

**OBTENCIÓN DE ALCOHOLES GRASOS POR HIDROGENACIÓN DE ÉSTERES
METÁLICOS PROVENIENTES DEL ACEITE DE PALMA EN PRESENCIA
DE CATALIZADORES A BASE DE ESTAÑO**

ALEXANDER CASTRO GRIJALBA

Trabajo de grado para optar el título de Químico

DIRECTOR:

MG. LUIS ALFONSO VARGAS

ASESOR:

Ph.D JULIÁN DIEL URRESTA

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

2005

1. INTRODUCCIÓN

1.1 RESUMEN

Muchas sustancias oleoquímicas y otros productos terminados (como los alcoholes grasos, los detergentes, etc.) se pueden fabricar a partir de aceites, grasas o de petróleo. Por consiguiente, se tienen dos vías de fabricación comercialmente viables: la oleoquímica (o natural) y la petroquímica (o sintética), cuyo uso en los diferentes países depende de las condiciones internas y de la disponibilidad de materia prima.

Un grupo de esta familia de sustancias son los alcoholes grasos, de interés primordial para la industria de los surfactantes y compuestos relacionados. Entre las aplicaciones comerciales de los alcoholes grasos se encuentra el uso del alcohol sulfatado (AS) como agente de superficie, en aplicaciones como detergente y en la cosmética, al igual que los alcoholes etoxilados (AE) y los alcoholes etoxisulfatados (AES). Estos compuestos pueden ser obtenidos por la hidrogenación catalítica directa de triglicéridos o de ácidos y ésteres, siendo estos últimos los más estudiados.

Los catalizadores más utilizados para esta síntesis son la cromita de cobre y catalizadores mono y bimetálicos del grupo VIII, con algunos promotores como bario y estaño. El estaño ha sido usado desde hace muchos años como estaño inorgánico o como órgano-estaño; el estaño en forma de casiterita (SnO_2) es ampliamente utilizado en la industria de la electrónica y en otras industrias como: materia prima de dispositivos electrónicos como varistores y sensores de gas, recubrimientos en diferentes tipos de láminas, tintes o pigmentos sólidos, electroplatinación, catálisis heterogénea, etc.

En este trabajo se pretende hacer un estudio sistemático de la utilización como catalizador de la casiterita, SnO_2 , bien sea pura o dopada con Sn, Co, Ni, Sn-Ni ó Sn-Co en la transformación de ésteres metílicos del aceite de palma en alcoholes grasos. Los sólidos serán caracterizados por diferentes técnicas físicas y químicas como: MET, BET, DRX y TPR para la determinación de la morfología, distribución, tamaño de partícula y temperatura de reducción.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En nuestro país el 48% de las importaciones de oleoquímicos corresponde a los alcoholes grasos (materia prima para los surfactantes), el 9% a los ácidos grasos, el 7% a las aminas y amidas, otro 30% a los surfactantes, el 4% a las sales y ésteres grasos y el 3% a la glicerina. La distribución de exportaciones asigna el 86% a los surfactantes, el 8% a la glicerina, el 5% a los alcoholes grasos, el 1% a las sales y ésteres grasos, el 0,3% a las aminas y amidas y el 0,2% a los ácidos grasos. [1] De esto se desprende la importancia de seguir investigando en la obtención de alcoholes grasos para la promoción de la industria oleoquímica en nuestro país. Actualmente se siguen varios procesos para obtener alcoholes grasos, los cuales utilizan condiciones drásticas de presión y temperatura. Lo que se busca entonces es un catalizador que reduzca la energía de activación de este proceso y reducir los costos.

Un análisis bibliográfico reciente [2] muestra que catalizadores bimetálicos que utilizan como metal promotor el estaño son capaces de activar la función carbonilo. En este trabajo se pretende continuar con la búsqueda de un catalizador que permita la obtención de alcoholes grasos a partir de metilésteres, en este caso provenientes del aceite de palma, ya que estos son materiales importantes para la fabricación de detergentes líquidos, cosméticos, productos de farmacia y de aseo personal. De ahí que el objetivo primordial consiste en la aplicación de un proceso catalítico heterogéneo de hidrogenación aplicado a ésteres metílicos. Esta técnica debe permitir la obtención de alcoholes grasos, destinados al campo de la cosmética, textil, de la construcción, de los lubricantes, etc.

1.3 JUSTIFICACIÓN

Los alcoholes grasos son producto de reacciones de hidrogenación de diversos sustratos como ácidos grasos, triglicéridos, aldehídos y cetonas. En este caso se busca encontrar el comportamiento de diversos sistemas catalíticos basados en estaño sobre una mezcla de ésteres metílicos, los cuales han sido objetivo de las últimas investigaciones [3].

La reacción en este caso necesita de dos componentes principales: un metal hidrogenante y un metal promotor que active la función carbonilo para que la hidrogenación se lleve sobre este carbono y no sobre los que tienen las insaturaciones. En este caso los metales hidrogenantes serán el cobalto y el níquel, escogidos básicamente por su bajo costo y como metal promotor el estaño ya que actúa como un ácido de lewis capturando el oxígeno del grupo carbonilo [4].

El grupo de investigación en catálisis de la Universidad del Cauca ha venido trabajando desde su creación en catálisis heterogénea, básicamente en la ruta de la oleoquímica, probando distintos soportes catalíticos como alúmina, sílice y óxido de estaño, metales activos como cobre, níquel, cobalto, estaño, titanio y platino aplicados a reacciones de esterificación y transesterificación principalmente. Se quiso realizar un estudio preliminar sobre reacciones de hidrogenación para obtener alcoholes grasos, en vista de la importancia como material de partida en la obtención de surfactantes y productos derivados y en el impacto que podría tener en la creciente industria oleoquímica en nuestro país que aun esta en un nivel incipiente.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 OBJETIVO GENERAL

Obtener alcoholes grasos por medio de una reacción de hidrogenación a partir de ésteres metílicos provenientes del aceite de palma utilizando casiterita, SnO_2 , como catalizador, bien sea pura ó dopada con los metales: Sn, Co, Ni, Sn-Ni ó Sn-Co.

1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicar el método de precipitación controlada (MPC) para sintetizar casiterita, SnO_2 , con un tamaño de partícula uniforme.
- Evaluar la casiterita sintetizada como catalizador y como soporte catalítico de Ni, Sn y Co en la reacción de hidrogenación de ésteres metílicos para obtener alcoholes grasos.
- Utilizar las técnicas de difracción de rayos X, microscopia electrónica de transmisión y pruebas de reductibilidad en la caracterización de los catalizadores sintetizados.
- Determinar cuantitativamente los productos obtenidos durante y después de las reacciones por cromatografía de gases, para mostrar la actividad de las propiedades de cada sistema catalítico y relacionarlas con el tipo de metal o combinación utilizada.
- Determinar el rendimiento de la reacción de hidrogenación de acuerdo a cada uno de los sistemas catalíticos probados.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 EL ACEITE DE PALMA COMO MATERIA PRIMA

El aceite de palma se obtiene de la palma africana, la cual es originaria del Golfo de Guinea (África occidental) y se extiende hasta 15° de latitud norte y sur. Es un cultivo que tarda entre 2 y 3 años para empezar a producir frutos y puede hacerlo durante más de 25 años. Dentro de los cultivos de semillas oleaginosas es el que produce mayor cantidad de aceite por hectárea. Con un contenido del 50% en el fruto, puede rendir de 3.000 a 5.000 Kg de aceite de pulpa por hectárea y más de 600 a 1.000 Kg de aceite de palmiste. La producción mundial de aceite de palma se calcula en más de 3.000 millones de toneladas métricas. Los principales países productores son: Malasia, Nigeria, Indonesia, Zaire, Costa de Marfil y otros países africanos y sudamericanos [5].

El aceite de palma es importante por la gran variedad de productos que genera, los cuales se utilizan en la alimentación y la industria. Tanto el aceite de la pulpa como el de la semilla se emplean para producir margarina, manteca, aceite de mesa y de cocina y también jabones. El aceite de la pulpa se usa en la fabricación de acero inoxidable, concentrados minerales, aditivos para lubricantes, crema para zapatos, tinta de imprenta, velas, etc. Se usa también en la industria textil y de cuero, en la laminación de acero y aluminio, en la trefilación de metales y en la producción de ácidos grasos y vitamina A. [6] Procesos como la hidrólisis y la transesterificación de aceites y grasas forman la base de la industria oleoquímica. La hidrólisis de los triglicéridos que componen las grasas y los aceites produce glicerol y ácidos grasos, los cuales pueden generar ésteres grasos. Los ácidos grasos o sus ésteres pueden usarse como materia prima para la síntesis de un gran número de oleoquímicos derivados, entre ellos los alcoholes grasos [7].

De los frutos de la palma de aceite, los cuales se encuentran adheridos al racimo, se extraen dos tipos de aceite: el aceite de palma extraído de la pulpa o mesocarpio y el denominado aceite de palmiste obtenido de la almendra, el cual deja un residuo denominado torta de almendra o de palmiste, de gran valor para la elaboración de alimentos concentrados para animales [8].

El aceite de palma como todos los demás aceites esta conformado básicamente por triglicéridos, pigmentos como carotenoides, ácidos grasos libres, antioxidantes, vitaminas, esteroides y fosfátidos. Su principal característica es el alto porcentaje que tiene de ácido palmítico. La cantidad y distribución aproximada de los diversos ácidos grasos que lo conforman es la siguiente:

TABLA 1*. COMPOSICIÓN APROXIMADA DEL ACEITE DE PALMA

ÁCIDOS GRASOS	(%)
<i>Saturados</i>	50,0
Laúrico	0,1
Mirístico	1,0
Palmítico	43,8
Esteárico	4,8
Araquídico	0,3
<i>Monoinsaturados</i>	39,0
Palmitoléico	0,1
Oleico	38,9
<i>Poliinsaturados</i>	10,9
Linoleico	10,6
Linolenico	0,3

* Tomada de www.fedepalma.org

2.2 LA OLEOQUÍMICA EN COLOMBIA

Nuestro país es el 4° productor mundial de aceite de palma, uno de los aceites con mejores propiedades para uso oleoquímico. Del aceite producido el 25% se exporta como aceite crudo y del 75% que se consume en el país, el 90% se utiliza en la industria alimenticia. De continuarse con esta situación se perderá la posibilidad no sólo de generar valor agregado al transformar el aceite crudo sino de generar industria de transformación oleoquímica que produzca las materias primas derivadas del aceite que hoy por hoy se importan [9].

En Colombia la industria oleoquímica se encuentra en un estado incipiente, tan sólo cerca de seis empresas a nivel nacional realizan actividades en el campo de la transformación química de aceites y grasas, principalmente en la producción de oleoquímicos básicos, tales como ácidos grasos, sales y ésteres grasos y amidas.

No obstante, la mayoría de bienes de consumo para el cuidado personal, detergentes y jabones y las preparaciones tensoactivas entre otras, emplean en su formulación oleoquímicos intermedios de los cuales no existe producción nacional, y por lo tanto son importados directamente por las empresas transformadoras o son comercializados en el país a través de empresas distribuidoras.

Los factores que pueden promover la industria oleoquímica en Colombia son:

- Crecimiento del cultivo de palma. Excedentes de aceite de palma y palmiste
- Presencia de industria nacional que demanda oleoquímicos básicos
- Inexistencia de industrias con procesos de transesterificación e hidrólisis a escala industrial

Tanto los productos oleoquímicos básicos como sus derivados constituyen materias primas de amplia utilización en la industrias química, de plásticos, cosméticos, farmacéutica, cuidado personal y de alimentos.

En Colombia la industria oleoquímica es pequeña con una producción de 32.071 toneladas, con importaciones de 27.089 toneladas y exportaciones de 3195 toneladas para el 2002. Los principales productos oleoquímicos Colombianos son los surfactantes con un 75% de producción, el restante 25% se distribuye entre la glicerina con el 17%, los ácidos grasos con el 5%, las sales y ésteres grasos con el 2%, los alcoholes grasos con el 0,4% y las aminos y amidas grasos con el porcentaje restante. [10] A continuación se muestra la distribución de diversos oleoquímicos en cuanto a la importación y exportación en nuestro país.

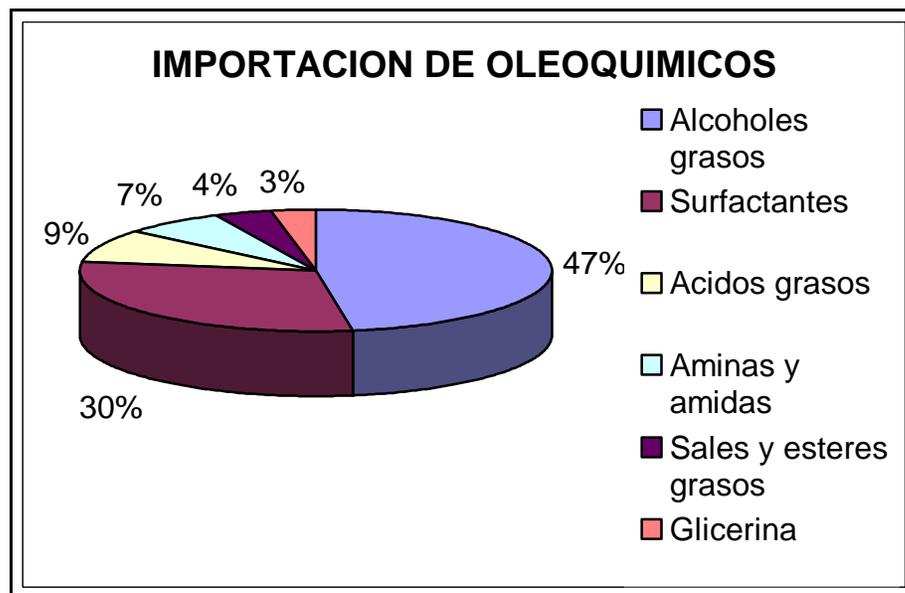


GRÁFICO 1. IMPORTACIÓN DE OLEOQUÍMICOS EN COLOMBIA 2002

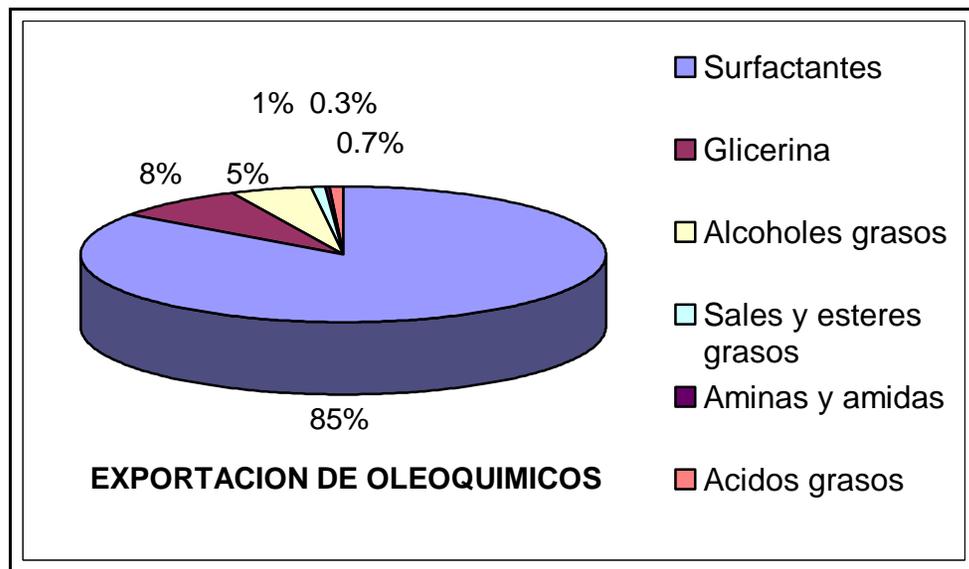
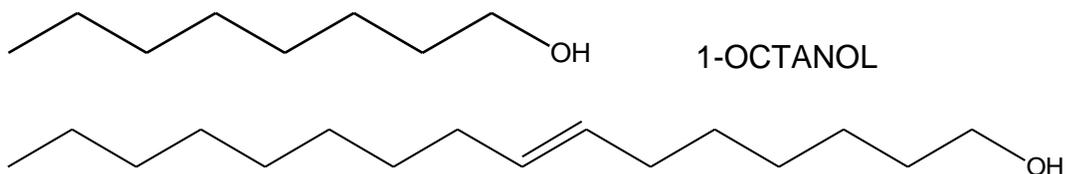


GRÁFICO 2. EXPORTACIÓN DE OLEOQUÍMICOS EN COLOMBIA 2002

Las anteriores cifras demuestran que la demanda de productos oleoquímicos por parte de la industria se satisface mediante las importaciones de productos oleoquímicos intermedios que se transforman localmente. Atendiendo a esta situación, para los años venideros se tienen dos escenarios: el pesimista y el optimista, la cristalización de uno u otro de los escenarios depende de las decisiones que sean tomadas en nuestro país con respecto al desarrollo de la industria oleoquímica.

2.3 ALCOHOLES GRASOS

Los alcoholes grasos son los alcoholes primarios alifáticos con una cadena carbonada que comprende entre 6 y 22 átomos de carbono y pueden ser de origen petroquímico o natural. La mayor parte (70%) de los alcoholes grasos producidos se utilizan como materia prima para la preparación de tensoactivos aniónicos o no iónicos [11]. Algunos ejemplos son las siguientes estructuras:



ALCOHOL PALMITOLEICO

Solamente los alcoholes primarios con cadenas de 8 a 18 átomos de carbono poseen propiedades tensoactivas. La presencia de un segundo grupo -OH aumenta su utilidad en cosméticos como por ejemplo: los alcoholes de la lanolina. Los alcoholes son químicamente inertes y no reaccionan durante la preparación del producto cosmético. Tienden a cristalizar en emulsiones terminadas a menos que sean cuidadosamente formuladas. Son generalmente sólidos céreos o líquidos dependiendo de su pureza. La obtención se suele realizar por hidrogenación de los correspondientes ácidos grasos naturales. Existen además distintos procesos de síntesis: el proceso Ziegler y el Oxo [14,16].

Un tensoactivo es una molécula anfífila, es decir que posee una parte polar y otra apolar, y debido a esta característica puede migrar hacia una superficie o interfase reduciendo la tensión superficial del medio donde se encuentra. Los tensoactivos son capaces de compatibilizar el agua con los aceites, permitiendo la formación de estructuras que asocian agua y aceite en una sola fase, llamada solución micelar u otra según el caso. Esta acción compatibilizadora se llama solubilización o co-solubilización y tiene muchas aplicaciones presentes y futuras. Prácticamente todas las aplicaciones provienen de las propiedades de los anfífilos en solución y de su capacidad de adsorberse en una superficie o interfase [12].

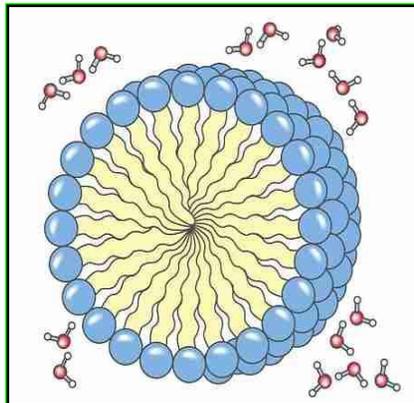


GRÁFICO 3. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE UNA MISCELA

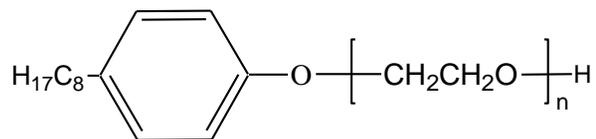
Los tensoactivos aniónicos son aquellos que en solución acuosa se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es generalmente un metal alcalino o un amonio cuaternario. A este tipo pertenecen los tensoactivos de mayor producción: detergentes como alquilbenceno sulfonado, jabones o sales de ácidos carboxílicos grasos, espumantes como el lauril éster sulfato ,etc.

Los tensoactivos aniónicos son aquellos que en solución acuosa se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es generalmente un metal alcalino o un amonio cuaternario. Los tensoactivos catiónicos son aquellos que se disocian en un catión anfífilo y un anión generalmente de tipo halogenado. Estos surfactantes se usan solamente en aplicaciones especiales donde la carga positiva del anfífilo produce

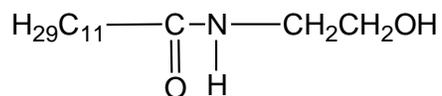
ventajas como en enjuagues o emulsiones asfálticas. En la mayoría de los casos corresponden a un grupo amonio cuaternario.

Los tensoactivos no iónicos en solución acuosa no forman iones, ya que su parte hidrofílica está formada por grupos polares no ionizados como: alcohol, tiol, éter o éster. Una gran parte de estos surfactantes son alcoholes o fenoles etoxilados (lavaplatos, champúes). Ciertos derivados del sorbitol producen surfactantes no tóxicos para uso farmacéutico o alimenticio.

Para los tensoactivos aniónicos, el alcohol se presenta en su forma sulfonada (ROSO_3H) o etoxilada y sulfonada ($\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3\text{H}$). En los tensoactivos no iónicos, el alcohol puede estar presente en su forma etoxilada ($\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$) pero también condensada con almidón o glucosa formando alquilpoliglucósidos (APG) [13]. Ejemplos de este tipo de compuestos son las siguientes estructuras:



OCTIL FENOL POLIETOXILADO



LAURIL MONO ETANOL AMIDA

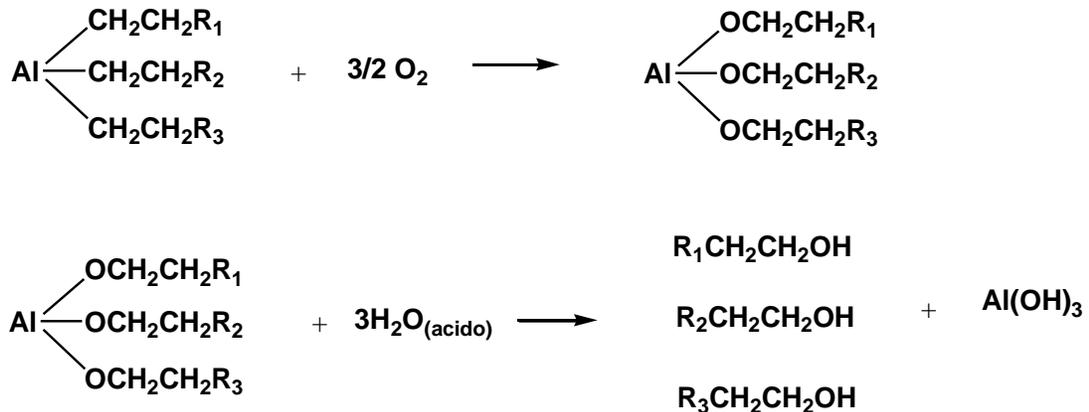
2.3.1 ALCOHOLES GRASOS PETROQUÍMICOS

Existen dos procedimientos que conducen a la formación de alcoholes sintéticos:

1. La Hidroformilación de Olefinas (proceso OXO) [14] : consiste en la adición de gas de síntesis a olefinas en presencia de un complejo organometálico $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, bajo presión (200 bar) y a $150\text{ }^\circ\text{C}$. La mezcla de aldehídos lineales y ramificados obtenidos es hidrogenada a continuación para obtener los alcoholes. La sociedad SHELL mejoró el procedimiento combinando las reacciones de metátesis e isomerización, optimizando de este modo el sistema catalítico para favorecer la hidroformilación lineal (80%) [15] .



2. La Oligomerización de Olefinas (Proceso ZIEGLER) [16] : El proceso Ziegler propone otra vía de síntesis de alcoholes lineales de número par de átomos de carbono. Esta técnica incluye la reacción de crecimiento de polietileno en presencia de un catalizador de trialkilaluminio, el proceso se interrumpe por la oxidación con aire y luego el alcohol es obtenido por hidrólisis.



Durante mucho tiempo prevaleció la vía petroquímica por dos ventajas principales: el bajo costo y la estabilidad del precio. Pero desde los años ochenta los alcoholes naturales se han vuelto muy competitivos.

2.3.2 ALCOHOLES GRASOS NATURALES

Los cetáceos, principalmente el Cachalote, fueron durante mucho tiempo una de las principales fuentes de abastecimiento en aceites y alcoholes grasos, creando toda una industria llamada "industria ballenera". Sin embargo, a partir de 1960 las medidas de protección de estos animales condujeron al abandono progresivo de esta materia prima. No obstante, desde 1902 Bouveault y Blanc [17] mostraron que era posible reducir los ésteres de ácidos grasos o aceites en alcoholes, con sodio metálico en presencia de un alcohol ligero. Esta síntesis conserva las insaturaciones en la cadena carbonada y no forma hidrocarburos como subproductos.

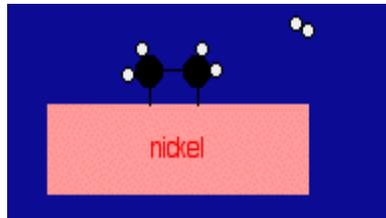
2.4 HIDROGENACIÓN EN OLEOQUÍMICA

En la hidrogenación catalítica de los lípidos pueden ocurrir dos situaciones diferentes:

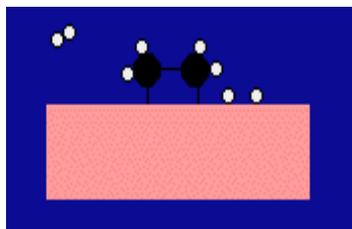
1. Una primera es la saturación parcial o total de los dobles enlaces presentes en la cadena hidrocarbonada. Esta operación se efectúa, entre otras cosas,

para mejorar la estabilidad del lípido frente a la oxidación y se le llama endurecimiento de aceites. La reacción se efectúa en fase gaseosa en presencia de un catalizador de Níquel, Platino o Paladio [18,19,20]. El proceso básicamente es el siguiente :

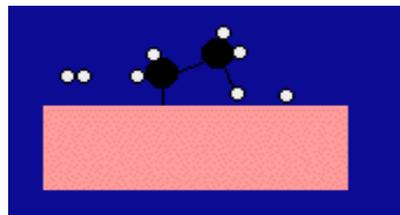
- La molécula de olefina se adsorbe sobre la superficie del níquel, por ejemplo.



