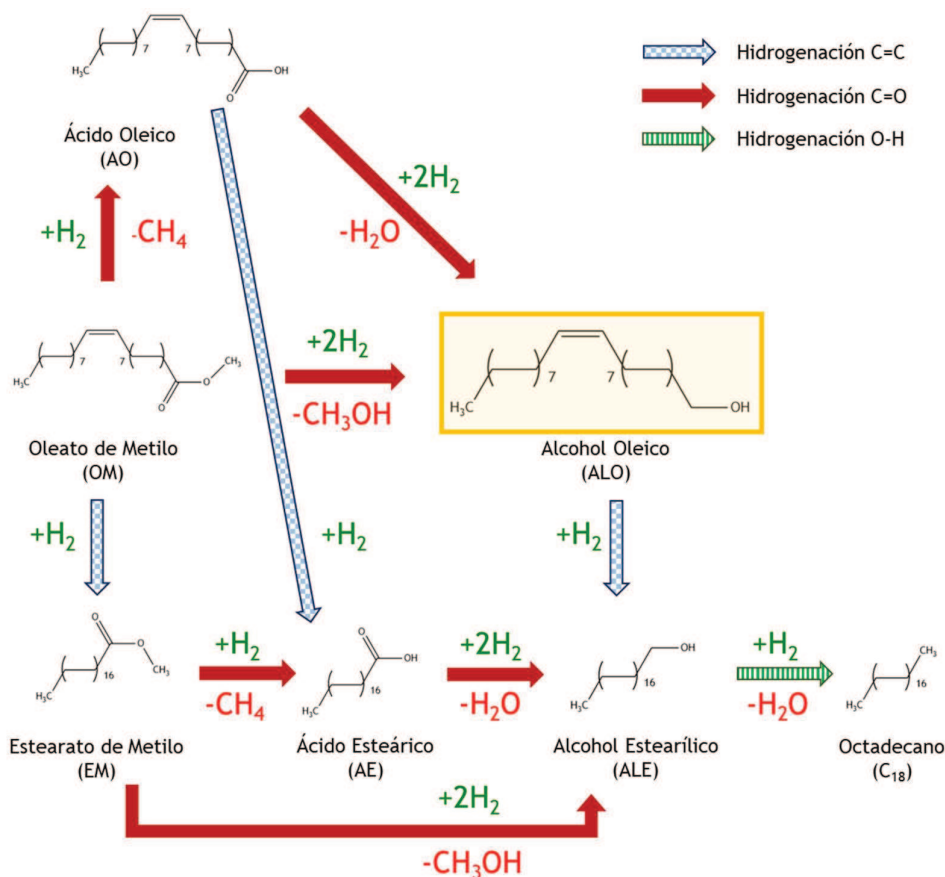


Figura 10.1: Mecanismo de hidrogenación de oleato de metilo.

10.4. Hidrogenación selectiva de oleato de metilo

10.4.1. Conversión de oleato de metilo

La Figura 10.2 muestra los valores de conversión del oleato de metilo en función del tiempo de reacción, para cada temperatura y presión de trabajo. En todos ellos se puede observar que la conversión aumenta con el tiempo de reacción, la temperatura y la presión de trabajo, siendo la temperatura el factor que más la afecta, obteniéndose la máxima conversión a 290 °C y 62 atm.

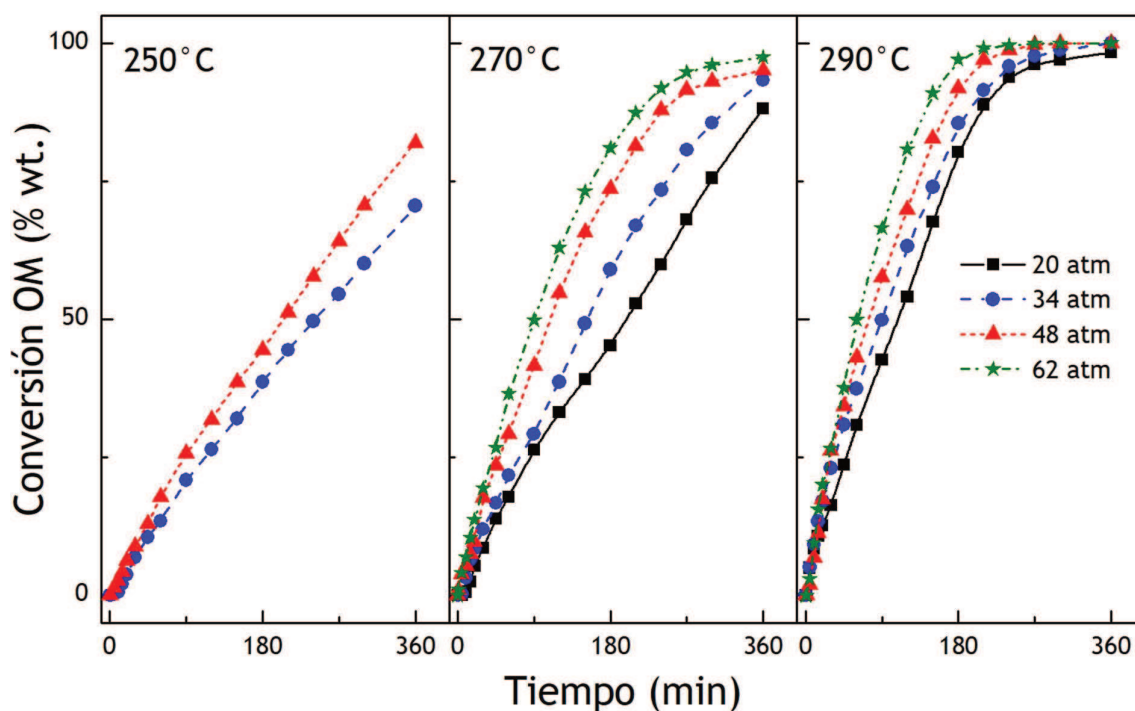


Figura 10.2: Conversión de oleato de metilo en función de la temperatura y la presión de trabajo.

10.4.2. Rendimiento a los productos de reacción

Cabe recordar que la obtención de los productos saturados en la reacción es un indicativo de una reacción poco selectiva, ya que el doble enlace C=C se hidrogena con mayor facilidad; por lo tanto, las condiciones en las cuales la concentración de estearato de metilo, ácido esteárico y alcohol estearílico sean

elevadas, serán menos favorables para la obtención de alcohol oleico. La **Figura 10.3** presenta el rendimiento a alcohol oleico (alcohol insaturado) en función de la temperatura y la presión de trabajo. Se puede observar que el mayor rendimiento se presenta a 270 °C, con una presión de trabajo de 48 atm. En la **Tabla 10.1** se muestran los valores de rendimiento máximo a alcohol oleico bajo las diferentes condiciones estudiadas.