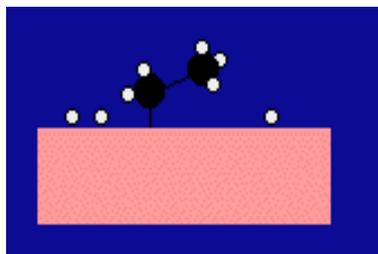
- La molécula de H_2 se adsorbe y se disocia en átomos.



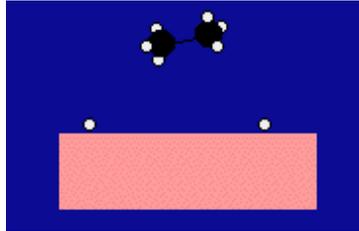
- El átomo de hidrógeno forma un enlace con uno de los carbonos.



- Otra molécula de hidrógeno se adsorbe y se disocia y un extremo se libera.



- La molécula producto ahora se encuentra completamente libre dejando así más espacio sobre la superficie para que se adsorban más moléculas de olefina e hidrógeno.



2. La segunda es la hidrogenación de la función carbonilo del sustrato. Esta es la vía para la obtención de alcoholes grasos naturales.

Aunque la hidrogenación directa de los triglicéridos es la vía más interesante (menos operaciones fundamentales), es poco utilizada. Se puede mencionar el empleo por la sociedad HENKEL de un procedimiento de síntesis directa de alcoholes grasos [21,22].

La hidrogenación de ácidos y ésteres es la más extendida aunque la reacción con los ácidos es más difícil ya que estos son menos reactivos y más corrosivos necesitando una técnica más compleja [23], además los rendimientos en alcohol son alterados por la reacción secundaria de esterificación entre el alcohol formado y el ácido no consumido. Es la hidrogenación de ésteres metílicos, obtenidos por metanólisis de aceites vegetales, la vía más adecuada en verdad para la preparación de alcoholes grasos.

2.5 HIDROGENACIÓN DE ÉSTERES EN ALCOHOLES

La función carbonilo de ésteres es menos reactiva que sus homólogos de tipo cetona o aldehído. Esta diferencia de reactividad proviene del carácter débilmente polarizable de la unión C=O de los ésteres, pero también del impedimento estérico propio de esta función.

La hidrogenación de ésteres para convertirlos en alcoholes es una reacción difícil que requiere condiciones severas de temperatura y de presión. Durante la reacción de hidrogenación del éster otras reacciones se pueden presentar, tales como:

1. Hidrólisis del éster
2. Reacción de transesterificación
3. Hidrogenación del éster resultante de la transesterificación

4. Pirólisis del éster resultante de la transesterificación
5. Hidrogenación del alqueno
6. Deshidratación del alcohol
7. Formación del éter
8. Esterificación

La reactividad de los ésteres fue estudiada de forma teórica por Taft [24], quien encontró que ésta variaba en función de la naturaleza de los grupos acilo (R-CO) y alcóxido (R'O-). Estos grupos inducen las variaciones de reactividad por la conjugación de efectos inductivos, mesoméricos y de impedimento estérico.

2.5.1 CATALIZADORES DE TIPO CROMITA

El sistema catalítico generalmente empleado en la industria para obtener los alcoholes grasos saturados es la Cromita de Cobre [25,26] . Desde 1931 estos sólidos fueron estudiados en los procesos de hidrogenación de ésteres por Saber y col. [27,28], quien señaló el carácter equilibrado y reversible de la transformación. En efecto, el equilibrio de la reacción es desplazado hacia el alcohol a bajas temperaturas y altas presiones. Rieke y col. [32] estudiaron la hidrogenación del dodecanoato de metilo (laurato de metilo) sobre cromita de cobre. Ellos mostraron la presencia de subproductos de la reacción tales como: aldehídos, éteres, ácidos, ésteres grasos así como diferentes hidrocarburos saturados e insaturados (C₁₁, C₁₂, C₂₃). Para estos autores la hidrogenación del éster metílico pasa por la formación de un hemicetal. Sin embargo, la débil actividad intrínseca de este sistema necesita de condiciones de operación severas tanto de temperatura como de presión (250-300°C, 200-350 bar). El catalizador está compuesto de una mezcla de CuO y de CuCr₂O₄. La incorporación de Bario en la formulación catalítica tiende a incrementar el tiempo de vida del catalizador [29] .

En el plano cinético, Muttzall y Van Den Berg estudiaron la hidrogenación de ésteres simétricos en presencia de cromita de cobre [30]. Los principales resultados fueron los siguientes:

- La velocidad de la reacción aumentaba con la longitud de la cadena hidrocarbonada.
- La velocidad tendía a aumentar en el transcurso de la reacción.

Ellos observaron igualmente que la producción de agua provenía de la reducción de CuO en Cu, quien era el centro activo, y que además el agua no favorecía la solubilidad del hidrógeno en el medio de reacción. Por otro lado, Stall y col. mostraron que la unión del agua al reactivo no modificaba la actividad [31]. Sin embargo, la unión de una pequeña cantidad de ácido láurico (0.25%) en la hidrogenación de palmitato de metilo disminuía la actividad del catalizador. No

obstante, estos autores observaron la formación del alcohol graso, lo que mostró que el catalizador no era desactivado y que la adsorción del ácido sobre el catalizador inhibe la del éster, por lo que la calidad del sustrato tiene una gran influencia en la actividad del catalizador.

En un plano práctico, la principal reacción secundaria encontrada en la hidrogenación del éster, en presencia de estos sistemas, es la formación de hidrocarburos por deshidratación y por hidrogenólisis del alcohol.

Para la obtención de alcoholes grasos los sistemas tipo cromita de zinc son utilizados a menudo, pero las condiciones de reacción son todavía más severas que las de sus homólogos a base de cobre, ya que la hidrogenación del alcohol en la que se forma hidrocarburo es el principal proceso secundario encontrado en estos sistemas, ya sea la hidrogenación o la isomería cis-trans. Sin embargo, a 300°C y 270 bar el rendimiento global el alcoholes puede superar el 90% [32] .

2.5.2 CATALIZADORES MONOMETÁLICOS

De forma general, son los metales del grupo VIII quienes empleados en forma pura pueden ser selectivos para la hidrogenación de ésteres. Ellos presentan comportamientos diferentes, algunos son hidrogenantes sólo hasta la formación de ácido, mientras que otros son selectivos en la formación de alcoholes.

Clauss y col. [33] estudiaron metales diferentes del grupo VIII en la hidrogenación del acetato de metilo y de etilo. El Paladio sobre alúmina no mostró ninguna capacidad para hidrogenar el éster. El Rodio, el Platino y el Níquel presentan una actividad hidrogenante, pero la selectividad en alcohol es muy poca; estos metales conducen principalmente a la formación de hidrocarburos y de ácido acético. De forma contraria, el cobre presenta una fuerte selectividad en etanol en detrimento de la actividad [34].

El Renio parece activar la hidrogenación de ácidos carboxílicos [35,36]; sin embargo, este metal muestra ser selectivo hacia hidrocarburos. La unión de un segundo metal tal como el osmio, el rutenio [37] o el paladio [38] aumenta las propiedades catalíticas, actividad y selectividad de este metal. Paralelamente, el rutenio es capaz de hidrogenar ácido acético [39] y la adición de cromita de cobre al medio de reacción permite aumentar la selectividad en el alcohol [40].

Se ha reportado que el Paladio sobre alúmina no es activo. Sin embargo, cuando este metal esta asociado al zinc puede ser selectivo hacia la formación de alcohol [41]. De la misma manera, aunque en la hidrogenación del oleato de metilo con paladio depositado sobre oxido de zinc Wehner y Gustafson [42] obtuvieron una selectividad en alcoholes del 72% al 50% de alcohol insaturado, el análisis de XPS (espectroscopia de fotones de rayos X) de Pd/ZnO puso en evidencia la presencia de zinc en el estado reducido, que podría interaccionar con el paladio (estado de

oxidación 0) [43], lo que lleva a pensar que este sistema puede ser considerado como un catalizador bimetálico [42].

Paralelamente, ciertas mezclas más o menos complejas a base de cromo, de cobre y/o de zinc asociadas a diversos promotores tales como el cadmio, el aluminio, el magnesio y el hierro han sido estudiadas [44, 45]. Estos catalizadores aumentan la actividad y la selectividad en alcohol. Ellos participan en la activación de la unión éster, pero la severidad de las condiciones reaccionantes hacen que su utilización sea costosa. De hecho, los trabajos actuales se orientan hacia la formulación de catalizadores bimetálicos, generalmente más activos.

2.5.3 CATALIZADORES BIMETÁLICOS

El análisis bibliográfico [1] muestra que la hidrogenación selectiva de la función C=O necesita la presencia conjunta de un centro metálico y de un centro electro deficiente. Este último puede ser en ciertos casos el soporte (TiO_2 , ZnO), pero también puede ser un segundo metal como el estaño, el germanio, el galio, el plomo o el hierro. La incorporación de este segundo metal puede hacerse simultáneamente a la del metal del grupo VIII (co-impregnación de sales metálicas) o consecutivamente (reacción del precursor sobre el catalizador monometálico).

En la obtención de alcoholes por hidrogenación de ésteres, los metales hidrogenantes más frecuentemente encontrados son el rutenio, el rodio, el renio y el níquel y el promotor más común en las formulaciones bimetálicas parece ser el estaño. Los sistemas Rh-Sn y Ni-Sn fueron estudiados por Ferretti [46] en la hidrogenación del acetato de etilo en etanol. Estos sólidos fueron preparados por la reacción de tetrabutyl estaño sobre los monometálicos Ni/SiO₂ y Rh/SiO₂ prereducidos con hidrógeno, los cuales condujeron a la formación de intermetálicos en la superficie. Estos catalizadores fueron activos y selectivos para la reacción considerada. De todas formas, el rodio fue más activo que el níquel. Además, para este metal la actividad y selectividad en etanol aumenta linealmente con la proporción de estaño, porque el estaño jugaría un doble papel: de una parte disminuyendo la actividad hidrogenante del rodio al bloquear ciertos sitios y de otra parte aumentando la velocidad global de la reacción.

Narasimhan y col. [47] obtuvieron un 75% de selectividad en alcohol oleico con una conversión del 81% con un catalizador RuSnB soportado en alúmina. En este caso, la hidrogenación del oleato de metilo se realizó en un autoclave a 270°C y 4.4 Mpa. Este catalizador fue preparado por co-impregnación de precursores metálicos (RuCl_3 , SnCl_2) y luego reducido con borohidruro de sodio. Barrault y col. [48] no pudieron obtener la selectividad observada por Narasimhan y col., puesto que en sus investigaciones evidenciaron la formación de ésteres grasos (oleato de oleílo) provenientes de la reacción de transesterificación entre oleato de metilo y el alcohol oleico producido.

El Cobalto que es utilizado en los procesos de tipo Fischer-Tropsch, pero también en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados [49], ha sido el menos estudiado en hidrogenación de ésteres. De todas formas este metal parece promover la reacción, ya que se logra una selectividad en alcohol insaturado igual o superior a aquella obtenida con Rutenio.

2.6 VARIABLES QUE AFECTAN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN

Generalmente, parámetros tales como: cantidad de catalizador, tamaño de partícula en el catalizador, temperatura del sistema, concentración del sustrato y la presión de reacción cuando se usa un reactivo gaseoso, como en este caso, son variables importantes en reacciones catalíticas heterogéneas [50].

2.6.1 TRANSPORTE DE MASA

Antes que los reactivos se adsorban sobre los sitios activos, estos deben entrar en contacto con la superficie catalítica y este factor es probablemente el menos entendido. En una reacción catalítica heterogénea los reactivos tienen que entrar en contacto con los sitios activos sobre las partículas del catalizador las cuales no están distribuidas uniformemente en el medio de reacción. En este caso el avance de la reacción y, en muchos casos la naturaleza de los productos, puede ser determinada no por la velocidad a la cual la reacción toma lugar en los sitios activos, sino por el transporte de los reactivos hacia estos.

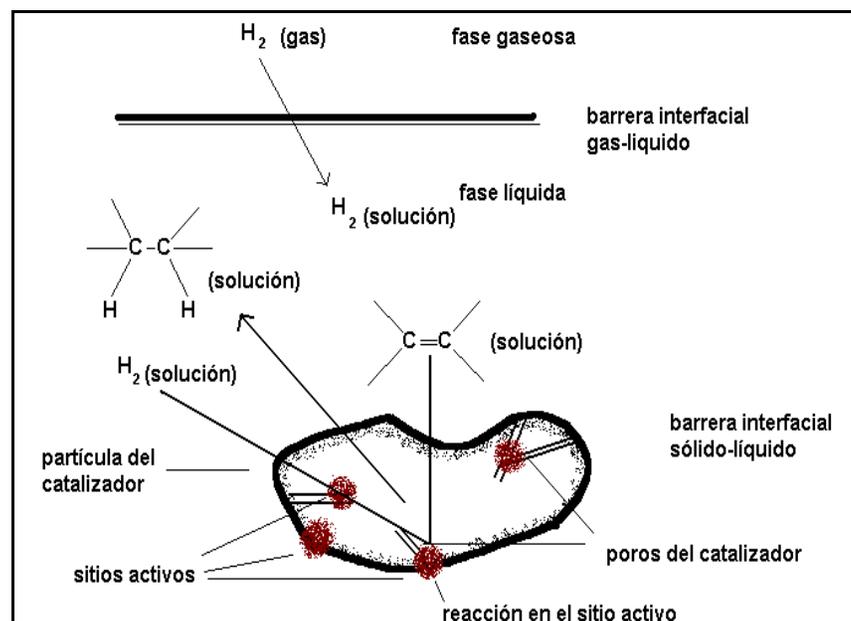


GRÁFICO 4. FENÓMENOS DE TRANSPORTE INVOLUCRADOS EN UNA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN

La anterior figura ilustra los factores asociados con el transporte del reactivo en una hidrogenación en fase líquida de un alqueno por catálisis heterogénea. Las tres fases: hidrógeno gaseoso, el solvente líquido que contiene el hidrógeno disuelto y la olefina y el catalizador sólido, están separadas por barreras interfaciales gas/líquido y líquido/sólido. Es necesario que los reactivos crucen estas barreras, las cuales son la distinción primaria entre la catalisis homogénea y heterogénea.

Una molécula de hidrógeno tiene que atravesar la interfase gas/líquido para disolverse en la fase líquida. Entonces tiene que migrar a través de la solución y la barrera líquido/sólido antes de que pueda alcanzar la partícula del catalizador, donde encuentra un sitio activo, se adsorbe y es activada. Cuando los sitios activos están sobre la superficie del catalizador esto es relativamente fácil. En la mayoría de los casos el catalizador está compuesto de partículas metálicas pequeñas soportadas sobre materiales porosos, de modo que el hidrógeno tiene que migrar a través de los poros del soporte antes que alcance un sitio activo para la adsorción.

El alqueno, estando en solución, no tiene que pasar a través de la barrera gas/líquido pero éstas moléculas aún tienen que moverse a través de la solución hacia el catalizador, ir por la barrera líquido/sólido y migrar al catalizador para alcanzar los sitios activos. La reacción puede tomar lugar entre el hidrógeno adsorbido y el alqueno para producir el alcano. Entonces este se readsorbe, migrando desde el catalizador, pasando a través de la interfase sólido/líquido y finalmente entra a la solución.

Además de estos pasos de transporte de masa, la conducción de calor puede ser también importante en procesos de catálisis heterogénea. Para las reacciones exotérmicas el calor generado en el sitio catalítico debe ser disipado del catalizador y entrar al medio de reacción, mientras que el calor debe ser suministrado a los sitios activos en las reacciones endotérmicas.

De todos estos pasos, sólo la adsorción de los reactivos, la reacción entre las especies adsorbidas y la desorción del producto son reacciones químicas. El resto son procesos físicos que pueden influir fuertemente no sólo en la velocidad aparente sino también en la naturaleza de los productos obtenidos.

2.6.2 CANTIDAD DE CATALIZADOR

Una reacción catalítica puede ser considerada para caracterización por un factor cinético K_r y un factor de transporte de masa K_m . La relación de estos factores y de la cantidad de catalizador, x , está dada por la siguiente ecuación :

$$r = \frac{K_r K_m x}{K_r x - K_m}$$

donde r es la velocidad de la reacción. Cuando el transporte de masa es un factor insignificante en la reacción K_m se acerca a 0 y r se hace igual a $K_r x$. Con cantidades mayores de catalizador $r = K_m$ para una reacción controlada por efectos de transporte de masa. Así, hay cierta contribución de K_r y K_m en todas las reacciones catalíticas heterogéneas.

Es importante reconocer que cualquier cambio en la cantidad de catalizador usado afectará la velocidad observada, aún cuando las reacciones químicas sean limitadas. Sin embargo, cuando la velocidad observada es normalizada a una unidad en peso de catalizador, la velocidad normalizada no se verá modificada por cambios en la cantidad de catalizador usado si la reacción no es limitada por transporte de masa, ya sea por interfases gas/líquido o líquido/sólido. Esto provee un procedimiento más simple para determinar si una reacción está siendo limitada por fenómenos de transporte de masa. Sólo es necesario hacer la reacción bajo las condiciones comunes y entonces repetirla usando la mitad del catalizador. Si las velocidades normalizadas están dentro de un 5% de una respecto a la otra, entonces la limitación por transporte de masa es mínimo. Es mejor usar una cantidad más pequeña de catalizador para la segunda reacción. Si una cantidad mayor es usada el aumento en cantidad podría ser suficiente para colocar limitaciones de transporte de masa en la reacción y por tanto no provee una evaluación óptima de las condiciones estándar de la reacción.

Para una velocidad de agitación dada y por tanto una cantidad de hidrógeno disponible en solución, variar la cantidad del catalizador es también una forma razonable de modificar la disponibilidad del hidrógeno para el catalizador. Una gran cantidad de catalizador representa una gran área interfacial líquido/sólido. Para reacciones que requieran una alta disponibilidad de hidrógeno se deben usar pequeñas cantidades de catalizador, mientras que para reacciones que requieran baja disponibilidad de hidrógeno se deben usar cantidades más grandes de catalizador.

2.6.3 AGITACIÓN

La agitación de una reacción heterogénea es importante para mantener las partículas del catalizador suspendidas tan uniformemente como sea posible en el medio de reacción. En la mayoría de los casos una agitación vigorosa es suficiente para generar una suspensión óptima del catalizador. En ningún caso, la agitación debería ser tan severa que las partículas del catalizador lleguen a estar pegadas al reactor, lejos de la mezcla reactiva, y por tanto no indisponibles para promover la reacción.

Cuando se usa un reactivo gaseoso, la agitación es muy importante para facilitar el transporte de las moléculas de gas a través de la interfase gas/líquido. Entre mayor sea la velocidad de agitación, mayor será el área superficial del líquido expuesto al gas y más moléculas de gas podrán pasar a través de la interfase a la

solución. Por tanto, la calidad de la agitación puede ser usada como una forma conveniente de controlar la cantidad de reactivo gaseoso que es disuelto y por consiguiente, disponible al catalizador. Aumentar la agitación afecta el factor de transporte de masa, K_m , pero no el factor cinético, K_r , de modo que con una agitación lo suficientemente alta los efectos del transporte de masa pueden ser minimizados. Para determinar si el transporte de masa a través de la interfase gas/líquido es el paso limitante de la reacción, se deben hacer reacciones a diferentes velocidades de agitación, manteniendo todos los otros parámetros constantes.

2.6.4 DIFUSIÓN EN LOS POROS Y TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS DEL CATALIZADOR

Un aspecto del transporte de masa que no es fácilmente medido es el efecto sobre la velocidad de la reacción causado por la difusión de los reactivos a través de los poros del catalizador para alcanzar un sitio activo y la migración de las moléculas de los productos de regreso a través de los poros hacia la interfase líquido/sólido y luego hacia la solución.

Las moléculas gaseosas más pequeñas migrarán dentro de los poros del soporte catalítico más rápido que los sustratos orgánicos más grandes. Si se necesita para una reacción alta disponibilidad de hidrógeno, debe usarse un catalizador que tenga sitios activos sobre o cerca de la superficie y no uno que los tenga dentro de los poros. Es mejor, por tanto, en estos casos usar partículas de catalizador pequeñas hechas de soportes que tengan poros grandes ampliamente distribuidos por toda su estructura para proveer un acceso fácil a los sustratos sobre los sitios activos presentes en el soporte catalítico. Generalmente los catalizadores usados para estas reacciones en tres fases son polvos bien finos con los cuales estas limitaciones difusionales son mínimas.

2.6.5 PRESIÓN

Aumentar la presión del reactivo gaseoso no sólo aumenta la cantidad presente de este en la fase gaseosa, sino que también aumenta el transporte por la fase gas/líquido y la solubilidad del gas en el líquido. Esto facilita el transporte líquido/sólido de estas especies. Todos estos factores aumentan la disponibilidad del reactivo gaseoso hacia el catalizador.

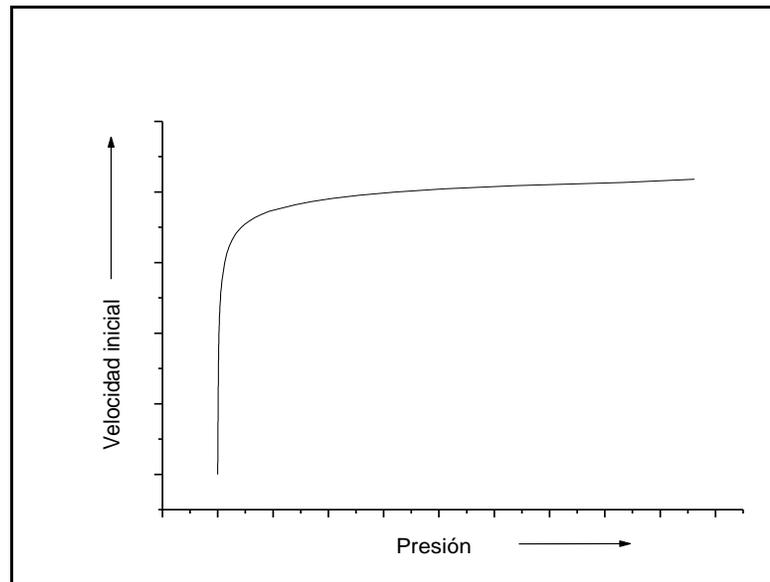


GRÁFICO 5. RELACIÓN ENTRE LA PRESIÓN Y LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

El gráfico 5 muestra una curva típica para la relación entre la presión de hidrogenación y la velocidad de reacción a una agitación y cantidad de catalizador fijas. A valores bajos un aumento en la presión promueve un aumento en la velocidad, pero por encima de un valor dado el aumento en la presión tienen poco o ningún efecto sobre la velocidad.

A presiones bajas el control del transporte de masa es evidente, mientras que a presiones más altas la velocidad de la reacción es controlada por procesos químicos y por tanto un aumento en la presión del hidrógeno tiene un pequeño efecto. Generalmente es necesario usar presiones en exceso desde 65 hasta 100 bar y muchas hidrogenaciones son llevadas a cabo a presión ambiente o ligeramente mayor. En la mayoría de los casos si una reacción no ocurre bajo una presión de 100 atmósferas sería buena idea reexaminar el sistema de reacción con atención especial al catalizador y el solvente usado y explorar otras posibilidades que pudieran afectar la reacción a presiones bajas.

2.6.6 TEMPERATURA

Todos los procesos de fisorción y quimisorción que ocurren en la reacción están afectados por los cambios en la temperatura. El transporte de masa también se ve influenciado por estos cambios pero a un grado mucho menor. Un cambio significativo en la velocidad de la reacción, cuando la temperatura es modificada, indica que las limitaciones por transporte de masa son mínimas o no existen. Los cambios en la temperatura deberían hacerse con cuidado, especialmente si se desea obtener una alta selectividad en alguno de los productos. Las temperaturas

más altas pueden causar una pérdida de selectividad, reacciones colaterales indeseadas y un acortamiento de la vida del catalizador.

2.7 METALES HIDROGENANTES

Los metales comúnmente utilizados en reacciones de hidrogenación son el cobalto, el níquel, el rodio, el paladio, el iridio y el platino. Estos metales debido a su configuración electrónica tienen la capacidad de formar enlaces con iones de hidrógeno en forma de hidruro, los cuales pueden transferirse a otras moléculas con insaturaciones, las cuales también forman enlaces con el metal. Cada uno de estos responde de forma distinta de acuerdo a la reacción de hidrogenación en que se utilice y a la forma en que el material catalítico este preparado. En este caso se utiliza el níquel y el cobalto.