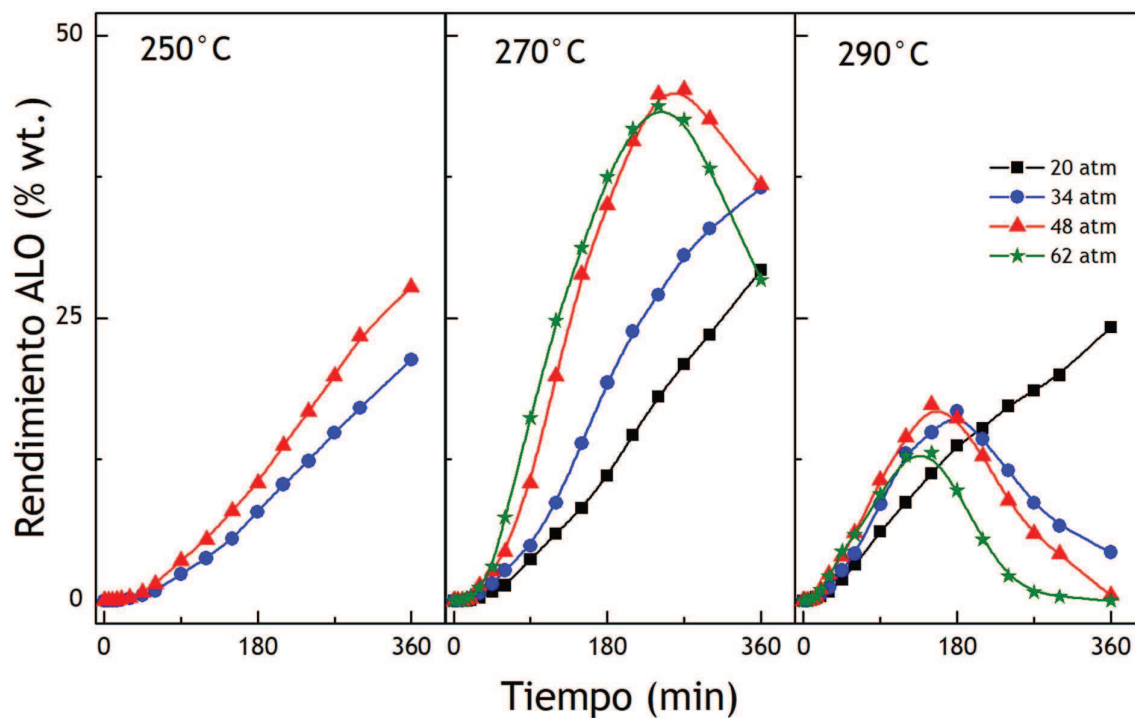


Figura 10.3: Rendimiento a alcohol oleico en función de la temperatura y presión de trabajo.

Tabla 10.1: Rendimiento a alcohol oleico en el punto máximo.

Temperatura (°C)	Presión (atm)	t _{max} (min)	η _{ALO} (%)
250	34	360	21.32
	48	360	27.77
270	20	360	29.27
	34	360	36.54
	48	270	45.19
	62	240	43.77
290	20	360	24.21
	34	180	16.75
	48	150	17.36
	62	150	13.06

De la **Figura 10.4** a la **Figura 10.9** se muestra la evolución en el tiempo del rendimiento de los demás productos de reacción a las diferentes temperaturas y presiones de trabajo estudiadas.

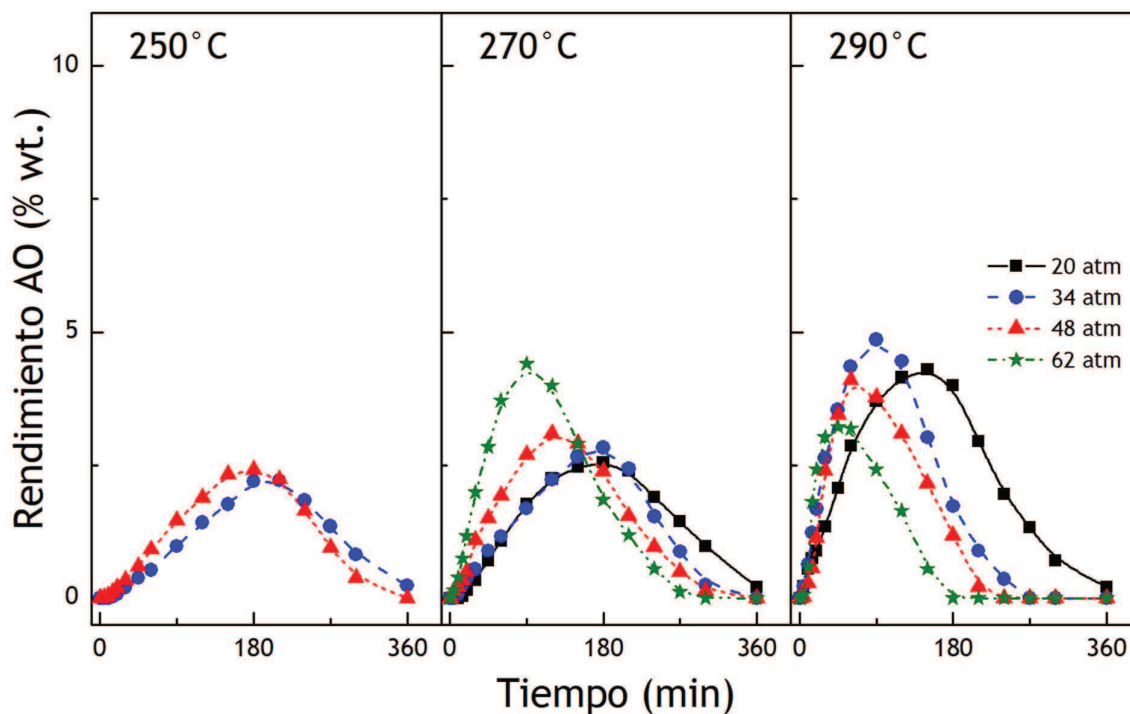


Figura 10.4: Rendimiento a ácido oleico en función de la temperatura y presión de trabajo.

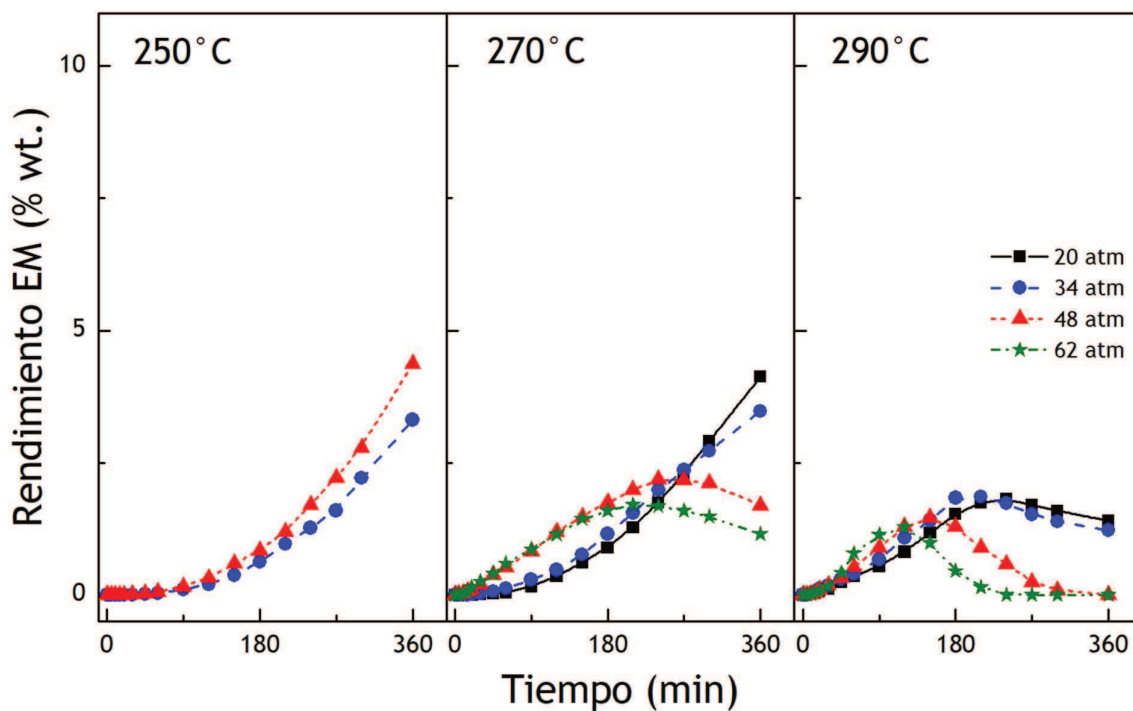


Figura 10.5: Rendimiento a estearato de metilo en función de la temperatura y presión de trabajo.

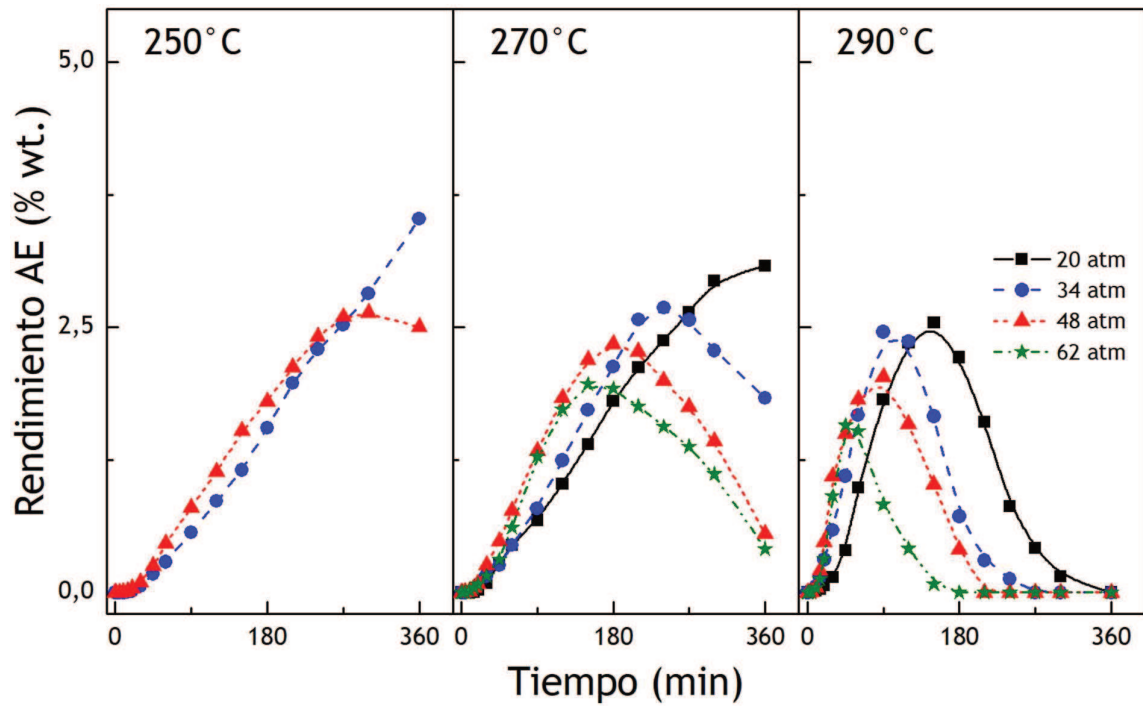


Figura 10.6: Rendimiento a ácido esteárico en función de la temperatura y presión de trabajo.

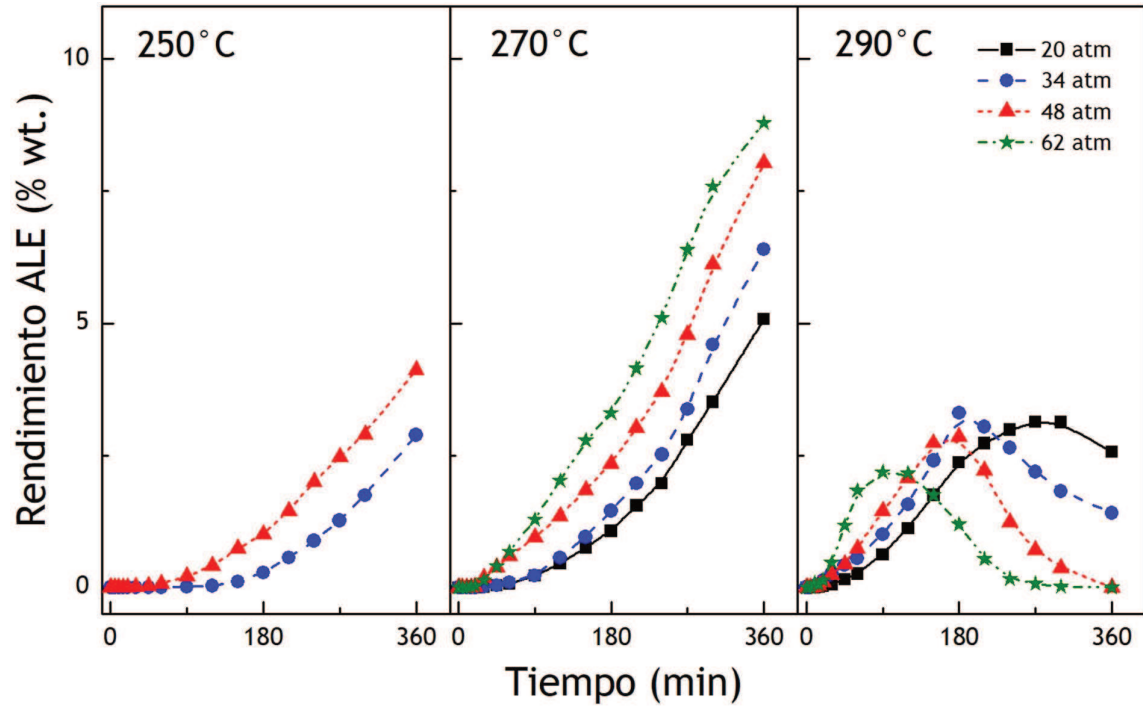


Figura 10.7: Rendimiento a alcohol estearílico en función de la temperatura y presión de trabajo.