2.7.1 NÍQUEL

TABLA 2*. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DEL NÍQUEL

Ni NÍQUEL	28
Peso atómico	58,6934 g/mol
Estados oxidación	2,3
Punto de fusión	1728 K
Punto de ebullición	3186 K
Densidad	8,9 g/cm ³
Configuración electrónica	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Propiedades ácido/base	básico
Estructura cristal	Cúbica centrada en las caras
Electronegatividad	1,91
Calor de vaporización	370,4 kJ/mol
Calor de fusión	17,47 kJ/mol
Conductividad eléctrica	14,3 x 10 ⁶ W ⁻¹ m ⁻¹
Conductividad térmica	90,7 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (a 300 K)
Calor específico	440 JKg ⁻¹ K ⁻¹ (a 300 K)
Primer potencial ionización	737,1
Radio atómico	1,49 Å
Radio covalente	1,21 Å

* Tomada de www.wikipedia.org/níquel/

2.7.2 COBALTO

TABLA 3*. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL COBALTO

Co COBALTO	27
Peso atómico	58,93 g/mol
Estados oxidación	2,3
Punto de fusión	1768 K
Punto de ebullición	3200 K
Densidad	8,9 g/cm ³
Configuración electrónica	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Propiedades ácido/base	anfótero
Estructura cristal	hexagonal
Electronegatividad	1,88
Calor de vaporización	376,5 kJ/mol
Calor de fusión	16,19 kJ/mol
Conductividad eléctrica	17,2 x 10 ⁶ W ⁻¹ m ⁻¹
Conductividad térmica	100 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (a 300 K)
Calor específico	420 JKg ⁻¹ K ⁻¹ (a 300 K)
Primer potencial ionización	760,4
Radio atómico	1,52 Å
Radio covalente	1,26 Å

* Tomada de www.wikipedia.org/cobalto/

2.8 METALES PROMOTORES

Se han utilizado como metales promotores en reacciones de hidrogenación para obtener alcoholes grasos Fe, Ge, Pb, Zn y Sn [51]. Últimamente se ha dirigido especial atención al Sn por sus propiedades como ácido de Lewis y por su carácter anfótero, además de que se han obtenido resultados sobresalientes en obtención de alcoholes grasos insaturados [52]. En este caso su principal objetivo es capturar los grupos carbonilo de los ésteres y forzar a que la hidrogenación se presente en estos carbonos y no en los que presentan las insaturaciones entre 2 carbonos.

TABLA 4*. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL ESTAÑO

Sn ESTAÑO	50
Peso atómico	118,710 g/mol
Estados oxidación	4, 2
Punto de fusión	505,12 K
Punto de ebullición	2876 K
Densidad	7,31 g/cm ³
Configuración electrónica	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² p ²
Propiedades ácido/base	Anfótero
Estructura cristal	Tetragonal
Electronegatividad	1,96
Calor de vaporización	290,37 kJ/mol
Calor de fusión	7,2 kJ/mol
Conductividad eléctrica	8,7 10 ⁶ W ⁻¹ m ⁻¹
Conductividad térmica	66,6 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (a 300 K)
Calor específico	0,228 Jg ⁻¹ K ⁻¹ (a 300 K)
Primer potencial ionización	7,344
Volumen atómico	16,30 cm ³ /mol
Radio atómico	1,62 Å
Radio covalente	1,41 Å
Sintético	No

* Tomada de www.wikipedia.org/estaño/

3. METODOLOGÍA

3.1 ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DE LA MATERIA PRIMA

Se utilizó para el presente trabajo Aceite de palma vegetal crudo elaborado por la planta VINSER S.A ubicada en el municipio de Buga – Valle del Cauca. Se hicieron los siguientes análisis fisicoquímicos:

3.1.1 DENSIDAD

Esta es una constante que no varía mucho para un aceite determinado cuando está puro y fresco, pero es afectada por la edad, rancidez y cualquier tratamiento especial que se le haga al aceite. Para el aceite de palma se registra un rango de valores entre 0.918 – 0.910 g/mL. [53]

La densidad se determina por medio del picnómetro a 25 °C. Se hizo por triplicado. Se utiliza la siguiente fórmula para hacer una corrección por la temperatura:

$$G = G' + 0.00064(T-25)$$

3.1.2 ÍNDICE DE REFRACCIÓN

En las sustancias grasas el índice de refracción varía en forma igual a la densidad. Ambos aumentan al incrementarse la proporción de ácidos no saturados y a medida que aumenta el peso molecular. Para el aceite de palma se registra un rango de valores entre 1.4560-1.4530. [53]

Se determina en un refractómetro Abbé a 25 °C.

3.1.3 ÍNDICE DE ACIDEZ

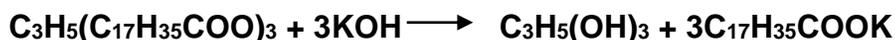
Se entiende por índice de acidez, o valor ácido, los miligramos de KOH necesarios para saturar los ácidos grasos libres contenidos en un gramo de muestra. El resultado de la titulación también puede expresarse como porcentaje de ácido oleico.

Para calcularlo se tomaron de 2.0 a 2.5 g de aceite de palma y se disolvieron en éter etílico. Se adiciona fenolftaleína y se procede a titular con una solución estandarizada de NaOH 0.12 N. Se hizo por duplicado.

3.1.4 ÍNDICE DE SAPONIFICACIÓN

El índice de saponificación es el número de miligramos de KOH requeridos para saponificar un gramo de aceite o grasa. El índice de saponificación del aceite de palma comestible se encuentra en el siguiente rango de valores : 205-195 [53].

La reacción que ocurre es la siguiente :



Para calcularlo se toman de 2.0-2.5 g de aceite de palma en un balón aforado al cual se le adiciona 25 mL de KOH 0.1 N. Paralelamente se toma un blanco con el KOH pero sin el aceite. Se somete a reflujo los dos sistemas durante 45 minutos que es el tiempo aproximado para que la muestra se saponifique por completo. Posteriormente se titulan las 2 soluciones con HCl 0.5 N utilizando fenolftaleina como indicador. Se restan los dos volúmenes y así se obtienen los miliequivalentes de KOH necesarios para saponificar la muestra. Se hizo por duplicado.

3.1.5 ÍNDICE DE PERÓXIDOS

Se utiliza para cuantificar la rancidez de la grasa en la cual se determinan todas las sustancias presentes que oxidan el yoduro de potasio. Para calcularlo se toman de 2.0-2.5 g de aceite en un enlarmeyer y se disuelven en 125 mL de una mezcla cloroformo: ácido acético 1:3. Luego se adicionan 2.5 mL de una solución saturada de yoduro de potasio. Se tapa el enlarmeyer y se deja en la oscuridad durante 1 minuto exacto. Posteriormente se adicionan 25 mL de agua destilada y se procede a titular con una solución de tiosulfato de sodio 0.01N hasta casi desaparición del color amarillo, entonces se utiliza como indicador unas cuantas gotas de una solución de almidón al 1% hasta el punto final, donde desaparece el color azul. Previamente se hace un blanco utilizando todos los reactivos a excepción del aceite.

3.1.6 PRUEBA DE RANCIDEZ OXIDATIVA

El reactivo es una solución etérea de floroglucina en medio ácido que se mezcla con 5 mL del aceite en una relación 1:1, la cual en presencia de aldehídos da una coloración roja.

3.2 NEUTRALIZACIÓN DEL ACEITE

Una vez conocido el índice de acidez del aceite se procede a neutralizarlo con una solución 0.1 N de KOH en metanol de acuerdo a la relación estequiométrica.

3.3 OBTENCIÓN DE ÉSTERES METÁLICOS

Se mezclan las siguientes cantidades en un balón de tres bocas :

TABLA 5. CANTIDADES ESTEQUIOMÉTRICAS PARA OBTENER 50 mL DE ÉSTERES METÁLICOS

REACTIVO	CANTIDAD
ACEITE DE PALMA	67 g
KOH/METANOL 0.1 N	3 mL
METÓXIDO DE SODIO/METANOL	0.8 g
METANOL	17.5 g

El metóxido de sodio es preparado a partir de sodio metálico, el cual se adiciona a un exceso de metanol. Después de detenerse la reacción que es espontánea y exotérmica, se procede a evaporar el metanol remanente y a separar el sólido. Este se disuelve al momento de la reacción en 10 mL de metanol ya que actúa como un catalizador homogéneo. El sistema se somete a reflujo durante 4 horas a 65 °C. Después se deja enfriar durante 1 hora para decantar la glicerina formada en el proceso. Las dos fases obtenidas se llevan a un embudo donde se separan y luego el producto es lavado varias veces con agua destilada hasta pH neutro, para eliminar el metóxido remanente. Posteriormente en un rotavaporador se elimina el agua del lavado y se obtiene de esta manera el material de partida: los ésteres metálicos para la reacción de hidrogenación.

3.4 SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DE LOS SÓLIDOS

Los catalizadores a utilizar en el presente estudio que se basan en óxido de estaño son:

- SnO₂ puro
- SnO₂ como soporte para catalizadores mono y bimetálicos tipo Ni-Sn y Co-Sn en las siguientes proporciones :

TABLA 6. SISTEMAS CATALÍTICOS PREPARADOS

CATALIZADOR	% Ni	% Co	% Sn
1			2
2	0.1		
3	0.5		
4	1.0		
5		0.1	
6		0.5	
7		1.0	
8	0.1		2
9	0.5		2
10	1.0		2
11		0.1	2
12		0.5	2
13		1.0	2
14		0.1	1
15*		0.1	2

* Este catalizador está soportado sobre óxido de Zinc.

3.4.1 PREPARACIÓN DE LA CASITERITA

El método de precipitación controlada es un método que permite obtener sólidos con partículas de alta pureza que presentan un tamaño de partícula y morfología determinada [54,55]. Estos polvos se obtienen a partir de sales metálicas del tipo M_mX_n y de alcóxidos de fórmula general $M(OR)_n$ que están en un solvente como el agua [55], donde se destacan la hidrólisis de alcóxidos y la precipitación de dióxido de estaño hidratado en soluciones de Sn^{+4} o Sn^{+2} por adición de NH_4OH [54]. En este caso se parte de dicloruro de estaño, el cual se disuelve en medio ácido y se mezcla con hidróxido de amonio al 28% hasta obtener un pH de 6.25. A este pH se obtiene principalmente la fase cristalina del óxido de estaño. Posteriormente, se hace una serie de lavados con una solución de dietilamina para eliminar el cloro, se filtra, se seca a 60 °C y se calcina a 450 °C por 10 horas. De esta manera se obtiene el soporte, el óxido de estaño.

Lo anterior se resume en el siguiente diagrama de flujo:

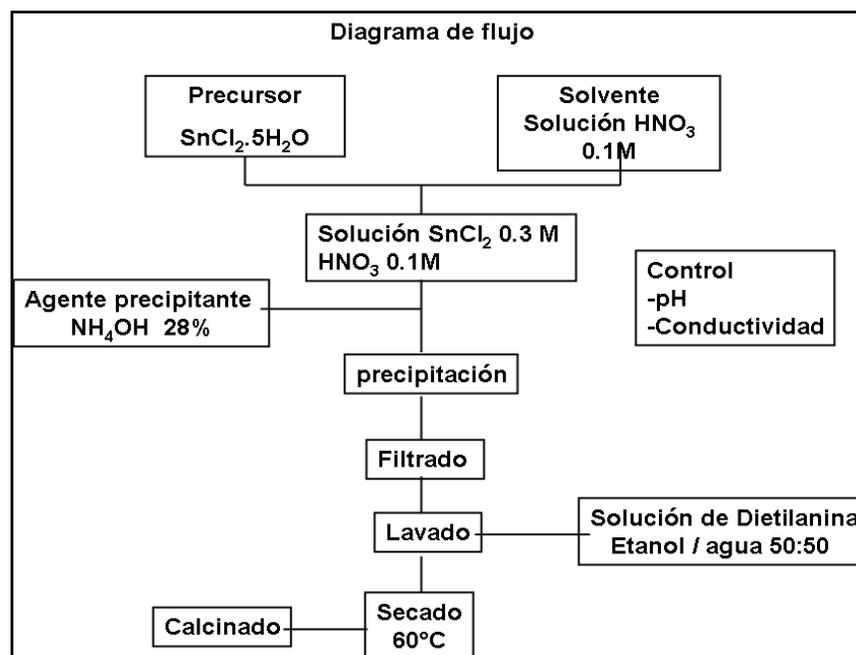


GRÁFICO 6. DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA OBTENCIÓN DE DIÓXIDO DE ESTAÑO

3.4.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS

La preparación de los catalizadores soportados se realiza por el método de impregnación, donde el soporte es puesto en contacto con las soluciones acuosas de las sales metálicas (precursor) a una concentración de 0.1 M. Las sales utilizadas fueron las siguientes:

- SnCl₄·5H₂O (99% Carlo Erba)
- CoCl₂·6H₂O (99% Fisher Scientific)
- NiCl₂·6H₂O (97% JT.Baker)

El agua es luego evaporada por calentamiento en una plancha a 60°C. El sólido así obtenido es sometido a operaciones de secado, de calcinación y de activación.

El siguiente esquema resume el proceso :

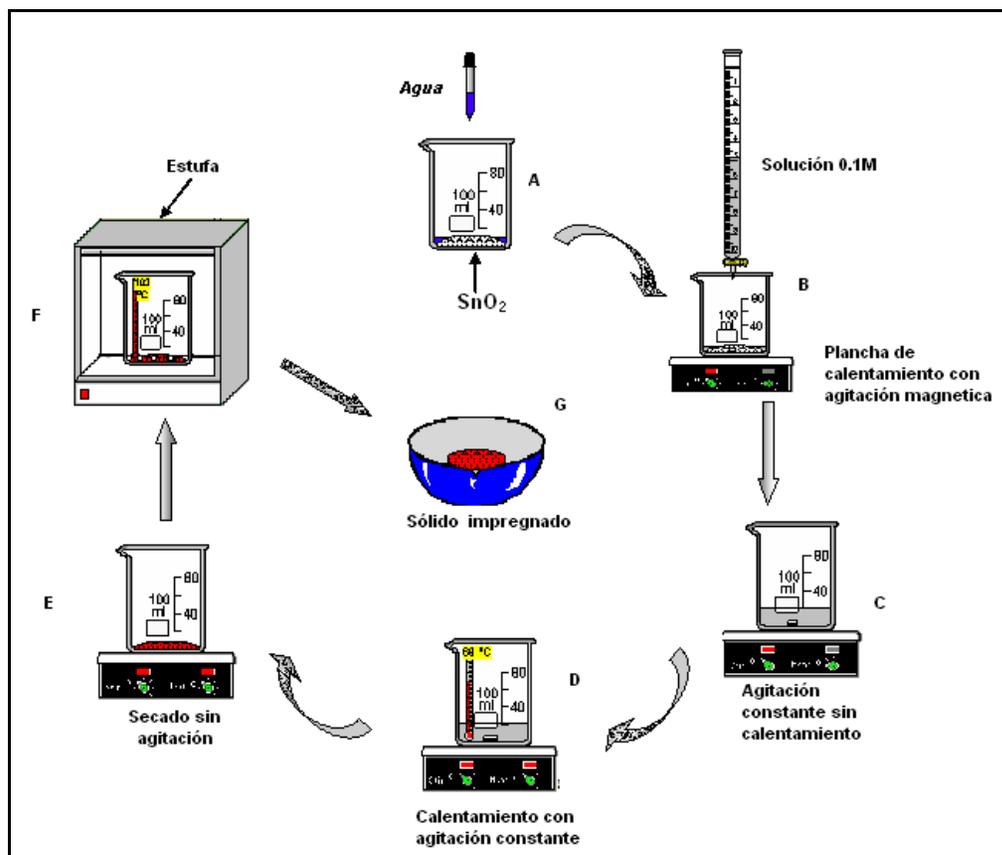


GRÁFICO 7. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES POR IMPREGNACIÓN

El proceso de calcinación se realizó a 450°C en un calcinador RACK SICO TEMP MOD con flujo de aire a 10L/h . En este calentamiento se consideró la siguiente rampa de temperatura:

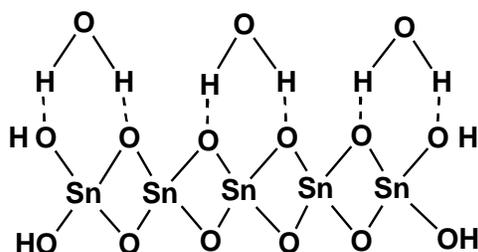
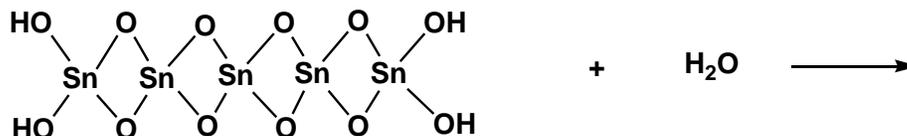
- $25\text{-}110^{\circ}\text{C}$ ($4^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
- 110°C (1 hora)
- $110\text{-}450^{\circ}\text{C}$ ($4^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
- 450°C (8 horas)

El proceso de activación del catalizador se hace previo a la reacción a 10L/h con flujo de Hidrógeno grado 5.0 (AGA) según la siguiente rampa de temperatura:

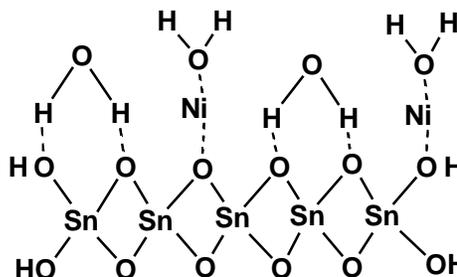
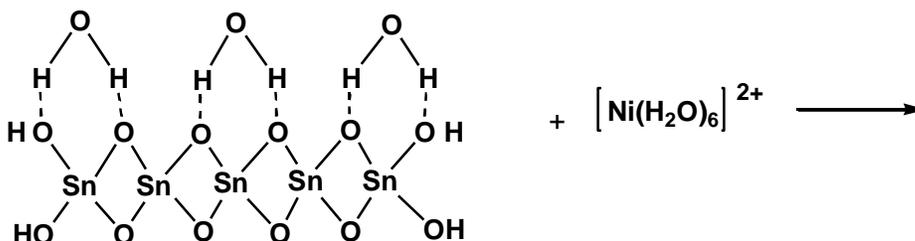
- $25\text{-}400^{\circ}\text{C}$ ($4^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
- 400°C (4 horas)

El catalizador se guarda durante 12 horas aproximadamente en un vial purgado con atmósfera de hidrógeno en un desecador y luego se procede a utilizarse en la reacción de hidrogenación. El proceso químico de la preparación de los catalizadores puede ser descrito de la siguiente manera:

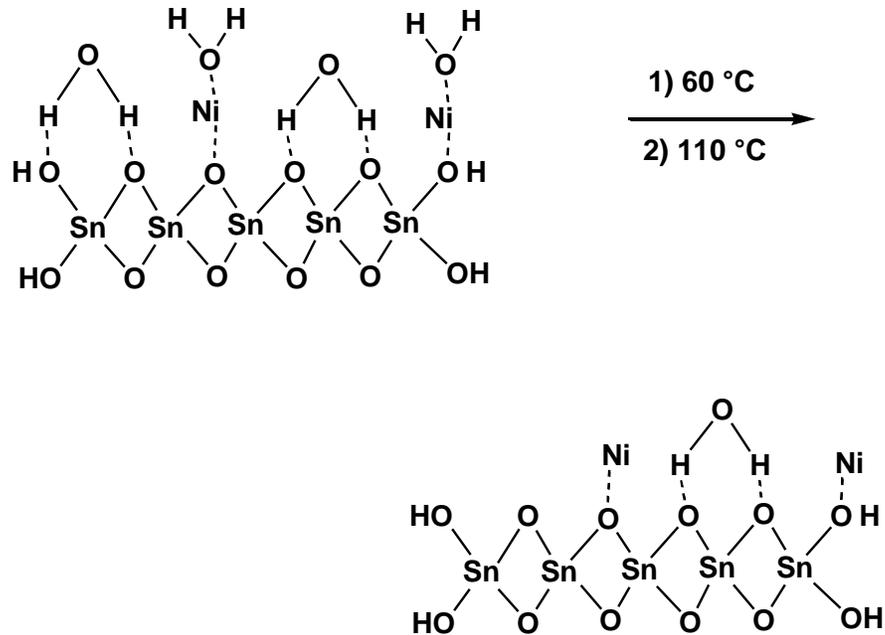
- Inicialmente el soporte se humedece para que haya una mejor difusión de las sales metálicas que se adicionan a continuación y así se presente una mejor impregnación.



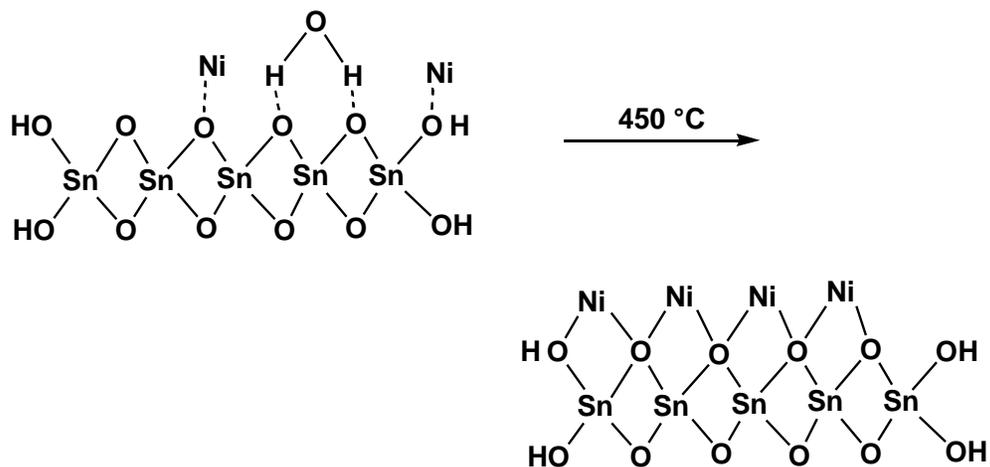
- Entonces empiezan a adicionarse lentamente, gota a gota, las sales metálicas. En este caso se tomará como ejemplo el cloruro de níquel, el cual en solución se encuentra como el ion hexaacuoníquel $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.



- Posteriormente siguen procesos de secado, el primero a 60 °C, el cual garantiza una eliminación lenta de las moléculas de agua tanto del soporte como las que están acomplejadas a los metales, en este caso el níquel; aquí empieza a formarse la estructura cristalina. El segundo a 110 °C elimina por completo el agua presente en la superficie del material catalítico.



- El proceso de calcinación tiene como objetivo fijar los metales al soporte, es decir, que los enlaces sean fuertes y no simples interacciones electrónicas, además de eliminar el contraión proveniente de la sal metálica, en este caso los iones cloruro como cloro gaseoso que es eliminado con el flujo de aire.



3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS

A los catalizadores preparados se les caracterizó por las siguientes técnicas:

3.5.1 INFRAROJO

Esta técnica permite detectar los grupos presentes en el catalizador de acuerdo a las vibraciones de los enlaces formados cuando se irradia la muestra con luz infrarroja. Estos análisis se llevaron a cabo en un equipo de Infrarrojo con transformada de fourier Nicolet Model IR200 spectrometer del laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca. Las muestras fueron analizadas por el método de pastilla de KBr.

3.5.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Esta técnica permite identificar la cristalinidad de un sólido y cómo están interactuando las diversas fases cristalinas presentes. Con esta técnica se caracterizó el mejor sólido para ver como cambiaba su cristalinidad respecto al soporte que muestra un patrón de difracción característico. Estos análisis se llevaron a cabo en un difractómetro Broker-AXS D5005 equipado con un ánodo de Cu ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$), con monocromador en grafito y detector de centelleo en el laboratorio de Catálisis de la Universidad de Poitiers, Francia. La muestra en polvo es colocada directamente sobre el portamuestra y luego ajustada hasta tener una superficie lo más homogénea posible.

3.5.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Esta técnica permite observar la morfología y tamaño de las partículas de los cristales obtenidos del sólido y ver la distribución de los dopantes en su superficie. Este análisis se realizó por medio de un microscopio JEOL JEM-1200 EX electron microscope de la Unidad de Microscopía de la Universidad del Cauca. La muestra se dispersa por ultrasonido en etanol y luego se preparan las rejillas por impregnación, las cuales posteriormente se maquillan con carbón y se observan por el microscopio.

3.5.4 ÁREA SUPERFICIAL

Se utilizó el modelo de BET y BJH para determinar el área superficial y el tamaño de poro de los distintos catalizadores. Las mediciones se hicieron en un aparato Micrometrics flowsorb II 2300, mediante la adsorción y posterior desorción de nitrógeno a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. El tratamiento previo de la muestra incluye una desgasificación con vacío a 300°C durante 6h. Esta técnica se realizó en el laboratorio de Catálisis de la Universidad de Poitiers, Francia.

3.5.5 TEMPERATURA PROGRAMADA DE REDUCCIÓN

Esta técnica se utiliza para determinar la temperatura de reducción de los catalizadores y para intuir acerca de las posibles interacciones que se dan entre el soporte y los metales soportados. El análisis se llevó a cabo en un MICROMERITICS AUTOCHEM 2910 con detector TCD. La muestra se coloca en una celda de cuarzo y se pone en contacto con Argón (10ml/min) y una mezcla de H₂ 5%-Ar 95% (30mL/min) durante 10 minutos para hacer una limpieza de la superficie, posteriormente la llave de argón se cierra y se deja solo la de H₂ abierta hasta estabilizar la línea base, y se comienza a aumentar la temperatura a una velocidad de 10°C/min hasta 1000°C. Se deja a esta temperatura por 1 hora y posteriormente se hace la medición de consumo de hidrógeno. Esta técnica se realizó en el Laboratorio de Catálisis de la Universidad de Poitiers, Francia.