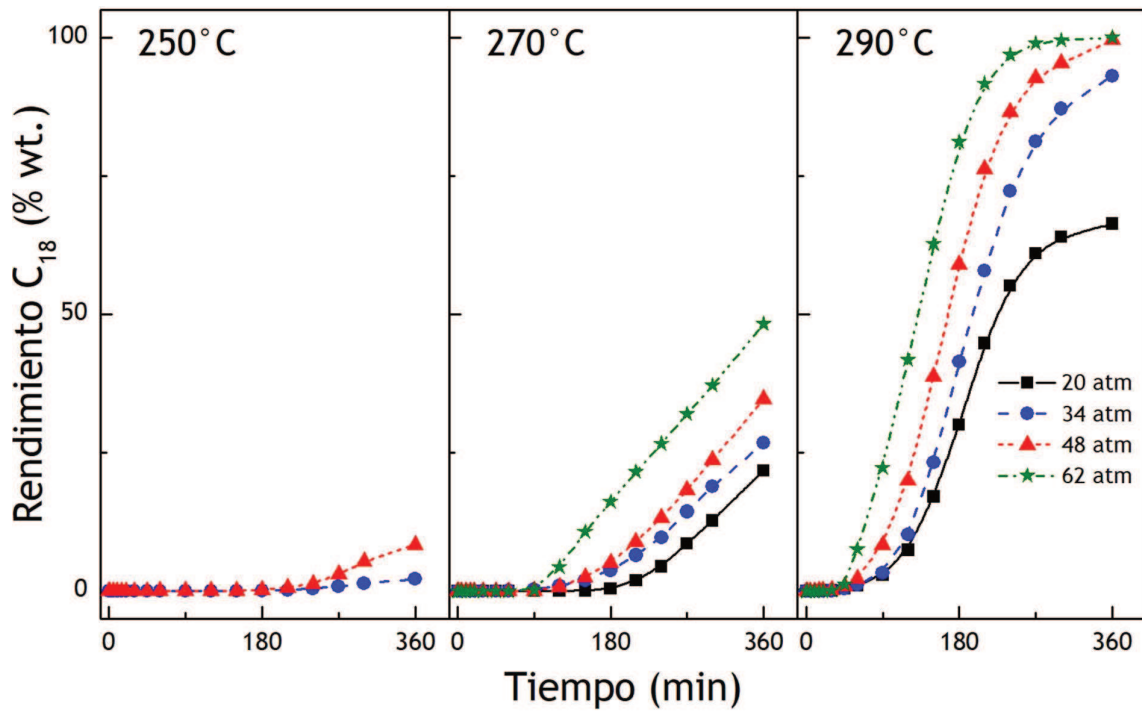


Figura 10.8: Rendimiento a octadecano en función de la temperatura y presión de trabajo.

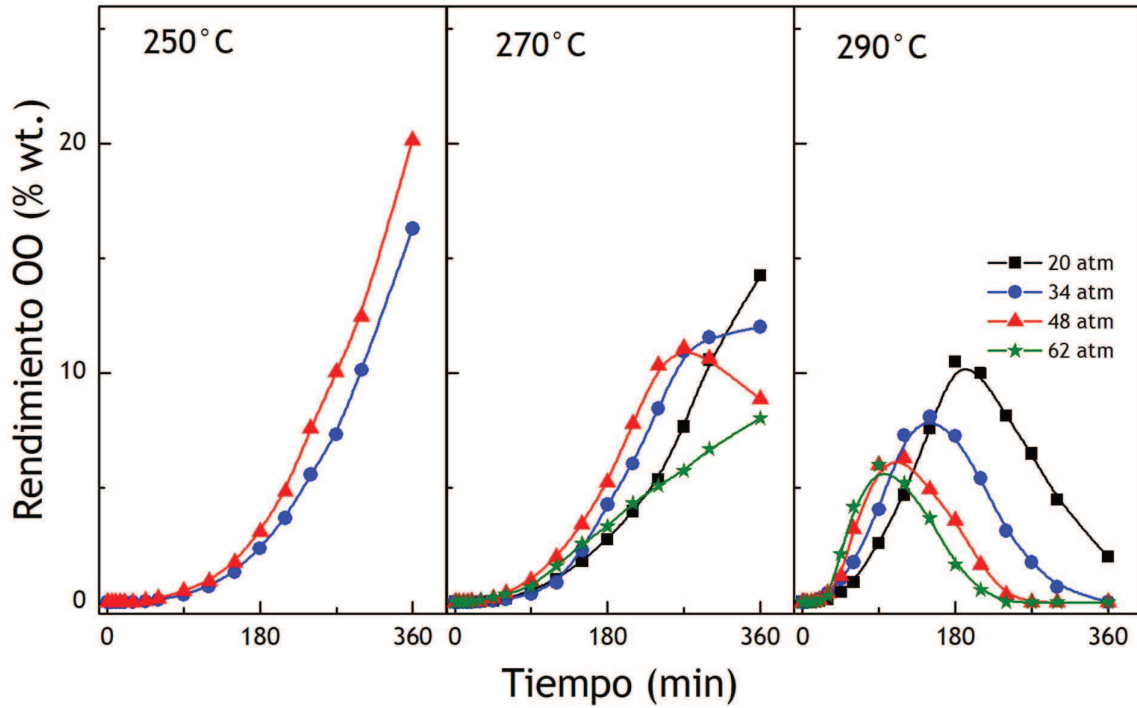


Figura 10.9: Rendimiento a éster pesado en función de la temperatura y presión de trabajo.

Se observa que, para el ácido oleico, el ácido esteárico, el estearato de metilo y el alcohol estearílico los valores máximos de rendimiento están por debajo del 5% en peso, razón por la cual se podría asumir que el catalizador bimetálico RhSn4-B/ γ -Al₂O₃ es lo suficientemente activo y selectivo para la hidrogenación del enlace C=O del oleato de metilo, ya que estas reacciones minoritarias no tienen una gran participación en el mecanismo propuesto. Por último, como es de esperarse, aumentos en la temperatura y la presión conducen a mayor rendimiento de octadecano, como producto final, llegándose a obtener rendimientos del 100% a 290°C.

10.5. Hidrogenación de Biodiesel de soja

El biodiesel (ésteres metílicos de ácidos grasos) tiene diversas aplicaciones, especialmente como aditivo a los combustibles para motor de automóviles. En esta tesis se plantea como objetivo obtener productos de mayor valor comercial (alcoholes grasos) a partir del biodiesel por medio de la reacción de hidrogenación. Para este fin, se utilizó como reactivo biodiesel de soja, el cual fue previamente caracterizado dando como resultado la composición porcentual mostrada en la **Figura 10.10** y que concuerda con lo reportado en la literatura [1,2].

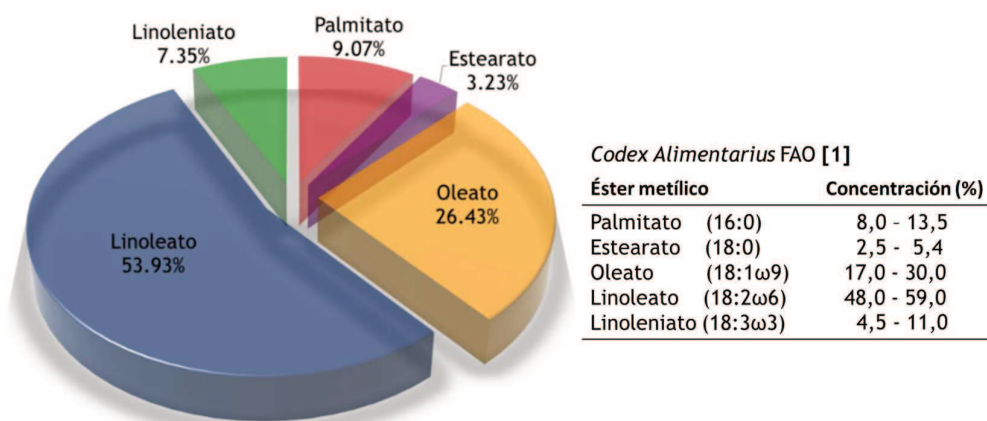


Figura 10.10: Composición porcentual del biodiesel de soja utilizado.

Actualmente el biodiesel se comercializa a US\$ 1800-1900/tn, mientras que los alcoholes grasos cotizan a US\$ 2600-2700/tn. Por lo tanto, la valorización del biodiesel por hidrogenación es un proceso rentable. El mercado del biodiesel es muy volátil debido a las cláusulas arancelarias internacionales que bloquean el ingreso a determinados países, por esta razón la transformación del biodiesel en productos de mayor valor agregado brinda la posibilidad de encontrar alternativas para absorber parte de la producción que pudiera quedar remanente no solo en la provincia de Santa Fe, sino en todas las zonas productoras de biodiesel de la Argentina. Desde un punto de vista técnico y en algunos procesos industriales, de cada 5.010 Kg de poroto de soja pueden obtenerse 1000 Kg de biodiesel; 10,5 Kg de glicerina pura; 12,1 Kg de glicerina cruda, 5 Kg de ácidos grasos y 4.008 Hg de pellet o harina de soja [3]. En el desarrollo de esta etapa se tomará el conjunto de ésteres del biodiesel como el reactivo inicial, y a partir de allí se obtendrá la fracción equivalente de alcoholes grasos producidos (Figura 10.12).

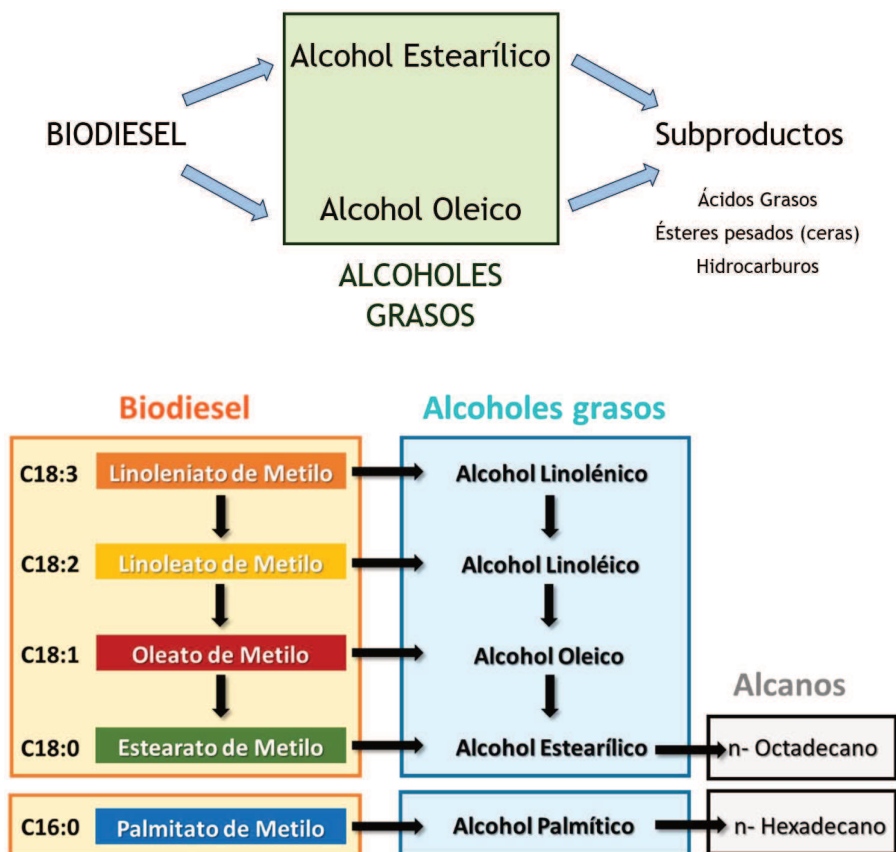


Figura 10.11: Hidrogenación de biodiesel de soja, reacción general. Flechas verticales: Hidrogenación C=C. Flechas horizontales: Hidrogenación C=O y C-OH.