3.6 REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN

Las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo en un reactor micropiloto tipo Parr con capacidad de 500 mL , como el que se observa en el siguiente gráfico:



GRÁFICO 8. REACTORES TIPO PARR DE ALTA PRESIÓN

Antes de evaluar la actividad de los distintos catalizadores, se realizó una reacción blanco sin catalizador para observar el efecto de la presión y la temperatura sobre la mezcla de ésteres metílicos. Posteriormente, se hicieron reacciones preliminares para determinar cuales eran las mejores condiciones de presión, temperatura y cantidad del catalizador. Se utilizó el sistema Co 0.1 % Sn 2 % / SnO₂. Se evaluaron cada una de las variables anteriores haciendo las siguientes reacciones:

TABLA 7. REACCIONES PRELIMINARES

VARIABLE	VALOR
Presión	50 bar
Presión	65 bar
Presión	80 bar
Temperatura	190 °C
Temperatura	230 °C
Temperatura	270 °C
% masa del catalizador	2 %
% masa del catalizador	4 %
% masa del catalizador	6 %

Una vez establecido esto, se procedió a realizar las reacciones con el soporte y con cada uno de los catalizadores preparados que se muestran en la tabla 6. En el reactor se introducen 50 mL de ésteres metílicos y el catalizador reducido, el cual queda disperso en el medio, se cierra el reactor y procede a purgarse 4 veces con hidrógeno gaseoso. Entonces se introduce el hidrógeno que actúa como reactivo a la presión determinada. Posteriormente, el sistema se calienta hasta alcanzar la temperatura de trabajo y se agita utilizando un magneto. Las reacciones se siguieron durante 24 horas. Se tomaron muestras cada dos horas, desde el momento en que se alcanzaron las condiciones de temperatura y presión deseadas, durante 12 horas y la muestra final a la hora 24. Cada una de éstas se analizó por cromatografía de gases.

Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

TABLA 8. CONDICIONES DE REACCIÓN

VARIABLE	VALOR
Temperatura	270 °C
Presión	80 bar
Volumen ésteres metílicos	50 mL
% masa de catalizador	4%
Agitación	800 rpm
Tiempo de reducción	4 horas
Temperatura de reducción del catalizador	400 °C

Estas condiciones se escogieron después de hacer las reacciones preliminares y encontrar que eran las apropiadas para que los catalizadores mostraran alguna actividad. Además, en trabajos previos, como por ejemplo por Piccirilli y col. [56], se trabajó con condiciones similares.

Por otro lado se prepararon dos catalizadores adicionales: uno soportado en óxido de zinc para evaluar la influencia del soporte y otro variando la cantidad del dopante, el Sn, al 1%. Además se hizo una reacción reduciendo el catalizador a 450 °C.

3.7 ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES

Con el fin de caracterizar los procesos de reacción de cada uno de los sistemas catalíticos y para determinar la conversión de los ésteres metílicos provenientes del aceite de palma, durante y después de la reacción, se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14B con detector FID del laboratorio de investigación en Catálisis de la Universidad del Cauca.



GRÁFICO 9. CROMATÓGRAFO DE GASES SHIMADZU CG-14B

Las condiciones experimentales para el análisis fueron las siguientes:

- Se utilizó una columna capilar de fase estacionaria de polietilenglicol, marca SGE código ID-BP20 de 25 m x 0.32 mm, adecuada para el análisis de los compuestos esperados, los alcoholes grasos.
- Se trabajó en el modo de split, con un flujo de split de 5mL/min y de ventila de 15 mL/min. La presión en la columna fue de 40 Kpa.
- Las temperaturas del inyector y el detector fueron 250°C y 320°C, respectivamente. La rampa de temperatura a utilizar en la columna para la separación de los compuestos fue la siguiente: 100°C (1 minuto), 20°C/minuto, 170°C (3 minutos), 10°C/minuto, 220°C (10 minutos).

- Se hicieron las siguientes curvas de calibración para observar la respuesta de cada uno de los compuestos a analizar en la columna y el equipo : Metil palmitato, Metil estereato, Metil oleato, Metil Linoleato, Alcohol palmítico y Alcohol oleico. Se tomaron 0.010 g - 0.015 g de los patrones y se disolvieron con 1 mL de hexano. Posteriormente se hizo una inyección de 0.2 μ L , 0.4 μ L , 0.6 μ L , 0.8 μ L y 1.0 μ L.
- Se calculó el factor de respuesta de cada uno de los patrones haciendo una mezcla de todos ellos a una proporción determinada y haciendo una inyección de 0.2 μ L , 0.4 μ L , 0.6 μ L , 0.8 μ L y 1.0 μ L.
- Se calculó el porcentaje de conversión para cada una de las muestras de las reacciones teniendo en cuenta el área total de los reactivos al principio y al final de la reacción a cada uno de los tiempos de muestreo.

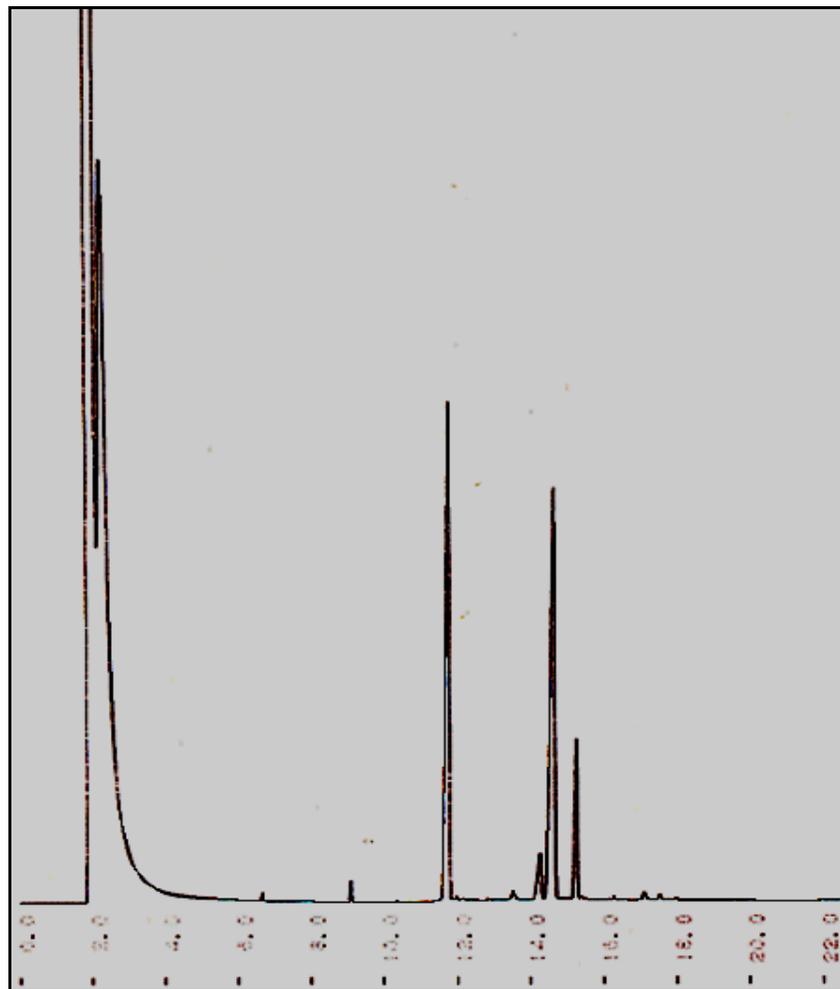


GRÁFICO 10. CROMATOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA MEZCLA INICIAL DE ÉSTERES METÍLICOS PROVENIENTES DEL ACEITE DE PALMA

Los tiempos de retención para los reactivos y los productos principales observados junto con sus factores de respuesta son los siguientes:

TABLA 9. TIEMPO DE RETENCIÓN Y FACTOR DE RESPUESTA DE LOS COMPUESTOS

COMPUESTO	TIEMPO DE RETENCIÓN	FACTOR DE RESPUESTA
Laurato de Metilo C 12	~ 6.640	1.105
Miristato de Metilo C 14	~ 9.087	-
Palmitato de Metilo C 16	~ 11.717	0.82
Estereato de Metilo C 18:0	~ 14.264	0.85
Oleato de Metilo C 18:1	~ 14.564	0.58
Linoleato de Metilo C 18:2	~ 15.235	1.03
Araquidato de Metilo C 20	~ 17.169	-
Alcohol palmítico	~ 13.690	0.86
Alcohol esteárico	~ 17.343	-
Alcohol oleico	~ 17.523	1.99

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ESTUDIO DE LA MATERIA PRIMA Y DEL REACTIVO INICIAL: LOS ÉSTERES METÍLICOS

El estudio fisicoquímico del aceite de palma mostró los siguientes resultados:

TABLA 10. RESULTADOS DEL ANÁLISIS FISICOQUÍMICO DEL ACEITE DE PALMA

ANÁLISIS	VALOR
Densidad	0.942 g/mL
Índice de refracción	1.4481
Índice de acidez	0.705 mg KOH/g
Índice de saponificación	201.8 mg KOH/g
Índice de peróxidos	33 mequiv/Kg
Prueba de rancidez oxidativa	Positiva

De estos resultados se puede observar que el aceite que se ha tomado como materia prima para la elaboración de los ésteres metílicos ha experimentado procesos de degradación, como se ve por el índice de peróxidos y por la prueba de rancidez oxidativa que resultó ser positiva. Las demás propiedades no se alejan mucho de los valores establecidos. Sin embargo, en el momento de preparar los ésteres metílicos la propiedad que más influye es el índice de acidez, generado por los ácidos grasos libres. Debido a que se utiliza un catalizador básico, en este caso el metóxido de sodio, si hay ácidos grasos libres se presentará una reacción de saponificación, formándose jabón y deteniéndose la formación de ésteres metílicos. De modo que es muy importante neutralizar la acidez libre, de hecho es el primer paso en la preparación de los ésteres metílicos, antes de adicionar el metanol y la solución metanólica de metóxido de sodio que actúa como catalizador.

La obtención de los ésteres es relativamente sencilla. Después de las 4 horas de reacción se observan claramente las 2 fases: la superior de color amarillo que corresponde a los ésteres metílicos y la inferior de color café que corresponde a la glicerina principalmente. El proceso de lavado es muy importante ya que debe eliminarse el metanol que no reaccionó, además del metóxido de sodio que se utilizó como catalizador. De no hacerlo, estos componentes pueden inhibir al catalizador en sus sitios activos cuando se vaya a efectuar la reacción de hidrogenación. El agua también debe eliminarse en el paso final en el

rotavaporador, ya que sus moléculas podrían también ocupar los sitios activos del catalizador.

Con base en el Cromatógrama del producto final (gráfico 10) , se comprobó la obtención de los ésteres metílicos, ya que salieron los picos correspondientes a los mismos tiempos de retención que los patrones; sólo que la composición de estos en la mezcla fue distinta a la que se tiene establecida en la literatura y que se presentó en la tabla 1 del presente trabajo. La composición obtenida fue la siguiente :

TABLA 11. COMPOSICIÓN DEL ACEITE DE PALMA USADO COMO MATERIA PRIMA

ÁCIDOS GRASOS	(%)
<i>Saturados</i>	46.3
Laúrico	0.25
Mirístico	0.75
Palmítico	39.1
Esteárico	5.15
Araquídico	1.05
<i>Monoinsaturados</i>	43.1
Palmitoleico	0.0
Oleico	43.1
<i>Poliinsaturados</i>	10.5
Linoleico	10.5
Linolenico	0.0

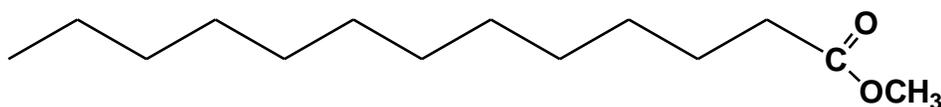
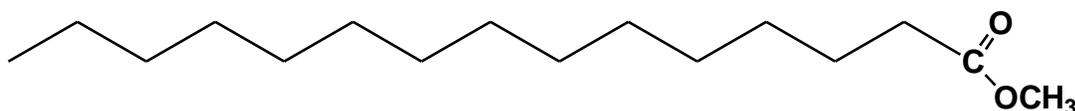
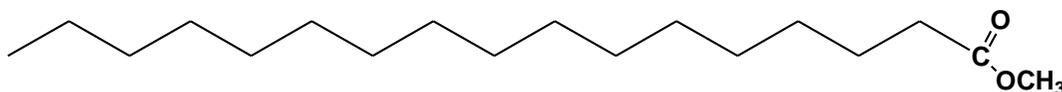
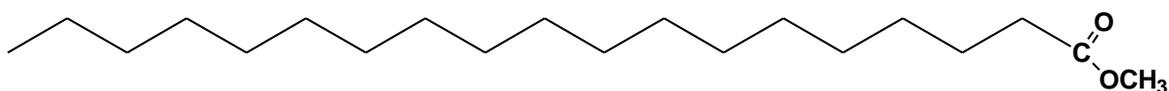
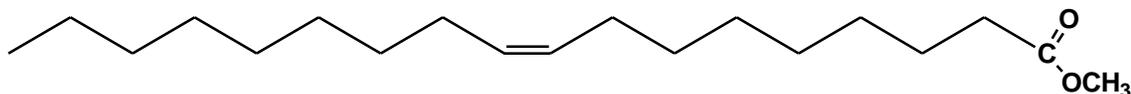
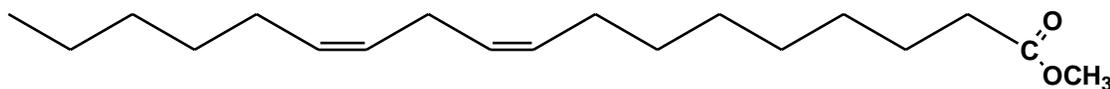
Se puede observar que en el aceite utilizado los componentes principales son el ácido palmítico, el ácido oléico y el ácido linoleico. También es importante conocer la composición del material de partida, se debe conocer la relación que hay entre sus distintos componentes para observar el avance de la reacción cuando se analiza la actividad de los catalizadores. Esto se puede calcular a partir del mismo Cromatógrama de acuerdo a las áreas de los distintos componentes de la mezcla.

Las relaciones iniciales encontradas para el material de partida, los ésteres metílicos, son las siguientes:

TABLA 12. RELACIÓN DE ÁREAS DE LA MEZCLA INICIAL DE ÉSTERES METÍLICOS

RELACIÓN	VALOR
C16/C18:0	8.0
C16/C18:1	0.9
C16/C18:2	3.8
C18:1/C18:0	9.0
C18:1/C18:2	4.1
C18:2/C18:0	2.2

Las estructuras químicas de los reactivos principales en la mezcla de ésteres metílicos son :

METIL LAURATO**METIL MIRISTATO****METIL PALMITATO****METIL ESTEREATO****METIL OLEATO****METIL LINOLEATO**

4.2 ESTUDIO DE LOS CATALIZADORES POR INFRARROJO

El espectro infrarrojo da evidencia de la existencia de los enlaces esperados al preparar el soporte y los catalizadores soportados. A continuación se observa el espectro IR del soporte.

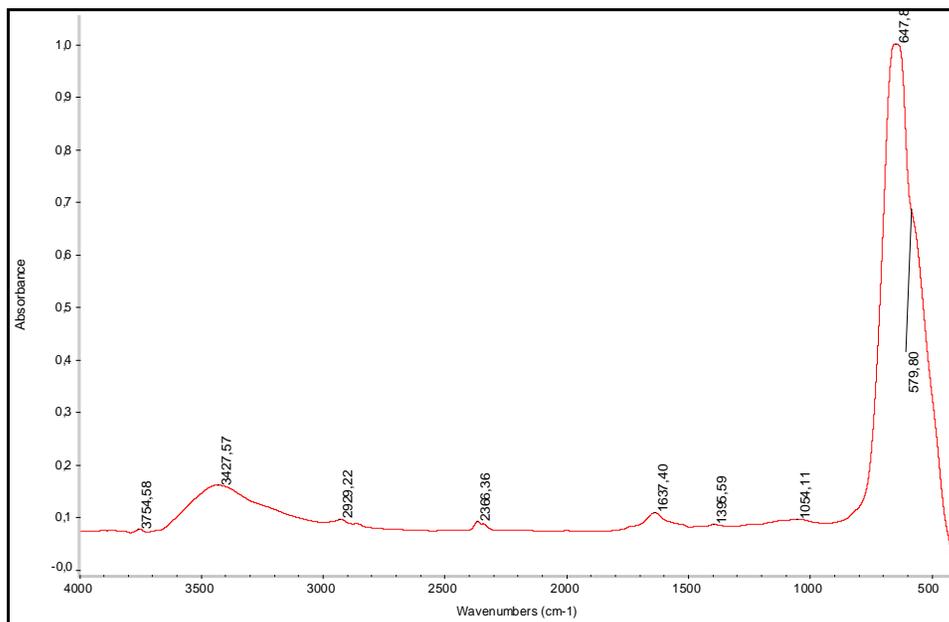


GRÁFICO 11. ESPECTRO IR DEL SnO₂

La banda principal es la que se encuentra a 647 cm⁻¹ y la cual corresponde al enlace presente entre el estaño y el oxígeno, mostrándose así que el óxido ha sido formado. Esta es la que muestra mayor absorbancia debido a que es el constituyente principal del sólido. Otra banda sobresaliente es la que se encuentra a 3425 cm⁻¹ y que corresponde a los grupos OH⁻ que aún permanecen después de la calcinación en el óxido, teniéndose en cuenta que se parte de hidróxido de estaño después de la reacción entre el hidróxido de amonio y el dicloruro de estaño. Las reacciones en general para la síntesis del dióxido de estaño son :



Otras bandas presentes son las de flexión δ H-O-H del agua a 1637.4 cm⁻¹, la cual está presente por el ambiente o como impurezas en la estructura y a 2929 cm⁻¹ que corresponde a un enlace C-H, posiblemente generada por impurezas de hidrocarburos involucrados en el proceso de síntesis como etilendiamina. A

continuación se muestran los espectros IR para todos los catalizadores preparados después de ser calcinados.

➤ Catalizadores monometálicos de Ni

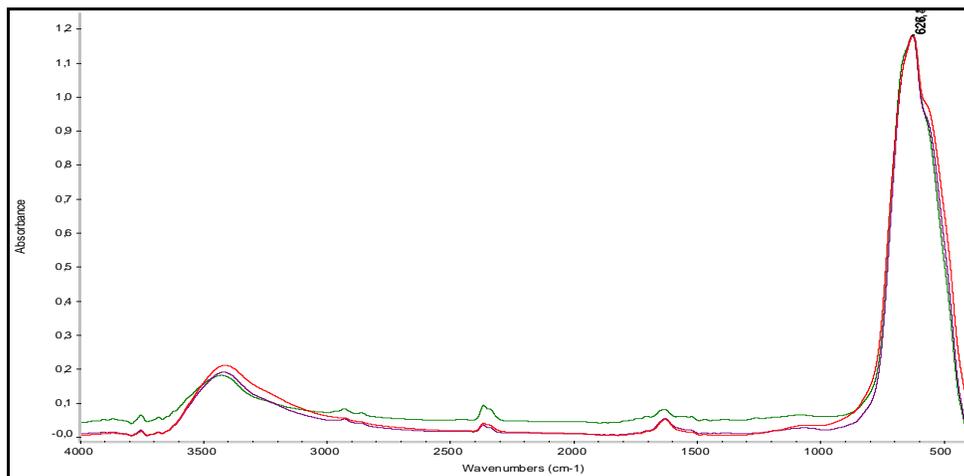


GRÁFICO 12. ESPECTROS IR DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE Ni

----- Ni 0.5 % - - - - - Ni 1.0 % - - - - - Ni 0.1 %

➤ Catalizadores bimetálicos de Ni

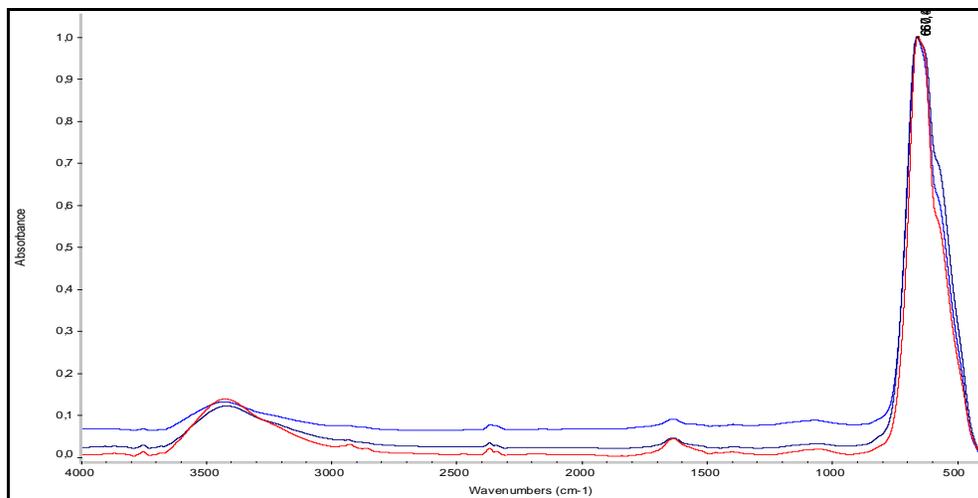


GRÁFICO 13. ESPECTROS IR DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE Ni

----- Ni 1.0 % Sn 2% - - - - - Ni 0.1 % Sn 2% - - - - - Ni 0.5 % Sn 2%

➤ Catalizadores monometálicos de Co

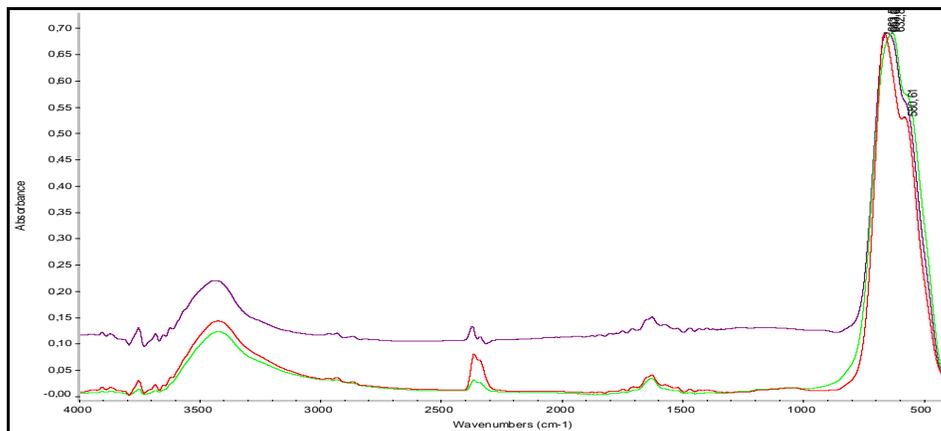


GRÁFICO 14. ESPECTROS IR DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE Co

----- Co 1.0 % ----- Co 0.1 % ----- Co 0.5 %

➤ Catalizadores bimetálicos de Co

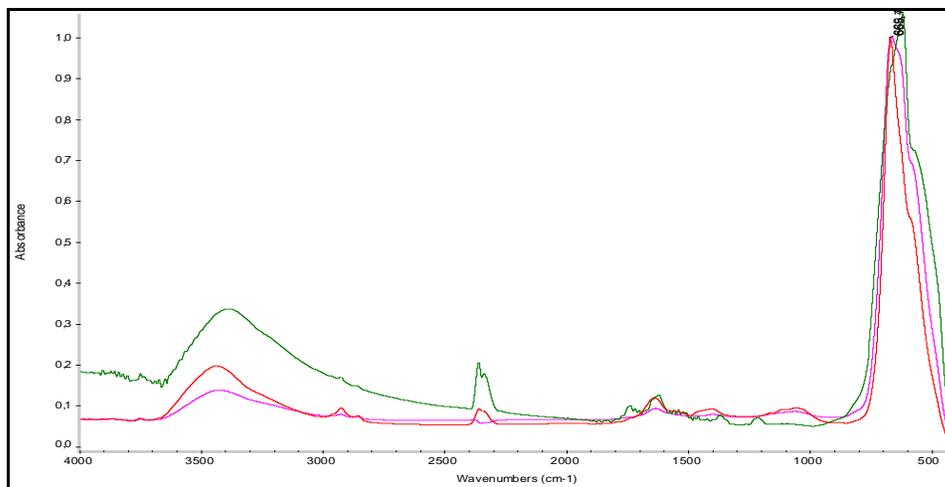


GRÁFICO 15. ESPECTROS IR DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE Co

----- Co 1% Sn 2% ----- Co 0.5 % Sn 2 % ----- Co 0.1 % Sn 2%

En general se puede observar que todos los espectros son muy similares al del soporte además que no hay relación directa entre la cantidad de metal soportado y la absorbancia en el espectro. Las vibraciones que se esperarían ver son las siguientes [57]:

TABLA 13. FRECUENCIA DE ENLACES M-O Y M-Cl

ENLACE	FRECUENCIA (cm^{-1})
Sn-Cl	297
Ni-Cl	256
Co-Cl	278
Sn-O	456
Ni-O	452
Co-O	422

Las bandas que involucran al cloro se tienen en cuenta ya que todos los precursores metálicos fueron cloruros, pero en este tipo de espectros no se puede observar ya que el barrido comienza a 400 cm^{-1} . Las bandas que involucran el enlace óxido se solapan y son indistinguibles entre un metal y otro, así que aparecen como una sola banda ancha en la región de $400\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$. El factor aquí es que estos enlaces están presentes lo que indica que los metales se han impregnado apropiadamente, aunque por esta técnica no se puede sacar una conclusión definitiva. Una técnica más apropiada sería ICP o XPS. Lo mismo puede decirse para el cloro, ya que se necesita saber si en el proceso de calcinación se eliminó completamente o aún permanece en el catalizador como parte de la estructura cristalina. Esto es importante ya que se ha establecido que los contraiones de las sales de donde se parte para preparar los catalizadores tienen efecto sobre la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación.

Ammari y col. [58] encontraron en la hidrogenación del crotonaldehido que los catalizadores que se preparaban partiendo de cloruros tenían una actividad 3 veces mayor que cuando se partía de nitratos y un rendimiento de 6 a 9 veces mayor. El cloro en este caso ayuda a aumentar la polarización, por lo que fuerza al grupo carbonilo a adsorberse sobre la superficie del catalizador y aumenta la selectividad hacia el alcohol. Los mejores resultados fueron de un 60 % de conversión y una selectividad hasta del 90 %. En este caso el metal hidrogenante fue el platino y el soporte óxido de zinc.

4.3 ESTUDIO DE LOS CATALIZADORES POR DRX

Como primera medida se tomó el DRX del dióxido de estaño puro para comprobar que se habían obtenido las fases cristalinas principales de la casiterita, lo cual se comparó mediante un patrón de difracción presente en el equipo utilizado para tomar el difractograma. En el siguiente gráfico se muestra el DRX del SnO_2 puro.

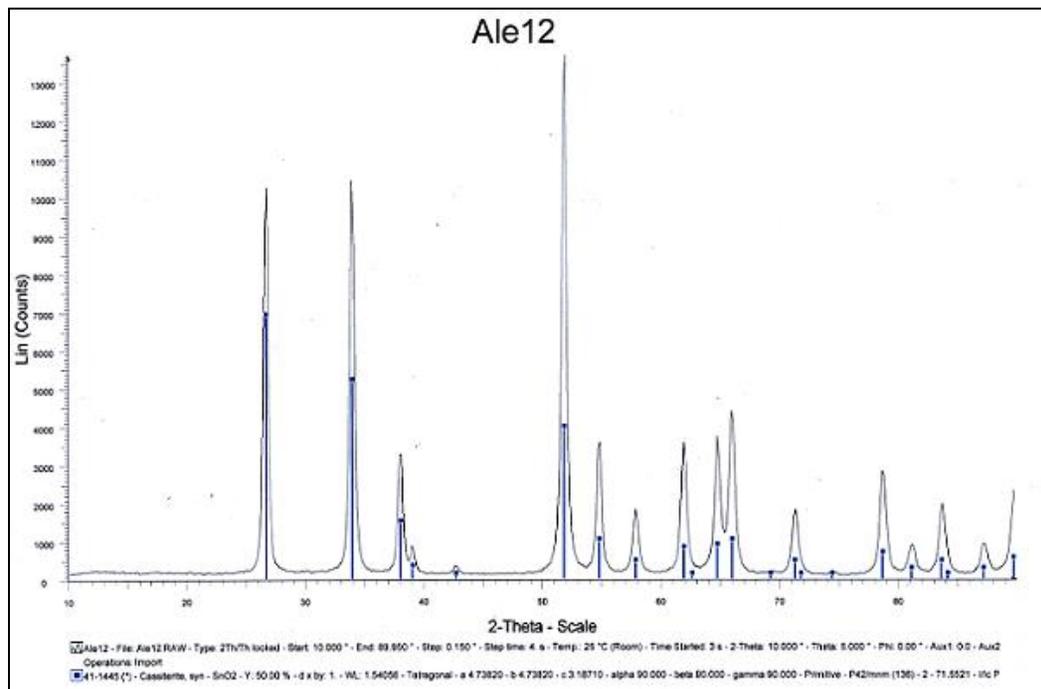


GRÁFICO 16. DRX DEL SISTEMA SnO₂

En el DRX se puede observar como los desplazamientos 2θ coinciden exactamente con los mostrados por el patrón que se encuentra señalado en azul, indicando de esta manera que efectivamente se obtuvo la forma cristalina de la casiterita según el método de precipitación controlada, presentando una estructura cristalina tetragonal con parámetros de red iguales a :

$$a = 4.73820 \quad b = 4.73820 \quad c = 3.18710$$

A continuación se tomó el DRX del sistema Co 0.1 % Sn 2 % / SnO₂ pero no se encontró ninguna modificación a nivel estructural sobre el soporte. Básicamente el difractograma mostró los desplazamientos del soporte o casiterita, indicando así que a estos porcentajes tan bajos (0.1 % - 5 %) no hay modificación de la estructura cristalina principal. A continuación se muestra el DRX donde los desplazamientos de la casiterita se señalan en rojo:

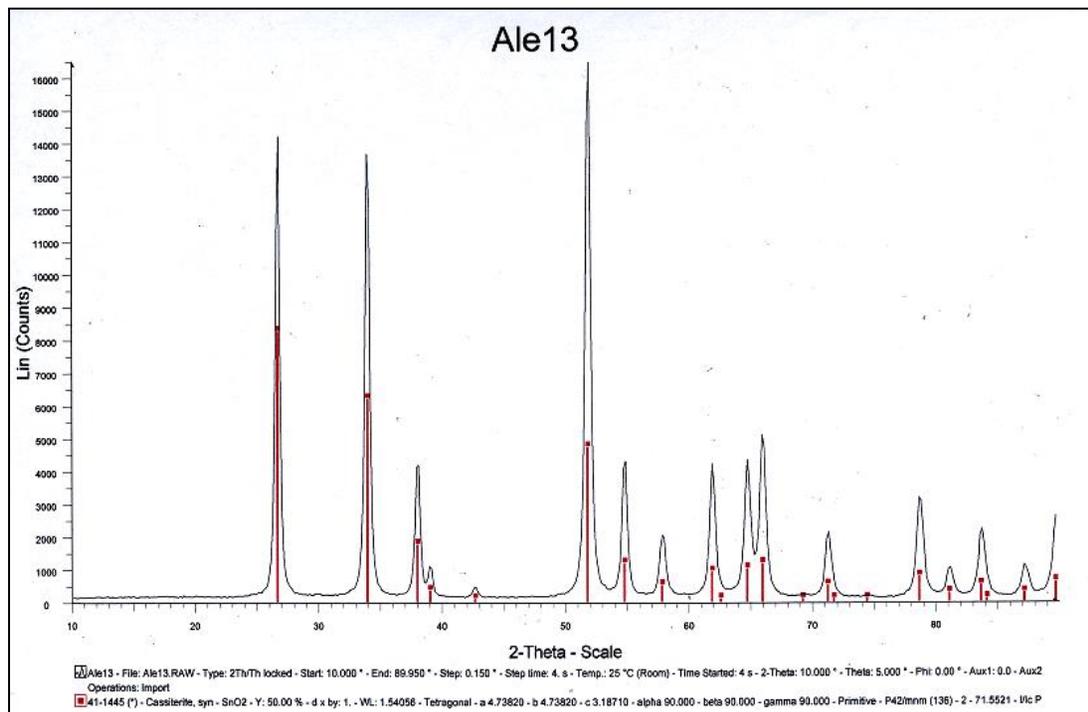


GRÁFICO 17. DRX DEL SISTEMA Co 0.1%-Sn 2%/SnO₂

4.4 ESTUDIO DE LOS CATALIZADORES POR MET

Se tomaron las imágenes de algunos catalizadores para determinar el tamaño de las partículas y como estaban agrupadas entre si. Las fotos son las siguientes:

- Óxido de estaño puro

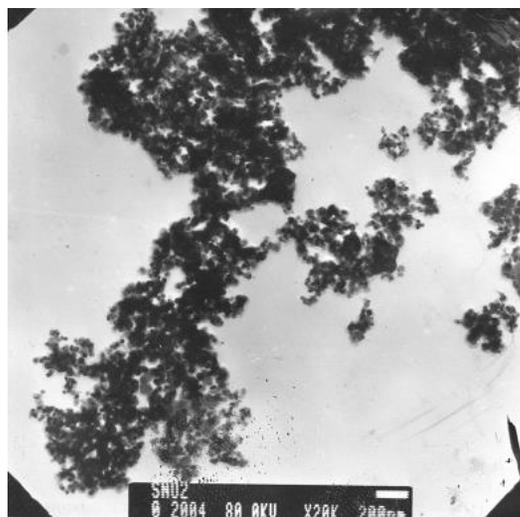


GRÁFICO 18. IMAGEN TEM DEL SISTEMA SnO₂

- Óxido de estaño dopado con Sn 2%

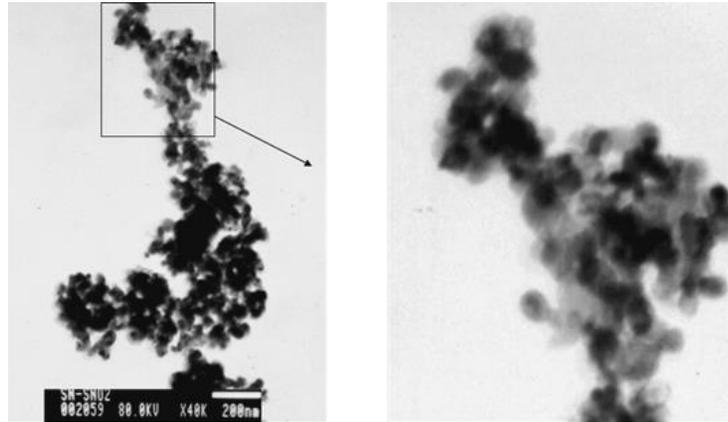


GRÁFICO 19. IMAGEN TEM PARA EL SISTEMA Sn 2%/SnO₂

- Óxido de estaño dopado con Ni al 0.5 % y Sn al 2%

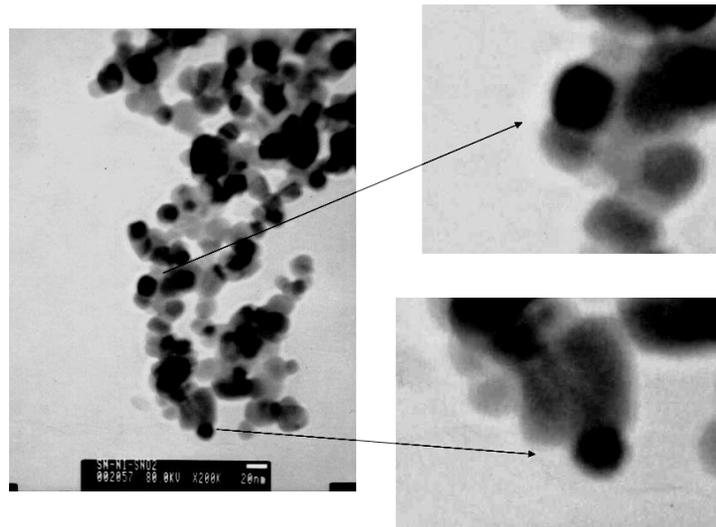


GRÁFICO 20. IMAGEN TEM PARA EL SISTEMA Ni 0.5 % Sn 2% / SnO₂

Las micrografías del sólido calcinado a 600°C mostraron que las partículas presentan un tamaño homogéneo de 50 a 60 nm, así como la formación de cuellos entre cada una de ellas debido a procesos de sinterización que se llevaron a cabo a esta temperatura entre las partículas aglomeradas. Es interesante resaltar la forma de aglomeración de los mismos por parte de la adición de metales. Al recurrir a la microscopía de transmisión se observó que las partículas de SnO₂ presentaron cierta amorficidad que puede ser debida a la presencia del estaño adicionado, el cual hace que las partículas sean más reactivas y que en el proceso de calcinación las partículas superficiales de los aglomerados reaccionen

unas con otras, provocando la formación de los aglomerados compactos que se pueden observar en las micrográficas y que tienen efecto tanto en su porosidad como en su área superficial. Las micrográficas del sistema Sn2%-Ni0.5%/SnO₂ presentaron un grado menor de aglomeración en comparación con el sistema a base de Sn y la distribución del tamaño es muy heterogéneo.

Algo que se puede esclarecer a partir de estas micrografías es la dispersión de los metales sobre el soporte. En el caso del Sn se pueden observar muchos puntos negros juntos (átomos de Sn) indicando que la dispersión no es muy buena. En cambio con el sistema Ni-Sn se puede observar una mejor distribución de estos puntos negros junto con el Sn sobre el soporte.

Es realmente una ventaja obtener nanopartículas, como ocurrió en este caso, debido a que su tamaño tan pequeño hace posible que las moléculas interaccionen mejor con los sitios activos del catalizador y de esta manera se aumente su actividad. Así mismo, se disminuyen las limitantes difusionales relacionadas con los diversos fenómenos de transporte de masa presentes en la reacción trifásica de hidrogenación.

4.5 ESTUDIO DE LOS CATALIZADORES POR BET

Los resultados obtenidos por el análisis BET son los siguientes:

TABLA 14. RESULTADOS BET PARA ALGUNOS SISTEMAS CATALÍTICOS USADOS EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN

SISTEMA	ÁREA BET (m ² /g)	TAMAÑO DE PORO (nm)
SnO ₂	15.8851	17.9577
Sn 2% / SnO ₂	11.8228	24.5450
Co 1% / SnO ₂	13.0215	24.7633
Co 0.1 % Sn 2% / SnO ₂	15.6892	18.4544
Co 0.5 % Sn 2 % / SnO ₂	11.8840	18.8067
Co 1.0 % Sn 2 % / SnO ₂	11.9457	18.3364
Ni 0.1 % Sn 2 % / SnO ₂	12.8146	23.7941
Ni 0.5 % Sn 2 % / SnO ₂	14.9054	17.8434
Ni 1.0 % Sn 2 % / SnO ₂	15.0587	16.4294

El área superficial del óxido de estaño preparado es de 15,9 m²/g. Se puede considerar esta área como pequeña si se compara con otros óxidos o materiales que se utilizan como soportes catalíticos (como por ejemplo óxido de zinc con 40 m²/g, óxido de aluminio con 200 m²/g, óxido de silicio con 320 m²/g, óxido de titanio con 60 m²/g ó carbón activado con 1200 m²/g) [50]. Entre mayor sea el área superficial más sitios activos posibles se presentarán y esto se verá reflejado en la actividad del catalizador. Claro está, en esto influye el método de

preparación y por el método de precipitación controlada se presenta este valor. Por otros métodos de preparación como sol-gel se pueden alcanzar áreas superficiales tan grandes como de 300 m²/g. Este valor es sobresaliente, ya que generalmente el dióxido de estaño comercial presenta valores tan sólo de 5 m²/g. Para el tamaño de poro se obtuvo un valor de 17,9 nm. Entre mayor sea el tamaño de poro las moléculas podrán interactuar no sólo con la superficie del catalizador sino que podrán entrar al grano catalítico y hacerlo también con los posibles sitios activos que se encuentren dentro del poro, mejorando así la actividad del catalizador.

Para otros soportes los tamaños de poro se encuentran en los siguientes rangos:

- Oxido de aluminio = 2 nm – 170 µm
- Oxido de silicio = 0,2 – 0,7 µm
- Oxido de titanio = 15 – 20 nm

Una vez se adiciona el estaño en una proporción de 2% al soporte, el nuevo sistema presenta una disminución en el área superficial y un aumento en el tamaño de poro. Esto se debe a que el metal esta interactuando de tal modo con el soporte que está eliminando sus rugosidades o cavidades aplanándolo y esto hace que su área superficial disminuya. Además, está provocando que las partículas aumenten de tamaño y formen agregados, lo que se ve reflejado en la disminución del área superficial. Si el estaño llega a hacer parte de la estructura cristalina ya establecida y la modifica, puede hacer que las cavidades o poros se expandan en algunos sitios y por eso se presenta un aumento en el tamaño de poro. El tamaño del estaño de acuerdo a sus interacciones es:

- Radio covalente : 0,141 nm
- Radio atómico : 0,160 nm
- Radio iónico (+2) : 0,112 nm
- Radio iónico (+4) : 0,071 nm

En este caso puede que el estaño actué exclusivamente con el oxígeno del soporte o incluso forme un enlace con otros átomos de estaño. El tamaño del aditivo en este caso influye, ya que entre menor sea su tamaño mayor posibilidad habrá de que entre al interior del material y lo modifique. Es de resaltar que en este caso 2% es una carga considerable para el soporte, ya que generalmente se manejan cargas de 0.1 % hasta 1 %.

A continuación se estudia el sistema monometálico Co 1%/SnO₂. En este caso el área superficial disminuye unos 2 m²/g, no tanto como en el caso del Sn que disminuyó en 4 m²/g. El tamaño de poro aumenta en una proporción muy parecida al caso del estaño, alcanzando un valor de 24.8 nm. El tamaño del Cobalto según sus interacciones es:

- Radio covalente : 0,116 nm
- Radio atómico : 0,125 nm
- Radio iónico (+2) : 0,074 nm
- Radio iónico (+3) : 0,063 nm

De esto se desprende que el cobalto tiene una acción parecida a la del estaño, pero no agrega tanto a las partículas de modo que su área superficial no disminuye tanto como en el caso del estaño. Sea cual sea la interacción que el cobalto tenga con el soporte su tamaño siempre es menor que en el caso del estaño, por lo que puede entrar más fácilmente al interior del grano catalítico, acomodarse estratégicamente y hacer más grande la cavidad o poro, modificando la estructura cristalina.

Ahora se tienen tres sistemas bimetálicos de Co-Sn donde la carga de Sn permanece constante y la carga de Co varía desde 0,1 % hasta 1%. En este caso se observa la siguiente tendencia: el tamaño de poro aumenta ligeramente con respecto al soporte, pero en los tres casos es muy similar y está alrededor de 18,5 nm. Esto se debe a una posible interacción entre los 2 metales y el soporte, la cual hace que los átomos no actúen independientemente en la estructura, aumentando el tamaño de poro como se observó en los 2 casos anteriores (con una diferencia en 7 nm con respecto al soporte), sino que se depositan más bien en la superficie que en el interior del grano catalítico de modo que no hay modificación apreciable en el tamaño del poro.

Este comportamiento se puede observar en los siguientes gráficos:

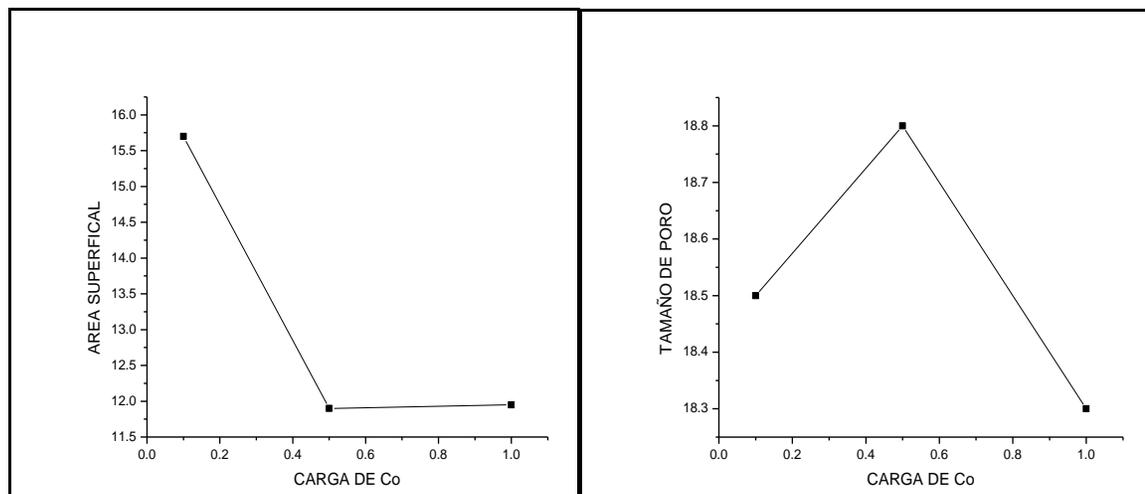


GRÁFICO 21. ÁREA SUPERFICIAL Y TAMAÑO DE PORO PARA SISTEMAS Sn-Co

Cuando la carga es muy pequeña (0,1 %) el área superficial permanece casi sin alterar con respecto al soporte, lo que muestra que el Co a bajas concentraciones,

junto con el estaño, no permite que haya agregados o aumento en el tamaño de las partículas, con lo que el área superficial no disminuye tan drásticamente como cuando están el Sn o Co solos a cargas considerables del 2% y el 1 % respectivamente. A medida que el Co aumenta en el sistema el área disminuye a un valor de 11,8 nm como promedio, lo que muestra que la estructura empieza a aglomerarse, a perder sus cavidades en la superficie y por lo tanto se disminuye el área superficial.

Se estudiaron sistemas bimetálicos con Sn a 2% y con concentraciones de Ni desde 0,1 % hasta 1 %. Aquí se observa una tendencia distinta respecto al caso anterior. Esto se puede observar en los siguientes gráficos:

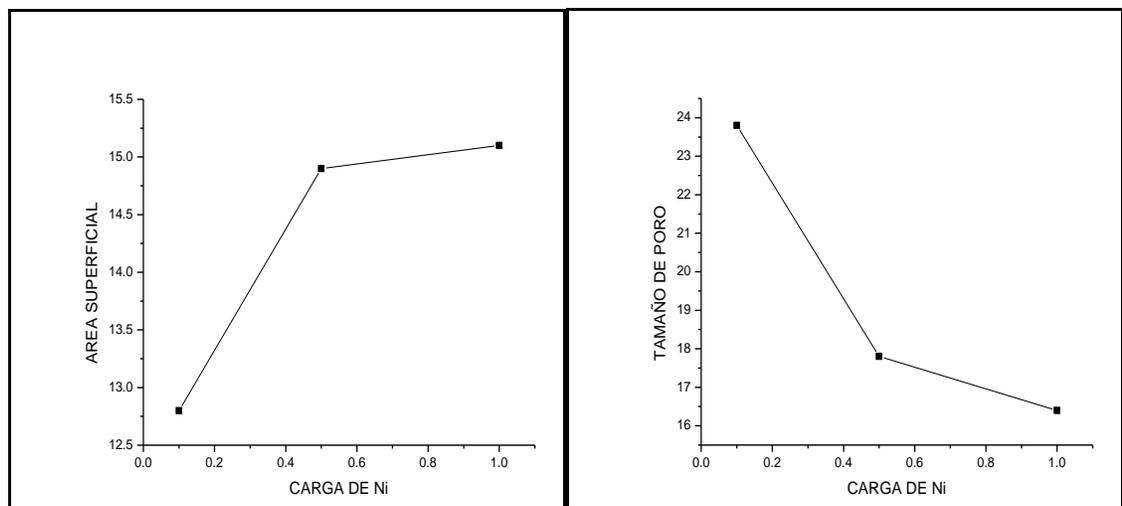


GRÁFICO 22. ÁREA SUPERFICIAL Y TAMAÑO DE PORO PARA SISTEMAS Sn-Ni

A cualquier concentración de Ni el área superficial del soporte disminuye, indicando que el Ni junto al Sn tiene un efecto de formar agregados, aumentar el tamaño de las partículas y por tanto disminuir el área superficial. Pero se puede observar como entre menos sea la cantidad del Ni adicionado mayor será la disminución del área superficial, de modo que puede intuirse una muy buena dispersión ya que se modifica en considerable proporción la superficie del sólido, pasando de casi 16 m²/g en el soporte a 12 m²/g en el sistema Ni 0,1%-Sn 2%.

El tamaño del níquel según sus interacciones es:

- Radio covalente : 0,115 nm
- Radio atómico : 0,124 nm
- Radio iónico (+2) : 0,072 nm
- Radio iónico (+3) : 0,062 nm

Con el tamaño de poro se observa la tendencia inversa. A medida que la cantidad de Ni disminuye el tamaño de poro aumenta mientras que un compartimiento contrario se presenta cuando se incrementa el porcentaje del níquel. En el primer caso los resultados son muy similares al sistema de Sn 2% deduciendo que el efecto del Níquel es mínimo sobre el sólido a esta concentración, pero a medida que aumenta influye en las propiedades estudiadas aquí. Podría decirse así mismo que a Ni =0,1 % la interacción con el Sn no es tan considerable, pero a medida que aumenta la carga del metal esta interacción también aumenta. Si el tamaño de poro disminuye es por que las partículas son más pequeñas o el metal ha modificado de tal modo la estructura que sus cavidades han disminuido de tamaño.

Hay que tener en cuenta que las propiedades superficiales del sistema catalítico pueden cambiar dependiendo de su estado de oxidación. Asumiendo que las propiedades superficiales no se vieran modificadas considerablemente se puede decir lo siguiente : entre mayor área superficial haya y mayor tamaño de poro se presente mayor actividad catalítica habrá, ya que hay mayores posibilidades de encontrar sitios activos no sólo en la superficie del grano catalítico sino hacia su interior, de modo que si el tamaño de poro es grande las moléculas podrán entrar e interactuar con los átomos metálicos y reaccionar.