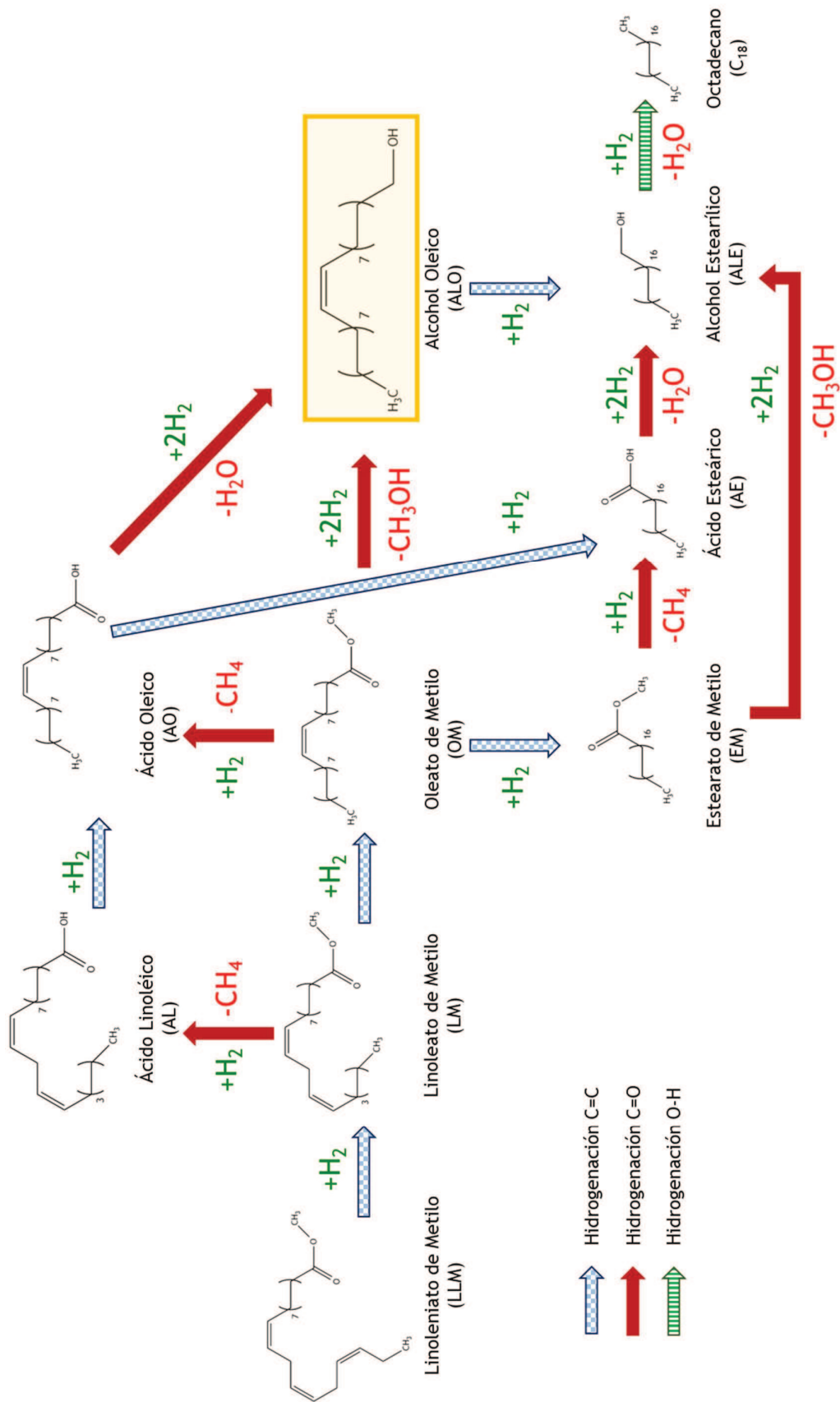


Figura 10.12: Mecanismo de hidrogenación de Biodiesel de soja.

10.5.1. Conversión de Biodiesel

Con el fin de obtener resultados que se puedan asemejar más a un sistema real en la industria, la reacción de hidrogenación de biodiesel de aceite de soja (20.0 g) se realiza en ausencia de solvente y se evalúa el desempeño catalítico del catalizador RhSn4-B/ γ -Al₂O₃, a 48 atm y 270 °C, durante 5 horas. La **Figura 10.13** muestra la conversión de biodiesel de soja (izquierda) y el comportamiento de cada éster por separado (derecha) en función del tiempo de reacción. Adicionalmente, la conversión muestra el grupo de compuestos de 18 átomos de carbono en su estructura (Grupo C₁₈) y la conversión del palmitato de metilo (PM), de 16 átomos de carbono.

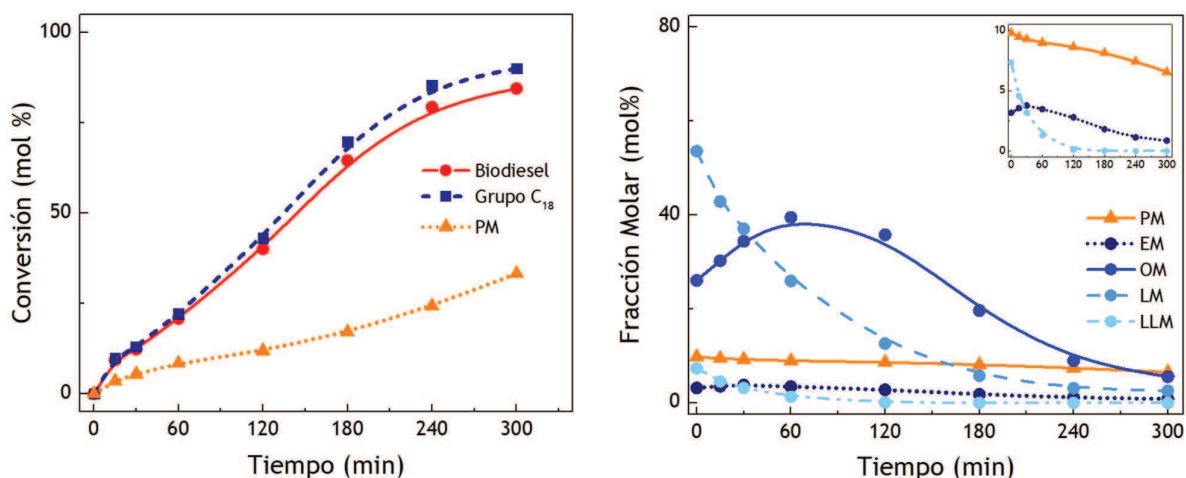


Figura 10.13: Conversión de biodiesel de soja (izquierda) y evolución de los ésteres (derecha) con el catalizador RhSn4-B.

Con excepción del linoleniato de metilo (LLM) y el palmitato de metilo (PM), que no tienen precursores presentes en la mezcla de reacción y se comportan únicamente como reactivos, los otros ésteres tienen la particularidad de ser productos y reactivos a la vez, lo que los convierte en compuestos intermedios, por lo tanto, pueden presentar un punto máximo durante su evolución. La caída gradual en la concentración se presenta para el LLM, el PM y, del mismo modo, para el linoleato de metilo (LM) que no se afecta por el linoleato procedente de la hidrogenación de LLM. Por otra parte, tanto el oleato de metilo (OM) como el

estearato de metilo (EM) presentan un punto máximo, siendo este más pronunciado para el oleato.

10.5.2. Rendimiento a los productos de reacción

Las Figuras 10.14 a 10.16 presentan los rendimientos a alcoholes grasos, ácidos grasos e hidrocarburos (alcanos), producto de la reacción de hidrogenación de biodiesel de aceite de soja.