4.6 ESTUDIO DE LOS CATALIZADORES POR TPR

Los resultados del estudio de los catalizadores por temperatura programada de reducción se resumen en la siguiente tabla:

TABLA 15. RESULTADOS TPR PARA ALGUNOS SISTEMAS CATALÍTICOS UTILIZADOS EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN

SISTEMA	TEMPERATURAS DE REDUCCIÓN	ESPECIES	[]
Sn 2%	1. 260 °C 2. 450 °C 3. 900 °C	1. Sn ⁴⁺ 2. Sn ²⁺ 3. SnO ₂	0.6 % 2.6 % 96.8 %
Co 1%	1. 250 °C 2. 570 °C 3. 850 °C	1. Co ²⁺ 2. Co ¹⁺ 3. SnO ₂	3.1 % 8.7 % 89 %
Co 0.1% Sn 2 %	1. 200 °C 2. 570 °C	1. Co _m Sn _n 2. SnO ₂	6.2 % 93.8 %
Co 0.5 % Sn 2%	1. 200 °C 2. 570 °C	1. Co _m Sn _n 2. SnO ₂	4.9 % 95.1 %
Co 1% Sn 2%	1. 170 °C 2. 200 °C 3. 630 °C	1. Co _x Sn _y 2. Co _m Sn _n 3. SnO ₂	0.7 % 6.0 % 93.3 %
Ni 0.1 % Sn 2 %	1. 200 °C 2. 450 °C	1. Ni _x Sn _y 2. SnO ₂	6.4 % 93.4 %
Ni 0.5 % Sn 2 %	1. 150 °C 2. 195 °C 3. 610 °C	1. Ni _m Sn _n 2. Ni _x Sn _y 3. SnO ₂	0.7 % 6.1 % 93.2 %
Ni 1 % Sn 2 %	1. 150 °C 2. 195 °C 3. 610 °C	1. Ni _m Sn _n 2. Ni _x Sn _y 3. SnO ₂	0.5 % 6.0 % 93.5 %

A continuación se mostrarán algunos de los TPR tomados:

➤ Sn 2%/SnO₂

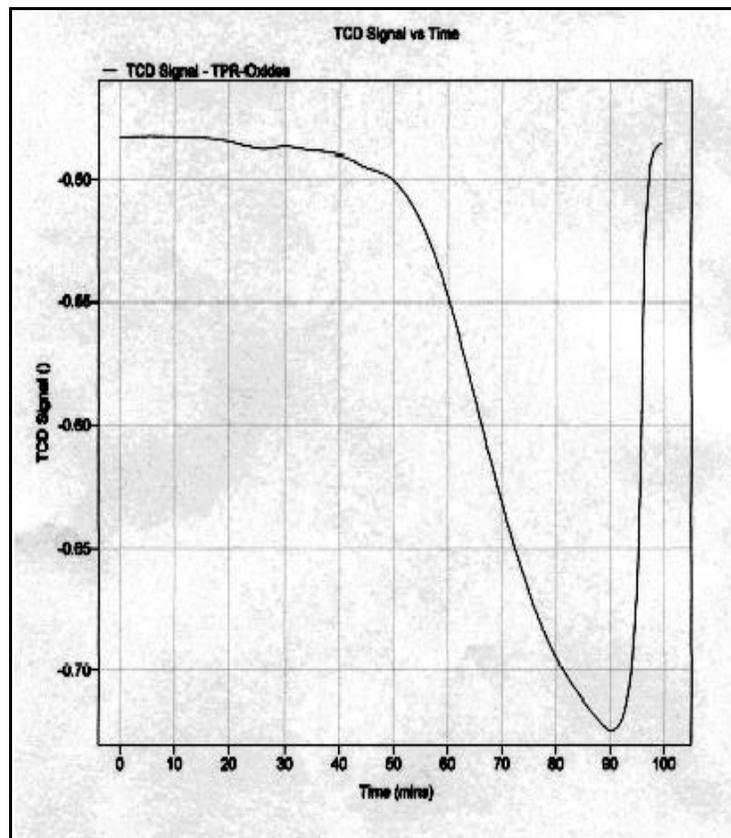


GRÁFICO 23. TPR DEL SISTEMA Sn 2%/SnO₂

En el TPR del sistema Sn 2%/SnO₂ se pueden observar 3 picos de absorción de H₂, los 2 primeros muy leves y el último bastante ancho. Esto está relacionado con la concentración de las especies en el material analizado. Los primeros dos picos son asignados a la reducción del Sn, el cual proviene de una sal tetravalente que actúa como dopante sobre el soporte y el último a la reducción del soporte SnO₂.

Las siguientes ecuaciones muestran la reducción de las diversas especies:



Lo que se observa aquí es que a 400 °C, que es la temperatura de trabajo en la reacción de hidrogenación, hay especies Sn²⁺ principalmente ya que el Sn⁴⁺ ha sido reducido parcialmente y el Sn²⁺ aún no se reduce a esta temperatura. Esta

especie es la que se busca, ya que actúa como un ácido de lewis capturando el grupo carbonilo de los ésteres metálicos y promueve la hidrogenación en este carbono. Posteriormente se discutirá la actividad de este catalizador sobre la reacción de hidrogenación.

➤ Co 1% / SnO₂

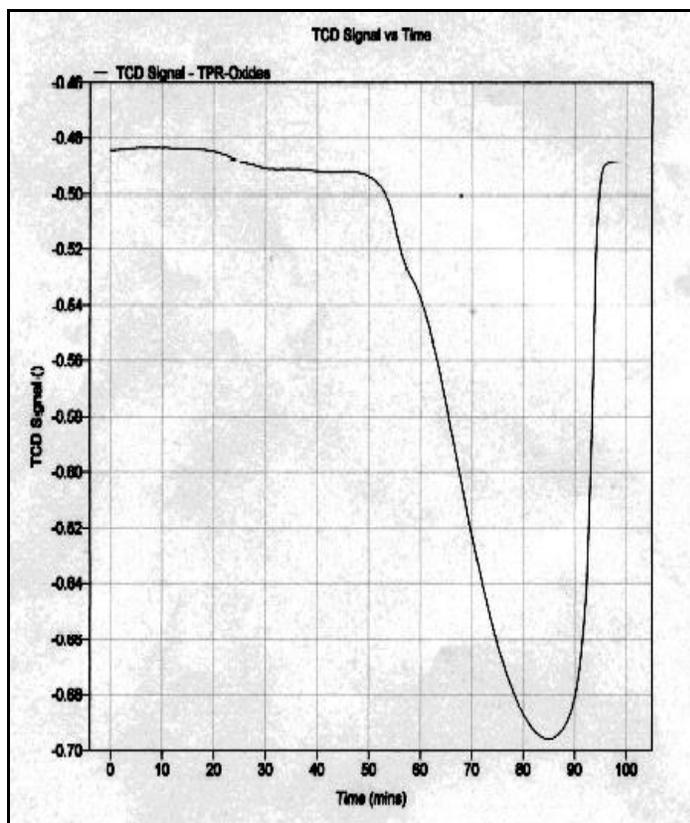
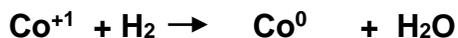


GRÁFICO 24. TPR PARA EL SISTEMA Co 1%/SnO₂

En este caso se tiene un catalizador monometálico de Co al 1% y se observan 3 máximos de absorción de H₂ nuevamente. Como en el caso anterior, los 2 primeros son muy leves debido a la concentración tan baja del Co en el material. Los 2 primeros picos a 250 °C y a 570 °C corresponden a la reducción progresiva del Co²⁺ hasta Co⁰. El último pico a 850°C corresponde a la reducción del soporte. Pero en este caso hay una disminución de 50 °C con respecto al sistema catalítico anterior, lo que se debe a que el Co ejerce una influencia de tipo electrónico sobre el soporte y disminuye su energía de reducción y por tanto su temperatura. De modo que el soporte en este catalizador juega un papel activo y no inerte como se tenía pensado al principio cuando se idearon este tipo de catalizadores soportados. Las siguientes ecuaciones muestran la reducción de las diversas especies:



A la temperatura de trabajo de 400 °C se encuentran presentes especialmente especies de tipo Co^{+1} , las cuales no son activas para la hidrogenación. Un metal debe estar reducido para que actúe como hidrogenante, de lo contrario su función en el catalizador es inútil. En la parte de reacciones se analizará el comportamiento de este catalizador.

- Co 1% Sn 2% / SnO_2

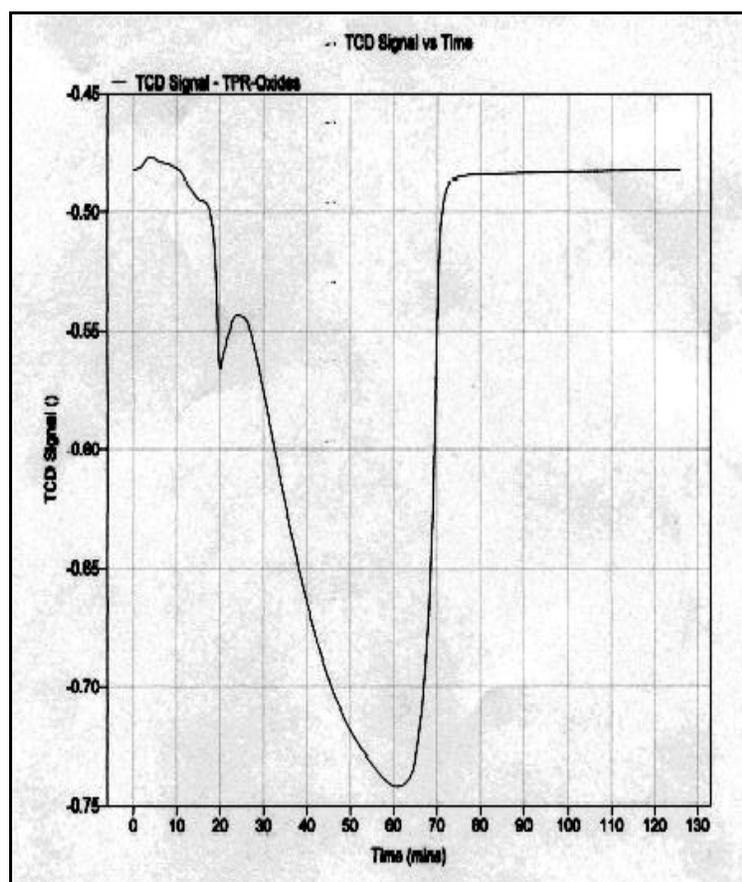


GRÁFICO 25. TPR PARA EL SISTEMA Co 1%- Sn 2%/ SnO_2

Este es el primer catalizador bimetalico que se analiza y se pueden observar 3 picos de distinta intensidad a 170 °C, 200 °C y 630 °C. Si se tiene en cuenta que el Co y el Sn están en las mismas cantidades y que actúan como metales

impregnados en el catalizador se deberían entonces esperar 5 picos, 2 para el Co, 2 para el Sn y uno para el soporte.

Rodríguez y col. [59] encontraron un comportamiento similar en catalizadores de Co dopados con Zn soportados sobre óxido de silicio. Encontraron 4 tipos de especies de Co, las cuales fueron:

- Co_3O_4 con un rango de reducción entre 250 y 360 °C.
- Co^{n+} presentando una interacción intermedia con el soporte con un pico de reducción a 430 °C.
- $\text{Co}^{n+}\text{O}_{n+2}\text{-ZnO}_x$ formando una solución sólida con un máximo de reducción a 500 °C.
- Hidroxisilicatos de $\text{Co}^{\delta+}$ con una alta interacción con el soporte de sílice presentando un máximo de reducción por encima de 550 °C.

Lo anterior podría llevar a pensar en la formación de una aleación o solución sólida entre el Sn y el Co que tenga propiedades distintas a la de cada uno de los elementos individuales. Se llamará a estas especies Co_xSn_y y Co_mSn_n . Deben hacerse otros estudios para confirmar que especies exactamente son. Algo evidente que se muestra aquí es que estas nuevas especies tienen una gran influencia sobre el soporte mismo, ya que la temperatura de reducción de este disminuye en este caso hasta 630 °C. Podría afirmarse que estas nuevas especies de Co-Sn están interactuando con el soporte de alguna forma electrónica o están catalizando su reducción y por esto la temperatura disminuye tanto, ya que en el catalizador inicial la temperatura de reducción para el soporte fue de 900 °C.

A la temperatura de trabajo de 400 °C estas nuevas especies ya deben estar reducidas, de modo que el sólido sería activo para la reacción de hidrogenación. Los demás catalizadores bimetalicos de Co muestran un comportamiento similar al TPR anterior, aunque desaparece el pico de absorción a 170 °C. Algo notorio es que la temperatura de reducción que se atribuye al soporte disminuye aún más hasta alcanzar una temperatura mínima de 570 °C. Así que al disminuir la cantidad de Co sobre el material se presentan nuevas especies Co-Sn que tienen mayor interacción con el soporte, afectando su temperatura de reducción notablemente. Estas interacciones pueden ser de tipo donación de carga o un cambio en el ambiente electrónico que da origen a que la reducción por parte del hidrógeno sea más fácil o más difícil y esto se evidencia en la energía o temperatura de reducción.

No se tomaron TPR para ninguno de los sistemas monometalicos de Ni. Bernas y col. [60] encontraron en sistemas monometalicos de Ni soportados sobre Alumina un máximo de absorción de H_2 a 380 °C. De todos modos si el Sn presenta

interacciones con el Ni, como en el caso del Cobalto, no debería mostrar en el TPR los 2 picos de reducción a 260 °C y 450 °C característicos del Sn metálico individual. A continuación se analiza el TPR del sistema Ni 0.5 % Sn 2%/ SnO₂.

➤ Ni 0.5 % Sn 2% / SnO₂

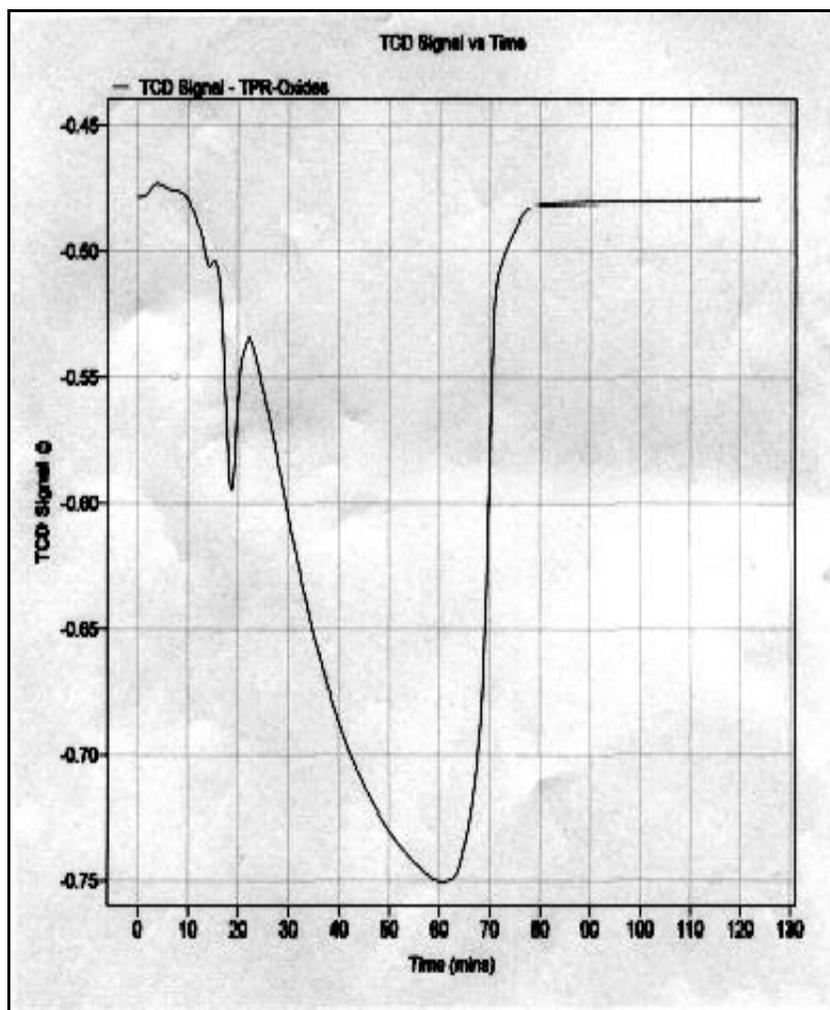


GRÁFICO 26. TPR PARA EL SISTEMA Ni 0.5%- Sn 2%/SnO₂

En este caso se pueden observar 3 picos a 150 °C, 195 °C y a 610 °C. No aparecen los picos característicos del Sn, de modo que se puede concluir que se han formado nuevas especies entre el Sn y el Ni. En este caso estas especies interactúan también con el soporte, de tal modo que la reducción del SnO₂ ocurre a 610 °C en comparación a los 900 °C en el catalizador monometálico de Sn. Como en el caso del cobalto pueden ser aleaciones o soluciones sólidas de ambos metales que involucran al soporte en un grado mayor o menor. Se llamará a estas especies Ni_xSn_y y Ni_mSn_n, aunque su identidad verdadera resulta ser

desconocida. El TPR para el sistema Ni 1% Sn 2 % es muy similar de modo que en estos rangos de carga 1-0.5 % puede afirmarse que hay formación de las mismas especies. Pero en el caso de la carga mínima de 0.1 % en el sistema catalítico hay formación de otras especies que también involucran al soporte. Esto se puede observar en el siguiente TPR.

- Ni 0.1 % Sn 2% / SnO₂

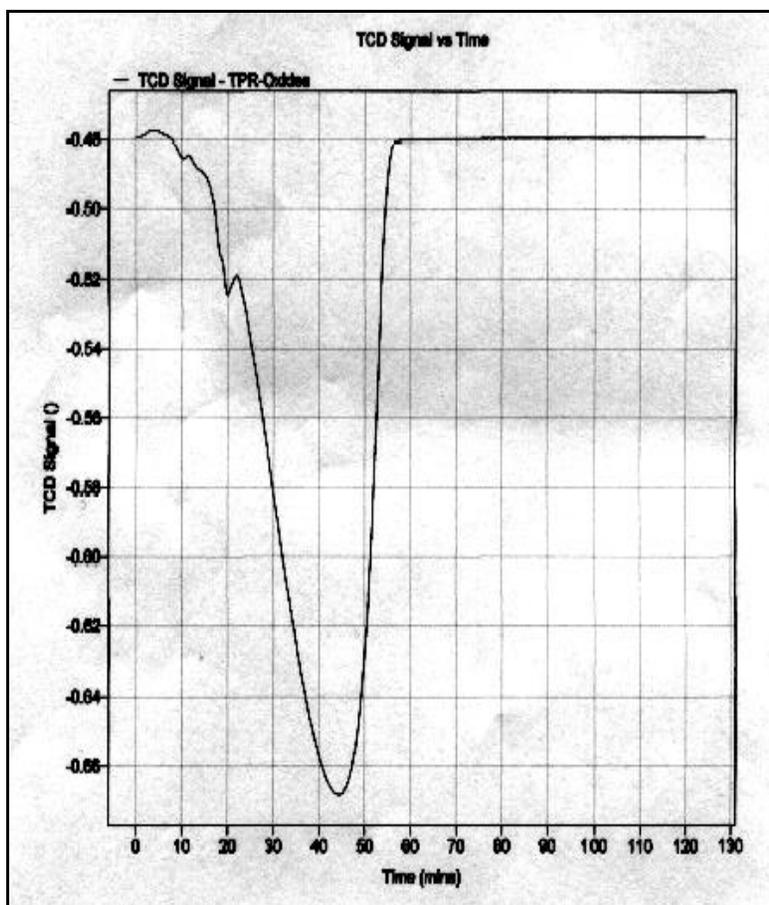


GRÁFICO 27. TPR PARA EL SISTEMA Ni 0.1%-Sn 2%/SnO₂

Se pueden observar sólo 2 picos, el primero muy pequeño, a 200 °C y el segundo a 450 °C. El primero puede atribuirse a la misma especie que en el anterior TPR se reducía a 200 °C, aunque ha habido un desplazamiento en 5 °C y ha disminuido considerablemente su concentración. El segundo, que es el de mayor concentración, se puede atribuir al soporte que ha interactuado de tal forma con el Ni y el Sn que su reducción ha disminuido hasta 450 °C, la mitad de la temperatura que presentaba al principio en el sistema monometálico de Sn. Todos estos resultados están directamente relacionados con los comportamientos que presentan los distintos catalizadores en la obtención de los alcoholes grasos,

como se verá a continuación en la sección de los sistemas catalíticos y su influencia sobre la reacción de hidrogenación.

4.7 ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN

4.7.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN

Las temperaturas asociadas a los procesos de hidrogenación son altas debido a que las energías de enlace que deben romperse son altas también (200 KJ/mol para C=C y 369 KJ/mol para C=O). Generalmente estos procesos se llevan a cabo con temperaturas por encima de 200 °C. Ahora bien, la transformación de un éster en un alcohol es un proceso exotérmico, de modo que será desfavorecido por una elevación de la temperatura, especialmente por encima de 300 °C. Por otro lado, se necesita una temperatura alta también para mejorar la solubilidad del hidrógeno gaseoso en la fase líquida del sistema [65] . De modo que son muchos los factores en los que influye la temperatura de la reacción.

Como primera medida es necesario saber como influye la temperatura sobre el reactivo mismo, es decir, en ausencia del catalizador. Por eso se hizo una reacción a 270 °C sin ningún material catalítico. Los resultados cromatográficos mostraron que la energía calórica por si sola no modificaba ninguno de los reactivos presentes en la mezcla de ésteres metílicos, obteniéndose así un porcentaje de conversión del 0 %. De esta manera se puede afirmar que en este caso la temperatura sólo influye en la solubilidad del hidrógeno gaseoso sobre la fase líquida de ésteres metílicos. Cuando se involucra el sólido entran en juego otros factores como la energía necesaria para que los metales activos del catalizador puedan hidrogenar tanto las insaturaciones como el grupo carbonilo, este último con una energía mayor de enlace que el primero y por tanto más difícil de hidrogenar.

Por esa razón se hicieron 3 reacciones: a 190 °C, a 230 °C y a 270 °C manteniendo constantes las demás variables (presión 80 bar, cantidad de catalizador 4 %). Los resultados en cuanto a conversión se muestran en el siguiente gráfico:

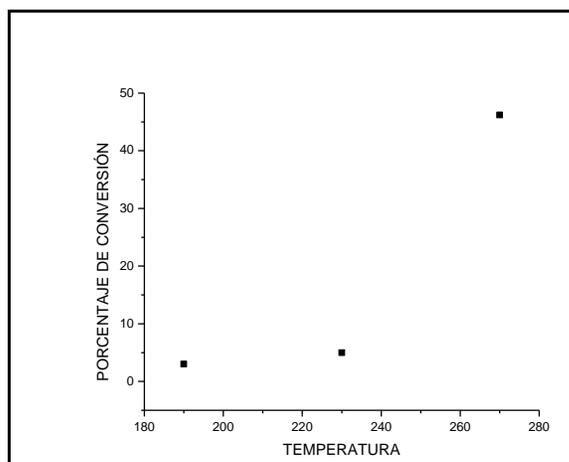


GRÁFICO 28. PORCENTAJE DE CONVERSIÓN DEL SISTEMA Co 0.1 % Sn 2 %/SnO₂ A DISTINTAS TEMPERATURAS

Se puede observar como la conversión es mínima por debajo de 270 °C. Los procesos presentados en esas reacciones fueron principalmente de isomerización, deshidrogenación e hidrogenación de dobles enlaces. Esto se debe a que con esas temperaturas el catalizador no es capaz de reducir la energía de activación de los procesos de hidrogenación involucrados como para que se obtengan los alcoholes grasos. Además, no se deben olvidar las energías involucradas en los enlaces que se forman entre los sitios activos y los átomos de los reactivos, principalmente entre el estaño y el oxígeno del grupo carbonilo. Ciertamente este comportamiento resulta ser una desventaja, ya que no muestra ser un catalizador activo en un amplio rango de temperaturas e industrialmente hablando se elevarían muchísimo los costos al trabajar con temperaturas tan altas.

Piccirilli y col. [56] encontraron un comportamiento distinto para un catalizador de Co-Sn-B soportado en alumina en la hidrogenación del Metil oleato, donde a medida que aumentaba la temperatura tanto como el porcentaje de conversión como el de selectividad aumentaban también. Un comportamiento similar fue encontrado por Hakej y col. [66] en la hidrogenación del cinamaldehido con un catalizador de Ru-Sn soportado en sílice y preparado por el método de sol-gel. Por otro lado, Olivas y col. [67] encontraron el comportamiento inverso en la hidrogenación de ciclohexanona sobre catalizadores máxicos de Sn-Pt. Tanto la conversión como la selectividad hacia ciclohexanol disminuían a medida que se aumentaba la temperatura. Ellos atribuyeron esto a lo sensible que es la ciclohexanona a la temperatura, la cual cambia de estructura formando un dímero, el ciclohexilciclohexeno.

Por lo anterior, puede establecerse que la influencia de la temperatura en una reacción de hidrogenación depende del sistema catalítico y del sustrato que se este usando. En este caso el sistema catalítico es realmente activo sólo a 270 °C.

4.7.2 INFLUENCIA DE LA PRESIÓN DE REACCIÓN

La presión es un factor importante en la reacción de hidrogenación debido a los diversos fenómenos de transporte de masa que se presentan, pudiéndose afirmar que sin presión nunca ocurrirá la reacción de hidrogenación. Hablando termodinámicamente, una elevación en la presión favorece la reacción de hidrogenación del éster en alcohol. Además, la solubilidad del éster aumenta linealmente con la presión [65].