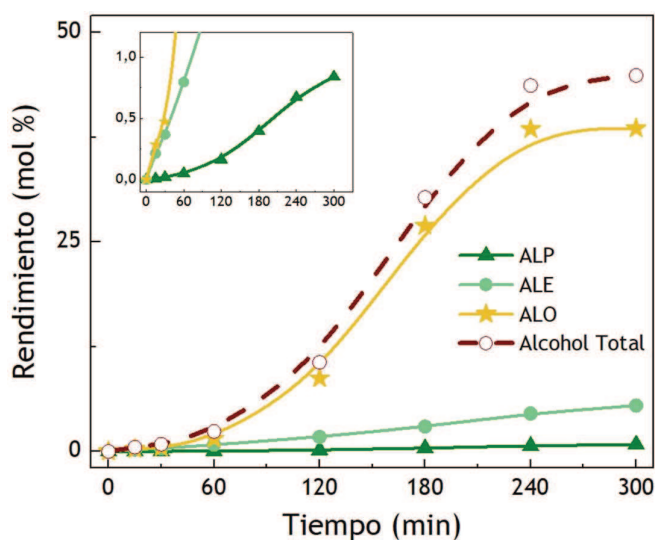


Figura 10.14: Rendimiento a alcoholes grasos con RhSn4-B.

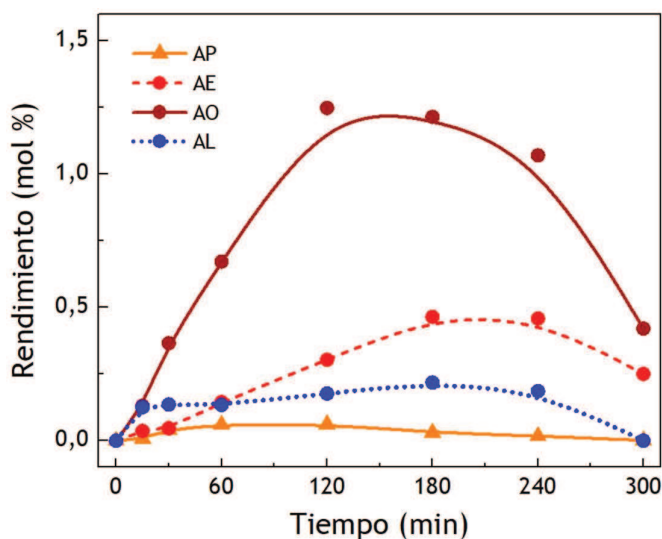


Figura 10.15: Rendimiento a ácidos grasos con RhSn4-B.

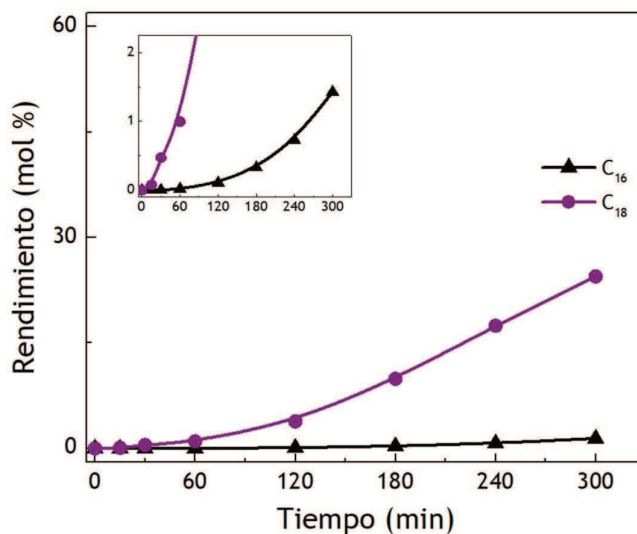


Figura 10.16: Rendimiento a alcanos con RhSn4-B.

Se puede observar que la cantidad de ácidos grasos obtenidos es demasiado baja (<1.5%), lo que indica que la formación de alcoholes por hidrogenación del biodiesel no sigue la ruta de los ácidos carboxílicos, tal como se evidenció en la hidrogenación del oleato de metilo (ver Figuras 10.4 y 10.6). El máximo rendimiento obtenido para los alcoholes grasos totales con el catalizador RhSn4-B/ γ -Al₂O₃ fue de 44,8% a alcoholes grasos totales a los 300 minutos de reacción (38.53% ALO + 5.47% ALE + 0.84% ALP). Se recuerda que el producto de mayor valor comercial es el alcohol oleico.

10.6. Conclusiones

Se evaluaron las condiciones de operación para la reacción de hidrogenación de oleato de metilo variando la presión y la temperatura del sistema para hallar el punto de mayor rendimiento neto a alcohol oleico. Se concluyó que las condiciones óptimas fueron 48 atm y 270° C, donde se obtuvo un rendimiento de 45.19% en peso de alcohol oleico a los 270 minutos de reacción. En general, la disminución de la temperatura a 250° C favorece la hidrogenación del enlace C=C originando estearato de metilo. Por el contrario, el incremento de la temperatura a 290° C conduce a la hidrogenación total de la molécula obteniéndose octadecano.

En las condiciones óptimas de reacción anteriormente encontradas, se llevó a cabo la hidrogenación de biodiesel de soja para la obtención de alcoholes grasos. Se encontró que tanto para el compuesto puro (oleato de metilo) como para el biodiesel (matriz compleja), el mecanismo de hidrogenación se da preferentemente por vía directa para producir los correspondientes alcoholes grasos. Sin embargo, la formación de éster pesado tiene alguna participación minoritaria. El comportamiento del catalizador RhSn4-B/ γ -Al₂O₃ muestra un buen desempeño para la formación de alcoholes grasos, en especial alcohol oleico a partir de biodiesel (38.53% en peso).

10.7. Bibliografía

- [1] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, FAO. (1999). Standard for named vegetable oils CXS 210-1999. *Codex Alimentarius, International Food Standards*.
- [2] Balakos, M.W., y Hernández, E.E. (1997). Catalyst characteristics and performance in edible oil hydrogenation. *Catalysis Today*, 35(4), 415-25.
- [3] Calzada J. y Frattini C. (2015). Estructura de las industrias oleaginosa, de biodiesel y etanol en base maíz. Informativo semanal. Bolsa de Comercio de Rosario. Año XXXII - Edición 1691.



HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ÁCIDOS Y ÉSTERES PARA OBTENER ALCOHOLES
GRASOS INSATURADOS CON CATALIZADORES DE METAL NOBLE SOPORTADO

CAPÍTULO XI

CONCLUSIONES Y PROSPECTIVA



11 Conclusiones

Para los catalizadores Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃ se encontró que:

- ✓ El Rh y el Sn están en alta interacción.
- ✓ La actividad de la función metálica (Rh) disminuye con el agregado de Sn.
- ✓ Se modifican las propiedades electrónicas y geométricas del Rh con el agregado de Sn y B.
- ✓ Se detecta muy poca cantidad de Sn⁰ en la superficie debido a la alta interacción Sn-soporte; en todos los catalizadores, la mayor parte del Sn incorporado permanece en sus estados oxidados.
- ✓ Como consecuencia de la impregnación de las sales precursoras cloradas, se modifica el perfil de acidez, que incrementa con el contenido de Sn.
- ✓ El agregado de Sn favorece la obtención de alcohol oleico (alcohol insaturado) debido a la activación del enlace C=O sobre una partícula de Rh adyacente, lo que permite su hidrogenación.
- ✓ El mayor rendimiento a alcohol oleico se obtiene con el catalizador RhSn4-B/ γ -Al₂O₃. (η_{ALO} = 85.5%, a 120 min de reacción).