En este caso se hicieron 3 reacciones: a 50 bar, 65 bar y 80 bar para observar el comportamiento de Co 0.1 % Sn 2% / SnO₂ . Los resultados se muestran en el siguiente gráfico:

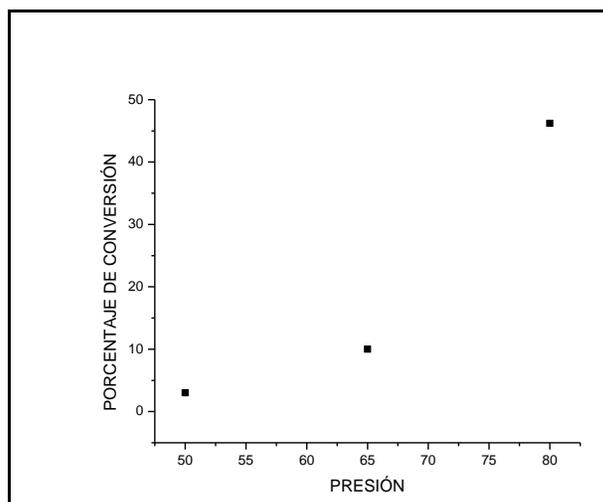


GRAFICO 29. PORCENTAJE DE CONVERSIÓN DEL SISTEMA Co 0.1 % Sn 2 %/SnO₂ A DISTINTAS PRESIONES

Como puede observarse el porcentaje de conversión es muy bajo por debajo de 80 bar, aunque muestra una tendencia a aumentar a medida que lo hace la presión. De todos modos no se obtuvieron los alcoholes grasos a esas presiones y se presentaron las reacciones secundarias solamente, mostrando de esta manera que el catalizador no es activo para la obtención de alcoholes grasos en un amplio rango de presiones, tal y como se presentó anteriormente para la temperatura.

Piccirilli y col. [56] encontraron en la hidrogenación de Metil oleato con catalizadores de Co-Sn-B que en un rango de 40-80 bar la conversión aumentaba a medida que lo hacía la presión, pero al llegar a 100 bar había una disminución. Pero en este caso siempre se obtuvo el alcohol oleico, sólo que a medida que se aumentaba la presión disminuía la selectividad, obteniéndose la mejor de 50 % a una presión de 40 bar. Ellos atribuyeron estos cambios a la concentración de hidrógeno presente sobre la superficie del catalizador. De modo que al disminuir la

concentración de hidrógeno menos probabilidades había de encontrar los productos hidrogenados, especialmente los alcoholes grasos.

Por otro lado, es sobresaliente que se hayan podido obtener los alcoholes a 80 bar teniendo en cuenta el área superficial tan pequeña de los catalizadores utilizados. Chen y col. [68] obtuvieron los alcoholes grasos hidrogenando ésteres metílicos con catalizadores de $\text{Cu-B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en un rango de presiones de 110-150 bar, alcanzando tan sólo un porcentaje de conversión del 20 % con una selectividad del 40%. Estos valores fueron mejorados sólo después de utilizar un solvente apropiado. En este caso no se utilizó ningún solvente.

4.7.3 INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR

Este parámetro también está relacionado con los fenómenos de transporte. Una gran cantidad de catalizador representa un área interfacial líquido/sólido grande. De modo que esto haría difícil que el hidrógeno entrara desde la fase gaseosa hasta el sólido y se adsorbiera sobre los sitios activos del catalizador. Por esta razón, las reacciones de hidrogenación que requieren una alta disponibilidad de hidrógeno , necesitan pequeñas cantidades de catalizador. Se hicieron reacciones al 2 %, 4 % y al 6 % de catalizador. Los resultados se muestran en el siguiente gráfico:

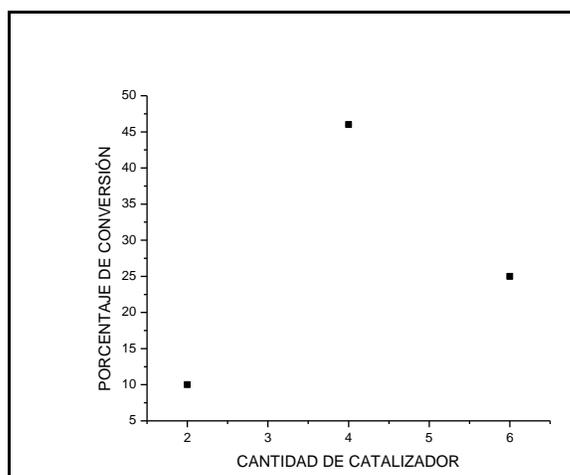


GRAFICO 30. PORCENTAJE DE CONVERSIÓN DEL SISTEMA Co 0.1 % Sn 2 %/SnO₂ A DISTINTAS CANTIDADES DE CATALIZADOR

En el gráfico 30 puede observarse como el porcentaje de conversión más alto se obtiene con un porcentaje de catalizador del 4 %. Por encima y por debajo de este valor la conversión disminuye. Sólo se obtienen los alcoholes grasos al 4 %. A los demás porcentajes solo se observan reacciones de hidrogenación del doble enlace principalmente. La actividad de este catalizador se ve limitada por la cantidad presente en el medio de reacción, cuando es muy baja (2 %) la actividad

es mínima debido a que no hay los sitios activos suficientes para interaccionar con la mezcla de ésteres metílicos. A un porcentaje mayor (6 %) entran en juego los fenómenos de transporte, los cuales impiden que se dé una interacción apropiada entre las tres fases y por tanto la actividad disminuye.

Piccirilli y col. [56] también evaluaron esta variable con sus sistemas catalíticos y encontraron que la actividad permanecía casi constante usando un porcentaje de 2 % y 4 %, indicando de esta manera la ausencia de limitantes difusionales relacionadas con el transporte de masa con este rango de concentraciones utilizadas.

4.7.4 INFLUENCIA DEL SOPORTE

En el siguiente gráfico se puede observar el comportamiento del SnO_2 en la reacción de hidrogenación.

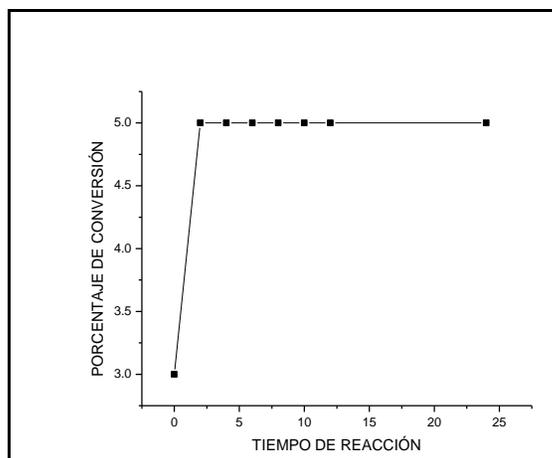


GRÁFICO 31. PORCENTAJE DE CONVERSIÓN PARA EL SISTEMA SnO_2

Cuando el sistema llega a las condiciones de reacción (tiempo 0) se observa un porcentaje de conversión del 3 %, el cual en las siguientes dos horas llega hasta un 5 % y se mantiene allí hasta el final de la reacción. Esto indica que el soporte deja de interaccionar con las moléculas y no hay más transformación, posiblemente porque sus sitios activos ya están saturados o por que hay una modificación en su estructura causada por las condiciones drásticas de presión o temperatura. En este caso se presentan dos reacciones: la deshidrogenación del Metil palmitato y la isomerización del Metil Linoleato. No hay reacción de hidrogenación sobre ninguno de los sustratos.

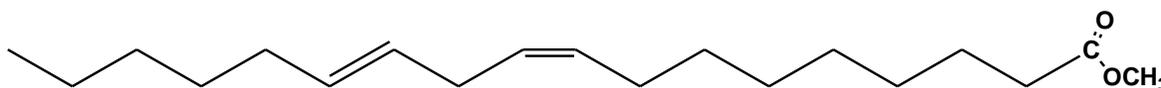
Las relaciones de áreas encontradas a las 24 horas fueron las siguientes:

TABLA 16. RELACIÓN DE ÁREAS PARA EL SISTEMA SnO₂ A LAS 24 HORAS DE REACCIÓN

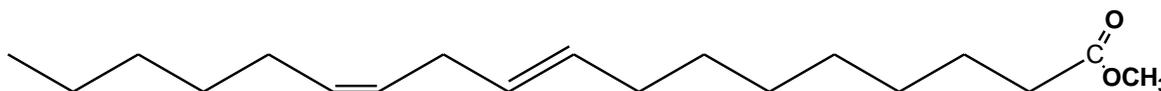
RELACIÓN	VALOR
C16/C18:0	6.1
C16/C18:1	0.9
C16/C18:2	4.4
C18:1/C18:0	6.7
C18:1/C18:2	5.0
C18:2/C18:0	1.4

Si se compara la anterior tabla con la tabla 12 se puede notar que las relaciones que presentan un cambio considerable son las que involucran al Metil palmitato y al Metil Linoleato que fueron los sustratos convertidos. Los isómeros posibles para el Metil Linoleato que tiene 2 insaturaciones cis son los siguientes:

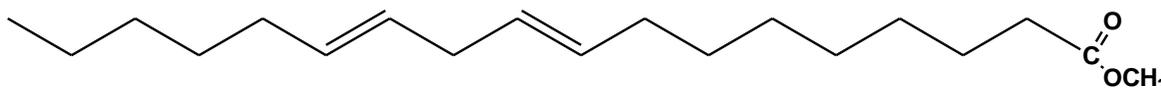
- Δ^{9c},Δ^{12t} Octadecadienoato de metilo



- Δ^{9t},Δ^{12c} Octadecadienoato de metilo



- Δ^{9t},Δ^{12t} Octadecadienoato de metilo



El Cromatógrama mostró que sólo hubo la formación de dos isómeros, uno en mayor proporción que el otro, posiblemente las especies cis-trans ya que para isomerizar los dos dobles enlaces la molécula tendría que fijarse sobre un sitio estratégico del sólido que permita esta interacción. Este comportamiento no es nuevo en las reacciones de hidrogenación.

Mendes y col. [1] encontraron en la hidrogenación del ácido oléico que antes de producirse el alcohol oléico o esteárico se presentaba un proceso de isomerización cis-trans durante un periodo inicial de la reacción llamado tiempo de inducción de 30 minutos. Ellos atribuyen este comportamiento principalmente a la

naturaleza del soporte, en ese caso, el óxido de titanio y al estado reducido del metal dopante. Este comportamiento se hizo evidente cuando hicieron la hidrogenación sobre el éster metílico, el Metil oleato.

Bernas y col. [60] también encontraron la isomerización del ácido linoléico sobre sólidos reducidos. Todos los isómeros posibles fueron detectados por cromatografía de gases. Ellos establecieron que la isomerización y la hidrogenación eran reacciones paralelas y que el proceso de isomerización podía ocurrir por tres mecanismos principales:

- Senda catalizada por sitios ácidos Brønsted
- Deshidrogenación alílica
- Intermediarios semihidrogenados

Después de la preactivación con hidrógeno, el compuesto que contiene uno o dos dobles enlaces (el Metil linoleato) es quimisorbido sobre la superficie del soporte. Entonces un átomo de hidrógeno derivado de un sitio de quimisorción es adicionado al carbono insaturado para generar una especie semi-hidrogenada. Si el cubrimiento de hidrógeno es bajo, como en este caso ya que la temperatura de reducción del soporte es de aproximadamente 900 °C, se presenta la sustracción de uno de los átomos de hidrógeno del carbono adyacente, lo que podría conducir a una migración del doble enlace o en otras palabras a que se forme el isómero. Por último, el producto es desorbido de la superficie del soporte. Si el cubrimiento de hidrógeno es alto, lo que ocurriría entonces sería un proceso de hidrogenación.

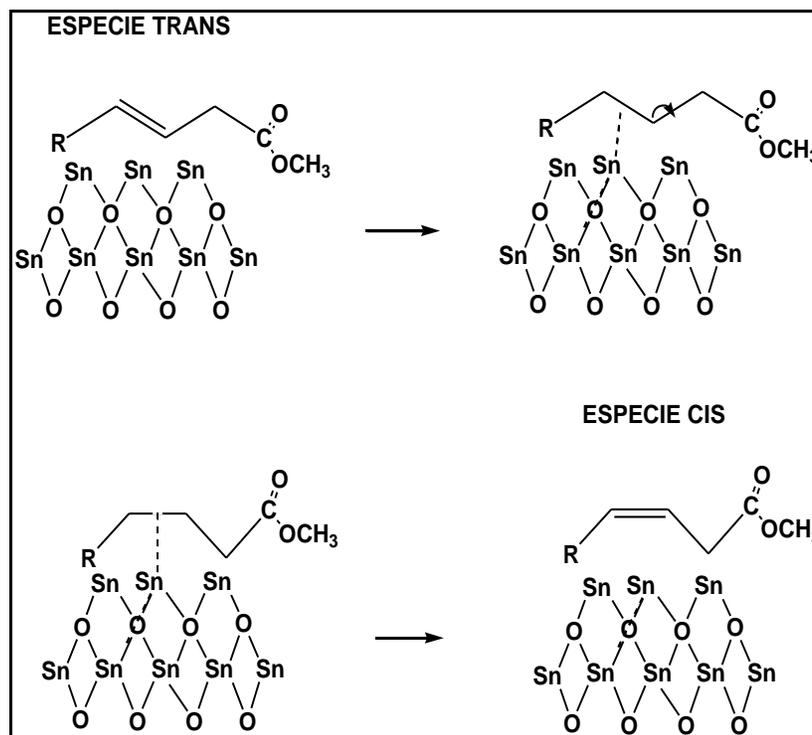


GRÁFICO 32. MECANISMO DE ISOMERIZACIÓN SOBRE EL SOPORTE

En el gráfico anterior se puede observar un posible mecanismo para el proceso de isomerización. En este los átomos de estaño del soporte, que están cargados parcialmente con +4 y que por lo tanto son electrodeficientes, atraen a los dobles enlaces de los ésteres metílicos para contrarrestar su deficiencia en carga, ya que los dobles enlaces son ricos en densidad electrónica. Se forma una leve interacción señalada por las líneas punteadas y por un momento los electrones π forman un enlace covalente coordinado con el átomo de Sn dando así la posibilidad de que el enlace C-C gire. Debido a que la interacción es tan débil y a los frecuentes choques entre las diversas moléculas, este enlace entre el estaño y la nube electrónica deslocalizada se rompe formándose nuevamente el doble enlace entre los dos carbonos, pero ahora generándose un isómero geométrico cis-trans.

Se ha establecido que un metal hidrogenante también puede ser un metal deshidrogenante. En este caso se pudo observar la deshidrogenación del Metil palmitato generando una especie insaturada, pero no había presente ningún metal. En este caso, el proceso se presenta por un equilibrio entre las especies quimisorbidas de hidrógeno del soporte generadas durante la activación y los átomos de hidrógeno presentes en la cadena hidrocarbonada o por una interacción entre la molécula y el soporte de tal modo que sean sustraídos 2 átomos de hidrógeno y se genere una insaturación. El mecanismo que se propone a continuación puede ser otra posibilidad, donde el soporte sustrae un hidrógeno

de la molécula formándose un carbanión que al estabilizarse forma la especie insaturada.

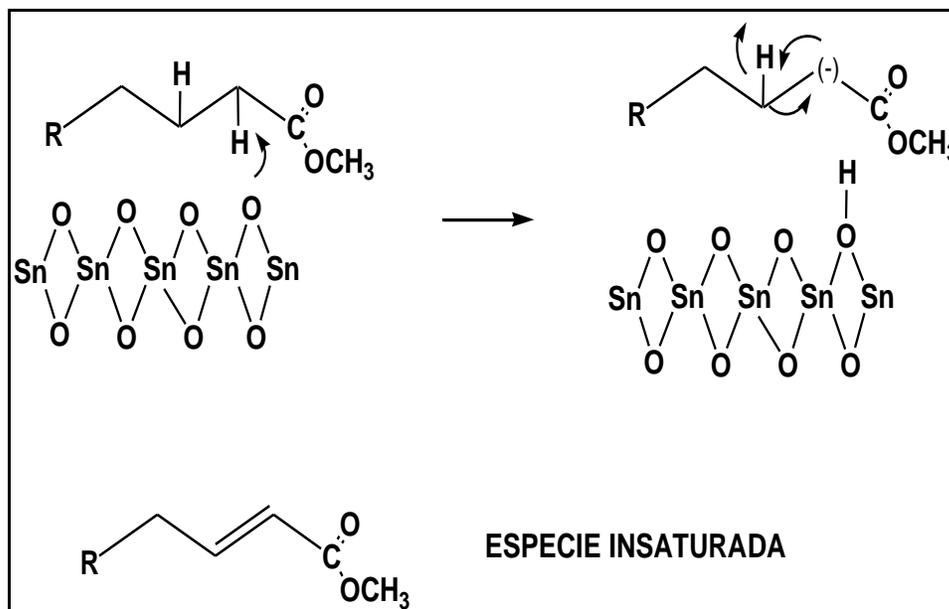


GRÁFICO 33. MECANISMO DE DESHIDROGENACIÓN SOBRE EL SOPORTE

En el gráfico anterior se observa un posible mecanismo de deshidrogenación que ocurre sobre el soporte. En este caso los átomos de oxígeno del soporte sustraen átomos de hidrógeno de la cadena carbonada lo que genera un carbanión. Se considera que los hidrógenos del carbono α son ácidos y pueden ser sustraídos por una base. De modo que la sustracción solo podría ocurrir en el carbono α y no en ningún otro. En el proceso de estabilización del carbanión se presenta un ataque hacia el carbono adyacente, de donde sale otro átomo de hidrógeno y se forma la especie insaturada. Esto en condiciones normales tal vez no ocurriría pero debido a las condiciones de presión y temperatura y a las características del soporte es algo factible. Se tendrían que hacer otro tipo de experimentos para ver si este mecanismo de reacción es realmente viable.

4.7.5 SISTEMAS MONOMETÁLICOS

Para todos los sistemas monometálicos las condiciones de reacción son las descritas en la Tabla 8.

4.7.5.1 ESTAÑO

En el siguiente gráfico se puede observar el comportamiento del sistema Sn/ SnO₂ en la reacción de hidrogenación.

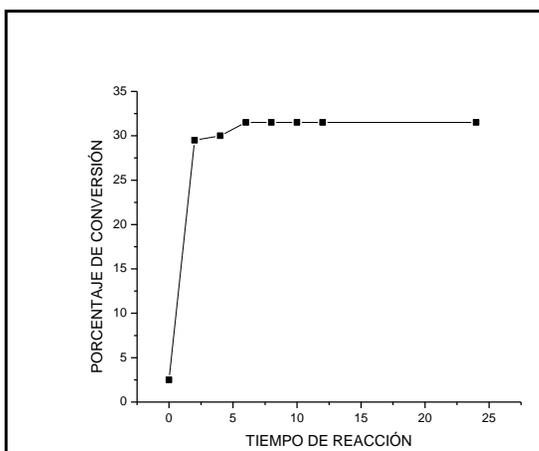


GRÁFICO 34. PORCENTAJE DE CONVERSION DEL SISTEMA Sn 2%/SnO₂

En este caso se observa un máximo de conversión del 31.5 % a las 7 horas y permanece constante durante el resto de la reacción, indicando la inestabilidad del catalizador respecto al tiempo. Esto se debe a que muchas de las nuevas especies formadas saturan los sitios activos del catalizador impidiéndoles la interacción con los sustratos. En esta reacción se obtuvieron los alcoholes grasos, con una baja selectividad. Se presentó isomerización del Metil Linoleato, deshidrogenación del Metil palmitato e hidrogenación del Metil Linoleato hacia Metil estereato, además de reacciones de fragmentación ya que se generaron especies desconocidas de 8-9 carbonos de acuerdo con el tiempo de retención en que salieron en el Cromatógrama. Los alcoholes obtenidos fueron el palmítico y el esteárico. Los sustratos que más se transformaron fueron el Metil palmitato y el Metil Linoleato, no observándose actividad para el Metil laurato y el Metil miristato tal vez por su baja concentración en la mezcla.

El Metil Linoleato alcanzó un porcentaje de conversión de 78 %, siendo el sustrato más transformado. Debido a que posee dos insaturaciones llega a ser el sustrato más lábil uniéndose al catalizador y modificándose de acuerdo a las reacciones observadas. Según esto, podría proponerse lo siguiente:

- El Metil Linoleato experimenta una fragmentación y se encuentran moléculas de 8-9 carbonos. Su identidad exacta es desconocida ya que no se hicieron análisis adicionales como espectrometría de masas, pero este tamaño de las moléculas se deduce por el tiempo de retención en el que salieron en el Cromatógrama.
- El Metil Linoleato sufre transformaciones de isomerización formando isómeros geométricos cis-trans.

- El Metil Linoleato se hidrogena totalmente y se transforma en Metil estereato, y este consecutivamente se transforma en alcohol esteárico.

Las relaciones de área a las 24 horas son las siguientes:

**TABLA 17. RELACIÓN DE AREAS PARA EL SISTEMA Sn 2%/SnO₂
A LAS 24 HORAS DE REACCIÓN**

RELACIÓN	VALOR
C16/C18:0	2.5
C16/C18:1	1.0
C16/C18:2	16.5
C18:1/C18:0	2.4
C18:1/C18:2	15.7
C18:2/C18:0	0.15

Claramente se puede observar como han cambiado las relaciones de área respecto al material de partida. Esto se explica debido al aumento de la concentración del Metil estereato, el principal producto y a la disminución del Metil Linoleato. Así mismo, la concentración del Metil palmitato disminuye y cambian las relaciones de área que involucran a este sustrato.

En el siguiente gráfico se resume lo establecido anteriormente:

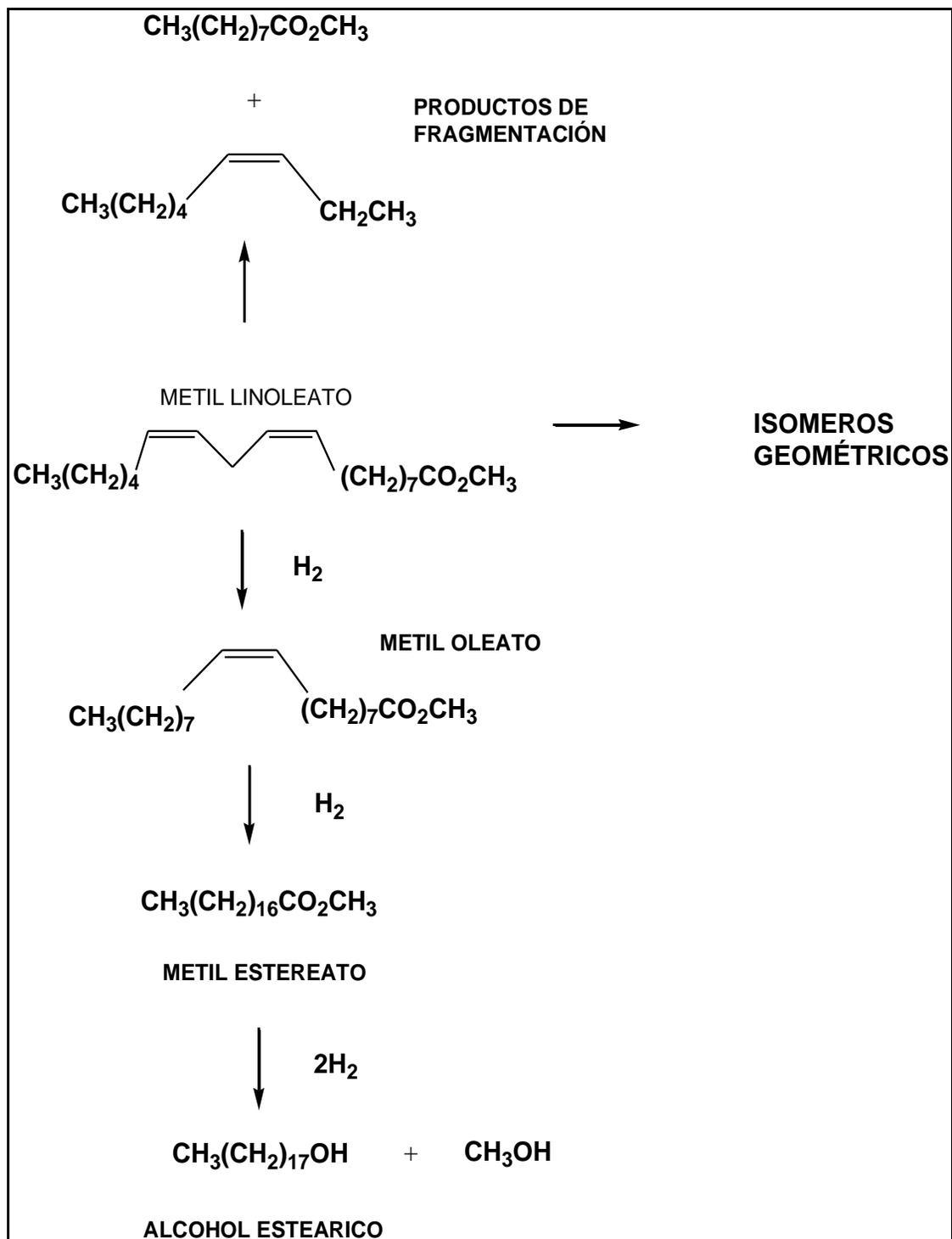


GRÁFICO 35. VÍAS DE TRANSFORMACIÓN DEL METIL LINOLEATO

Respecto a la selectividad, el comportamiento se puede observar en el siguiente gráfico:

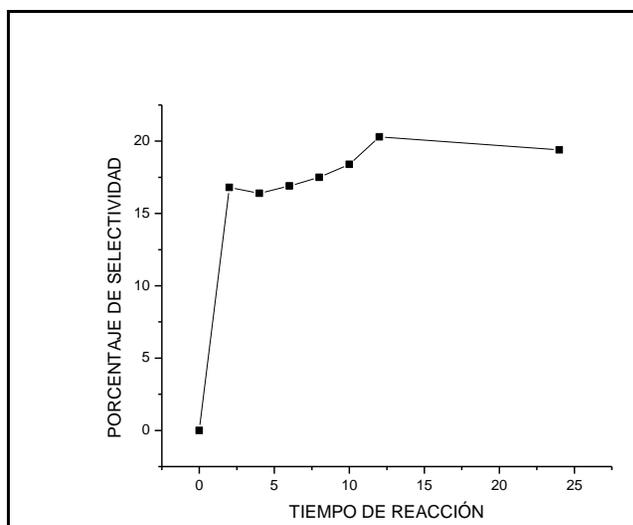


GRÁFICO 36. PORCENTAJE DE SELECTIVIDAD HACIA ALCOHOLES GRASOS EN EL SISTEMA Sn 2%/SnO₂

El gráfico muestra que se alcanza un máximo de selectividad hacia alcoholes grasos del 20.3 % a las 12 horas de reacción. Después disminuye a la hora 24 hasta 19.4 %. Estos cambios no son significativos y puede decirse que la selectividad se mantiene constante desde las 4 horas hasta el final de la reacción. La selectividad disminuye básicamente por que aumenta la concentración de los demás productos de la reacción, principalmente el Metil estereato.