Al variar las condiciones de reacción usando el catalizador RhSn4-B/ γ -Al₂O₃ se concluye que:

- ✓ El rendimiento máximo a alcohol oleico se mantiene prácticamente invariable para las distintas condiciones estudiadas ($\eta_{ALO} \geq 82\%$) y se obtiene a menor tiempo cuando la temperatura aumenta.
- ✓ A 290°C, para 20, 34 y 48 atm se obtiene un rendimiento máximo aproximado de 82% a los 60 min de reacción.
- ✓ La condición óptima elegida para este proceso es T=290°C y P=20 atm.
- ✓ El análisis cinético del conjunto de datos experimentales mostró un mejor ajuste de los parámetros al contemplar mayor cantidad de etapas bajo un modelo mecanístico.

- ✓ La reacción superficial fue la etapa limitante.
- ✓ La formación de ésteres pesados, si bien fue detectada y no puede ser ignorada dentro del mecanismo general, no tiene importancia significativa para la reacción global.
- ✓ El mejor ajuste de modelo consideró las siguientes hipótesis:
 - a) Adsorción disociativa del hidrógeno sobre dos sitios iguales
 - b) Adsorción de hidrógeno y moléculas grasas sobre un mismo tipo de sitio
 - c) La adsorción de la molécula grasa requiere solamente un sitio
 - d) La inserción de átomos de H se da de manera simultánea en la etapa limitante de la reacción superficial
 - e) Una constante de velocidad para cada reacción
 - f) Hidrogenación del carboxilato a través de un intermediario aldehído de adsorción despreciable, transformado rápidamente en alcohol.
 - g) En el balance general de sitios superficiales, solo se consideran los sitios de adsorción del hidrógeno y del ácido oleico.

Con respecto a la variación del método de activación del catalizador bimetálico RhSn4-B/ γ -Al₂O₃ se puede concluir que:

- ✓ No se observan cambios evidentes en la modificación de la actividad de hidrogenación del ácido oleico, pero la calcinación afecta la actividad en DCH.
- ✓ La selectividad y rendimiento a los distintos productos de la reacción fue ampliamente modificada.
- ✓ La calcinación removió las especies de Cl modificando los perfiles de acidez en los catalizadores.
- ✓ La calcinación modificó la distribución de sitios activos, aumentando la dispersión metálica y el enriquecimiento superficial de especies de Rh⁰ (evaluados por XPS).
- ✓ El catalizador RhSn4-B/ γ -Al₂O₃ (preparado por el método convencional) presentó el mejor desempeño en la obtención de alcohol oleico de la serie

con un 85.5% de rendimiento. La mayor interacción Sn-Rh en sinergia con el B promueve mejor la hidrogenación selectiva del enlace C=O.

Al efectuar la evaluación del desempeño de los catalizadores RhSn-B/TiO₂ se encontró que:

- ✓ No hay evidencia de consumos detectables de H₂ asociados a la reducción del soporte por efecto SMSI, pero la ocurrencia de este fenómeno no puede ser totalmente descartada.
- ✓ El Rh y el Sn están en interacción mostrando una co-reducción de ambos metales, disminuyendo la actividad del Rh en DCH y su capacidad para adsorber CO.
- ✓ A diferencia de los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃, se detectó mayor cantidad de especies Sn⁰ en la superficie los catalizadores soportados en TiO₂, indicando que la interacción entre este metal y la Titania es mucho menor.
- ✓ La prevalencia de Rh⁰ detectado por XPS muestra el carácter mayormente reductor de la Titania a diferencia de la γ -Al₂O₃.
- ✓ Los catalizadores soportados en alúmina exhiben una mayor actividad que los soportados en TiO₂.
- ✓ Los catalizadores soportados en Titania muestran mayor rendimiento a los alcoholes grasos.
- ✓ Al comparar el catalizador bimetalico RhSn4-B soportado en γ -Al₂O₃ y en TiO₂, no se observan diferencias en el rendimiento máximo a alcohol oleico ($\eta_{ALO}>82\%$ wt.), pero sí en el tiempo en que se alcanza dicho máximo, siendo mayor en TiO₂ (180 min).

PROSPECTIVA

Dentro de los trabajos futuros, se proyecta:

- Estudiar las condiciones operación óptimas para la obtención de alcohol oleico por medio de la hidrogenación selectiva de biodiesel de soja.

- Evaluar las causas de desactivación y el proceso de regeneración del catalizador Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃ en hidrogenación de biodiesel de soja.
- Estudiar el desempeño del catalizador Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃ en un sistema de flujo continuo para la hidrogenación de biodiesel de soja.

PUBLICACIONES

Publicaciones Aceptadas e Impresas

- Fonseca Benítez, C.A., Mazzieri, V., Sánchez, M.A., Benitez, V.M., y 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, 117149. DOI: 10.1016/j.apcata.2019.117149
- Fonseca Benítez, C.A. Mazzieri, V., Vera, C.R., Benitez V.M. y Pieck C.L. (2021). Selective hydrogenation of oleic acid to fatty alcohols over a Rh-Sn-B/Al₂O₃ catalyst. Kinetics and optimal reaction conditions. *Reaction Chemistry and Engineering*, 6(4), 726-46. DOI: 10.1039/d0re00488j

Publicaciones en Revisión

- Selective hydrogenation of oleic acid to fatty alcohols using RhSn-B/TiO₂ Catalysts. Influence of Sn content. Enviado a: *The Canadian Journal of Chemical Engineering*.

CONGRESOS

Marzo 2022

XXII Congreso Argentino de Catálisis

La Plata, Argentina.

Influencia del método de activación de catalizadores Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃ en la hidrogenación selectiva de ácido oleico a alcohol oleico.

Modalidad: Ponencia Oral

- Junio 2020 ***XXVII Congreso Iberoamericano de Catálisis***
Puerto Vallarta, México. (virtual)
Influencia del soporte en la obtención de alcohol oleico usando catalizadores soportados Rh-Sn-B.
Modalidad: Póster
- Septiembre 2019 ***XXI Congreso Argentino de Catálisis, X Congreso de Catálisis del Mercosur***
Santa Fe, Argentina.
Estudio del efecto promotor del Sn en la hidrogenación selectiva de ácido oleico sobre catalizadores bimetálicos de metal noble soportado.
Modalidad: Póster
- Septiembre 2018 ***XXVI Congreso Ibero-Americano de Catálise***
Coímbra, Portugal.
Influencia de la relación Rh/Sn en catalizadores de Rh-Sn-B/Al₂O₃ para la hidrogenación selectiva de ácido oleico.
Modalidad: Póster