El comportamiento de este sistema catalítico es interesante ya que el estaño generalmente no se comporta como un metal hidrogenante. Su objetivo es capturar el grupo carbonilo. El TPR puede explicar este comportamiento: entre 260 °C y 450 °C el Sn se encuentra en la forma Sn²⁺ principalmente, que puede atrapar a la molécula donde haya mucha densidad electrónica, como en las insaturaciones, pero principalmente al oxígeno. Lo que posiblemente ha ocurrido es que a 400 °C hay cierta cantidad de Sn reducido en su estado 0 y bajo estas condiciones se comporta como metal hidrogenante, debido a la gran cantidad de sitios ácidos las moléculas con muchas insaturaciones como el Metil Linoleato se han fijado al metal y luego han ocurrido las reacciones mencionadas anteriormente. Se puede establecer que el catalizador analizado es el que presenta el segundo valor para tamaño de poro con 24.5 nm, lo que facilita que las moléculas entren al grano catalítico y no reaccionen solamente sobre la superficie sino adentro también, aumentando de esta manera la actividad catalítica. No se ha encontrado hasta ahora en la literatura un comportamiento similar para el Sn en catalizadores heterogéneos.

El mecanismo general para la obtención de alcoholes grasos, proceso que ocurrió con este sistema catalítico, se resume en la siguiente gráfica:

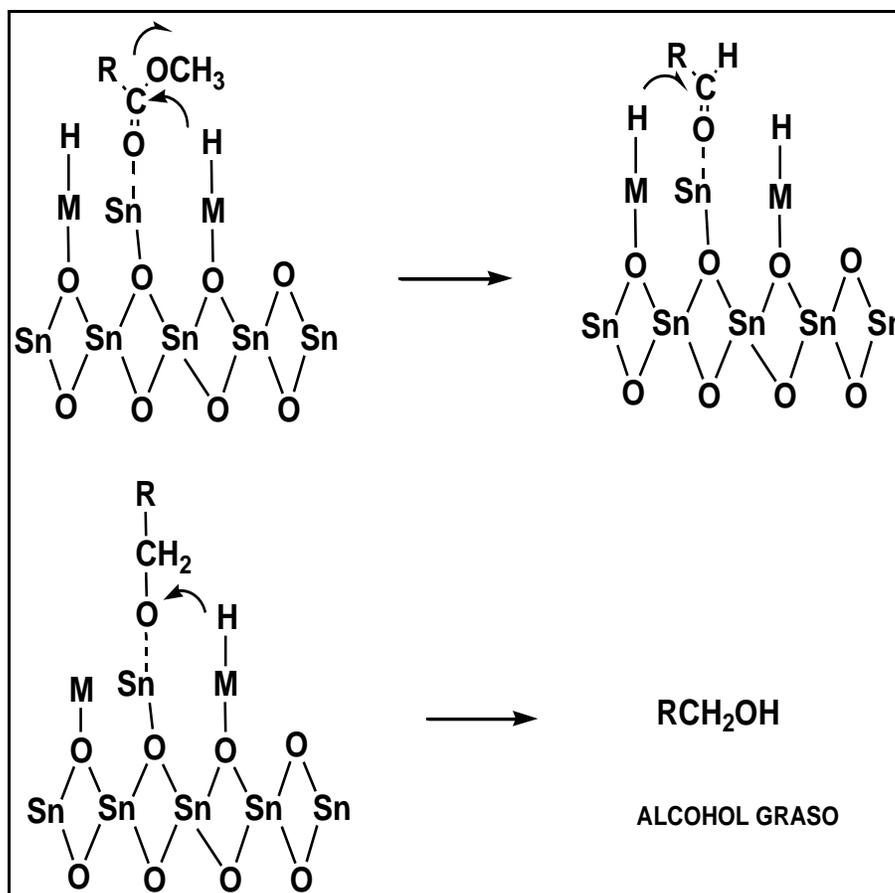


GRÁFICO 37. MECANISMO DE HIDROGENACIÓN PARA OBTENER ALCOHOLES GRASOS

El primer paso es la fijación de la molécula del éster metílico al sitio activo del catalizador, que lo constituye en este caso un átomo de estaño oxidado uniéndose por el grupo carbonilo. Luego un átomo de hidrógeno que está unido a una especie hidrogenante M , en este caso otro átomo de estaño, actúa como un hidruro atacando al átomo de carbono, formándose una especie hidrogenada. En este momento el grupo metoxi es liberado; y posteriormente atrapa otro átomo de hidrógeno del catalizador para convertirse en metanol. El aldehído formado es hidrogenado inmediatamente por otro átomo de hidrógeno, reduciéndose totalmente el átomo de carbono; la especie orgánica es liberada posteriormente cuando el átomo de oxígeno (cargado positivamente debido al estaño a quien está unido) es atacado por un átomo de hidrógeno de una especie $M-H$ del catalizador formándose así finalmente el alcohol graso.

4.7.5.2 NÍQUEL

En el siguiente gráfico se puede observar el comportamiento de los sistemas Ni/SnO₂ en la reacción de hidrogenación:

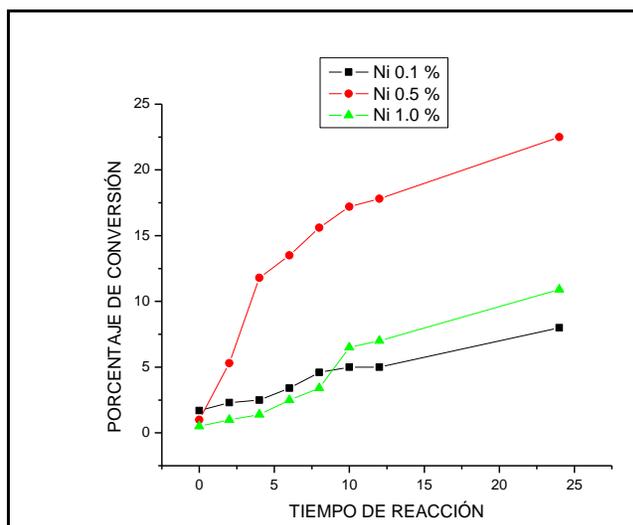


GRÁFICO 38. PORCENTAJE DE CONVERSIÓN DE LOS SISTEMAS Ni/SnO₂

Del anterior gráfico se puede observar que el catalizador que presenta mejor actividad es el de Ni 0.5%/SnO₂ con un porcentaje de conversión de 22.5%. En este sistema se obtienen los alcoholes grasos, pero en una mínima proporción y sólo después de 24 horas. La selectividad es tan sólo del 11.8 %. La reacción principal, como se ha presentado hasta ahora, es la hidrogenación del Metil Linoleato hacia Metil estereato. También ocurre isomerización considerable del Metil Linoleato y fragmentación como en el caso del sistema Sn 2%/SnO₂. Así mismo se observa la deshidrogenación del Metil palmitato. En el caso del sistema Ni 0.1 % la conversión es mínima alcanzando un valor de 8 % a las 24 horas y lo único que se observa es una hidrogenación hacia Metil estereato, teniendo en cuenta las relaciones de área, ya que no se presenta ni isomerización del Metil Linoleato ni deshidrogenación del Metil palmitato. En Ni 1.0% se observan todas las reacciones anteriormente descritas a excepción de la fragmentación del Metil Linoleato y la obtención de alcoholes grasos. De modo que se puede afirmar que la carga óptima de Ni para obtener la mayor actividad catalítica en sistemas monometálicos soportados sobre óxido de estaño es 0.5 %.

Las relaciones de áreas son las siguientes :

**TABLA 18. RELACIÓN DE ÁREAS DE LOS SISTEMAS Ni/SnO₂
A LAS 24 HORAS DE REACCIÓN**

RELACIÓN	Ni 0.1 %	Ni 0.5 %	Ni 1.0 %
C16/C18:0	5.8	3.7	5.5
C16/C18:1	0.9	1.1	0.9
C16/C18:2	5.3	12.5	3.4
C18:1/C18:0	6.2	3.5	6.1
C18:1/C18:2	5.7	11.6	3.8
C18:2/C18:0	1.1	0.3	1.6

Como en todos los casos anteriores, las áreas que mayor cambio presentan son las que involucran al Metil estereato y al Metil Linoleato. Es de interés la relación C18:2/C18:0 que al comienzo de la reacción es de 2.2 y en el sistema que presenta mayor conversión es de 0.3 a las 24 horas, indicando así el aumento en la concentración de Metil estereato; lo mismo puede afirmarse de la relación C16/C18:2 que al principio es de 3.8 y al final de la reacción es de 12.5, indicando la transformación notoria del metil Linoleato.

De estos resultados se puede indicar que la carga del metal influye notablemente en la actividad del catalizador. Esto tiene que ver con la dispersión de este sobre el metal, pudiéndose decir que cuando hay muy poco (0.1 %) la actividad es casi nula, al aumentar la carga (0.5 %) el catalizador logra su mejor desempeño, pero al seguir aumentándola (1%) la actividad catalítica disminuye, posiblemente por la formación de muchos aglomerados entre las partículas y disponibilidad de menos sitios activos. Manoranjan y col. [61] encontraron un comportamiento similar en la hidrogenación de 2-piridinacarboxaldehído al alcohol respectivo en sistemas monometálicos de Ni soportados en alúmina. A un 2% de carga del metal se encontró un rendimiento del 79 % y al aumentar la carga a 5 % el rendimiento disminuyó a un 45 %.

De esta manera puede afirmarse que cuando se trabaja con níquel debe buscarse un porcentaje de carga óptimo para el mejor desempeño del catalizador. Por otro lado, Piccirilli y col. [56] encontraron un porcentaje de conversión del 91% con un catalizador de Ni al 3 % soportado sobre sílice (320 m²/g) en la hidrogenación de Metil oleato, pero con una selectividad hacia alcoholes tan sólo del 0.5 % a una temperatura de reducción de 480 °C. El principal producto fue Metil estereato con un 85.5 % de selectividad.

Estos resultados corroboran lo observado aquí para sistemas monometálicos de Ni, los cuales son activos principalmente para la hidrogenación de los dobles enlaces y no del grupo carbonilo. Como se pudo observar la principal reacción de

los sistemas monometálicos es la de la hidrogenación del doble enlace. A continuación se presenta el mecanismo para esta reacción:

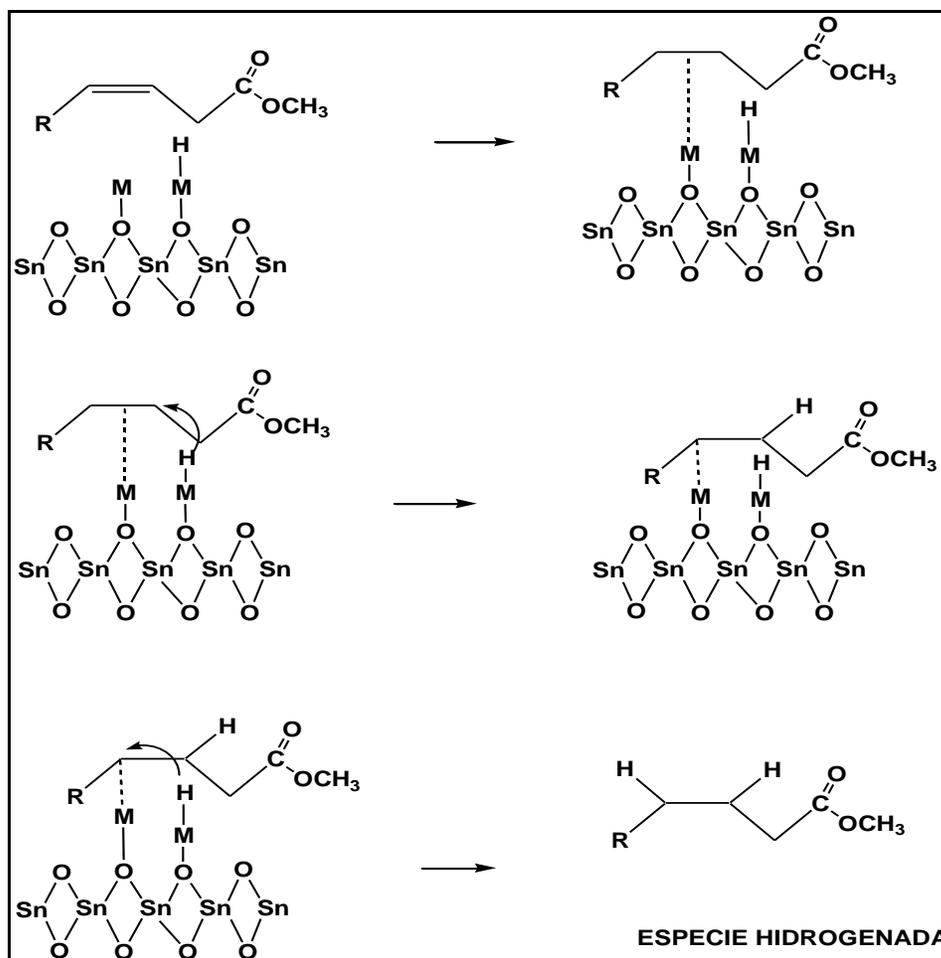


GRÁFICO 39. MECANISMO DE HIDROGENACIÓN DEL DOBLE ENLACE

En el anterior mecanismo la especie insaturada se une al sitio activo del catalizador por el doble enlace. Entonces un átomo de hidrógeno ataca a uno de los átomos de carbono formándose una especie semihidrogenada. El enlace se localiza entonces con el metal sobre el carbono adyacente al hidrogenado y posteriormente este es hidrogenado por otro átomo de hidrógeno proveniente de un sitio metálico del catalizador. Una vez ocurrido esto, el enlace con el metal se rompe y la especie hidrogenada es desorbida del catalizador y liberada al medio.

4.7.5.3 COBALTO

En el siguiente gráfico se puede observar el comportamiento de los sistemas Co/SnO₂ en la reacción de hidrogenación:

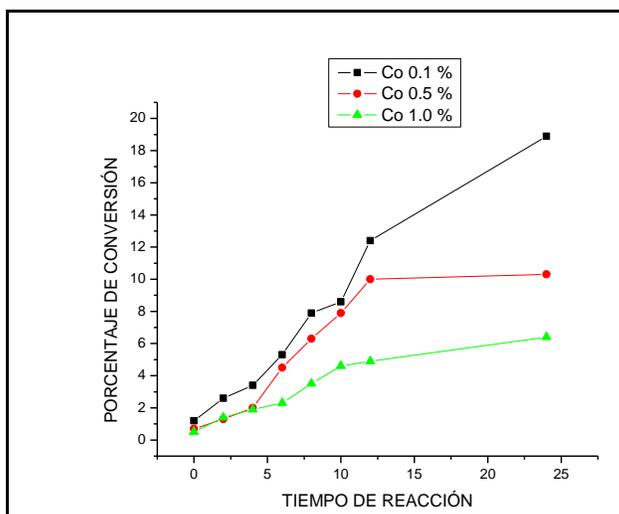


GRÁFICO 40. PORCENTAJE DE CONVERSIÓN DE LOS SISTEMAS Co/SnO₂

Como se puede observar el mayor porcentaje de conversión se obtiene con el sistema Co 0.1 % con un valor de 18.9 %. En este caso ocurren reacciones de deshidrogenación del Metil palmitato e isomerización junto con hidrogenación del Metil Linoleato. No se obtienen los alcoholes grasos. Por encima de esta carga de metal la actividad disminuye, registrándose un bajo porcentaje de conversión de 6.4 % para el sistema Co 1%. En este sistema sólo se presenta la reacción de hidrogenación del Metil Linoleato, lo mismo que ocurre en el caso de Co 0.5 %. De modo que estos sistemas presentan una muy baja actividad catalítica y sólo son activos principalmente para la hidrogenación de los dobles enlaces del Metil Linoleato, que sigue siendo el sustrato más transformado. Las relaciones de áreas muestran esta tendencia al aumentar el área del Metil estereato.

TABLA 19. RELACIÓN DE ÁREAS PARA LOS SISTEMAS DE Co/SnO₂ A LAS 24 HORAS DE REACCIÓN

RELACIÓN	Co 0.1 %	Co 0.5 %	Co 1.0 %
C16/C18:0	5.0	6.4	5.7
C16/C18:1	0.9	0.9	1.0
C16/C18:2	6.8	5.8	5.6
C18:1/C18:0	5.3	6.8	5.9
C18:1/C18:2	7.2	6.1	5.7
C18:2/C18:0	0.7	1.1	1.0

Como se ha venido notando, las relaciones que más cambian son aquellas que involucran al Metil Linoleato y el producto principal de su hidrogenación, el Metil estereato. De estas observaciones puede concluirse que el Cobalto es un metal activo para la hidrogenación de los dobles enlaces y que en este soporte, el óxido de estaño, la actividad catalítica no es muy alta. En esto influyen muchos factores

como el área superficial, la cual, no debe olvidarse, es pequeña con un valor de 15.9 g/m². El TPR del sistema Co 1% muestra que a 400 °C el Co se encuentra principalmente en su estado de oxidación +1, el cual no es funcional para la hidrogenación, y así esto podría explicar la baja actividad de estos sistemas. Sólo después de 570 °C se puede obtener la especie Co⁰ la cual es la idónea para hidrogenar las insaturaciones e incluso el grupo carbonilo.

Rodrigues y col. [59] encontraron un porcentaje de conversión del 30 % del crotonaldehído utilizando un catalizador monometálico de Co al 8%, soportado sobre óxido de silicio (200 g/m²) a una temperatura de reducción de 480 °C. La selectividad hacia alcohol saturado fue de 15 %, hacia alcohol insaturado de 13 % y hacia la especie saturada de 72 %. Confirmando así la actividad principal del Co como metal hidrogenante de los dobles enlaces en un sistema monometálico.

Hasta ahora se han analizado todos los sistemas monometálicos. Los porcentajes de conversión a las 24 horas de todos ellos se resumen en el siguiente gráfico:

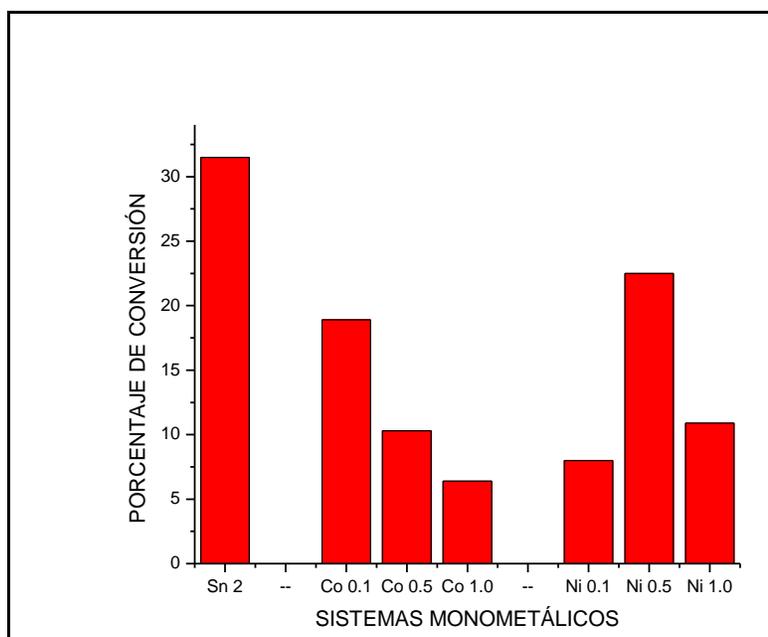


GRÁFICO 41. CONVERSIÓN DE LOS SISTEMAS MONOMETÁLICOS

De la anterior gráfica se puede concluir que el mejor sistema monometálico es Sn 2%/SnO₂ tanto por su porcentaje de conversión como por su porcentaje de selectividad. Aunque el Sn no es un metal hidrogenante, bajo estas condiciones y junto al dióxido de estaño como soporte ha actuado de esta manera. El Sn no debería comportarse así ya que su función principal es capturar al grupo carbonilo por los pares electrónicos libres del oxígeno; además, su configuración electrónica

(orbitales d llenos) teóricamente le impediría actuar como metal hidrogenante. A continuación se analizarán los sistemas bimetálicos.

4.7.6 SISTEMAS BIMETÁLICOS

En esta sección se analizan los resultados con los catalizadores dopados con estaño al 2 %. Las condiciones de reacción para todos los sistemas son las descritas en la tabla 8.

4.7.6.1 NÍQUEL-ESTAÑO

En el siguiente gráfico se puede observar el comportamiento de los sistemas Ni-Sn/SnO₂ en la reacción de hidrogenación:

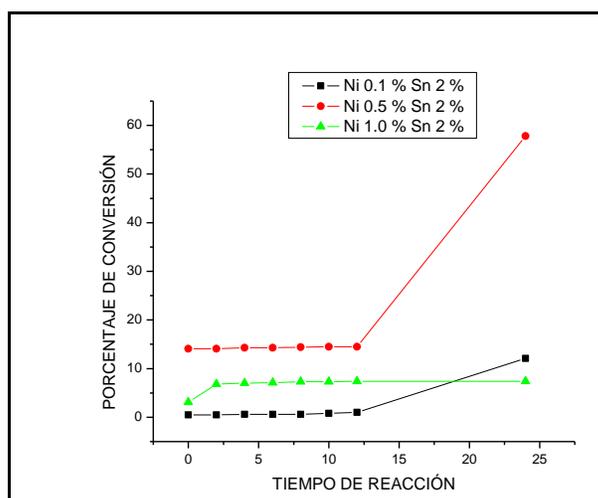


GRÁFICO 42. PORCENTAJE DE CONVERSIÓN DE LOS SISTEMAS Ni-Sn/SnO₂

En el gráfico 47 se puede observar como el mejor sistema catalítico es Ni 0.5 % Sn 2 % / SnO₂ alcanzando un porcentaje de conversión casi del 60 % a las 24 horas. El catalizador no presenta una tendencia proporcional con el paso del tiempo, alcanza un porcentaje de conversión del 15 % al lograr las condiciones de reacción y se mantiene allí por unas 12 horas y después aumenta progresivamente hasta el máximo. Con este sistema catalítico se presentan todas las reacciones identificadas hasta el momento.

Los alcoholes grasos se obtienen sólo después de las 24 horas de reacción con un porcentaje de selectividad del 22 %. Como en todos los casos anteriores el producto principal es el Metil estereato, producto de la hidrogenación de las insaturaciones del Metil Linoleato.

Los demás sistemas catalíticos mostraron bajos porcentajes de conversión y en ninguno se obtuvieron los alcoholes grasos. Las reacciones principales fueron deshidrogenación del Metil palmitato, isomerización e hidrogenación del Metil Linoleato. Como en el caso de los catalizadores monometálicos el catalizador con mejor desempeño fue el del 0.5 %, mostrando así que esta es la carga óptima de metal cuando se utiliza el Níquel y el soporte es dióxido de estaño. La relación atómica Sn/Ni en este caso es de 2.

Los resultados TPR muestran que a 400 °C las especies de Ni-Sn están ya reducidas, lo que favorece la hidrogenación. Algo notable es que para el sistema Ni 0.1 % Sn 2 % el soporte a 450 °C ya presenta su máximo de absorción, mostrando así que no hay especies de Sn presentes en su forma oxidada, impidiendo así la función del metal dopante y explicándose así la baja actividad de este sistema catalítico. Las relaciones de las áreas a las 24 horas son las siguientes :

TABLA 20. RELACIÓN DE ÁREAS PARA LOS SISTEMAS Ni-Sn/SnO₂ A LAS 24 HORAS DE REACCIÓN

RELACIÓN	Ni 0.1 %-Sn 2%	Ni 0.5 %-Sn 2%	Ni 1.0 %-Sn 2%
C16/C18:0	4.6	1.1	4.8
C16/C18:1	0.92	0.6	0.92
C16/C18:2	6.4	4.4	6.0
C18:1/C18:0	5.0	1.7	5.3
C18:1/C18:2	6.9	7.2	6.5
C18:2/C18:0	0.7	0.2	0.8

La relación de Metil Linoleato con respecto a Metil estereato disminuye hasta 0.2, indicando la alta conversión del Metil Linoleato y la producción notoria de Metil estereato. La relación inicial es de 2.2 y en el sistema Sn 2 % y Co 0.1 % Sn 2 % los más activos, junto con este, fueron los de 0.15 y 0.2 respectivamente. De esta manera queda claro que el reactivo principal es el Metil Linoleato y el producto principal el Metil estereato.

4.7.6.2 COBALTO-ESTAÑO

En el siguiente gráfico se puede observar el comportamiento de los sistemas Co-Sn/SnO₂ en la reacción de hidrogenación:

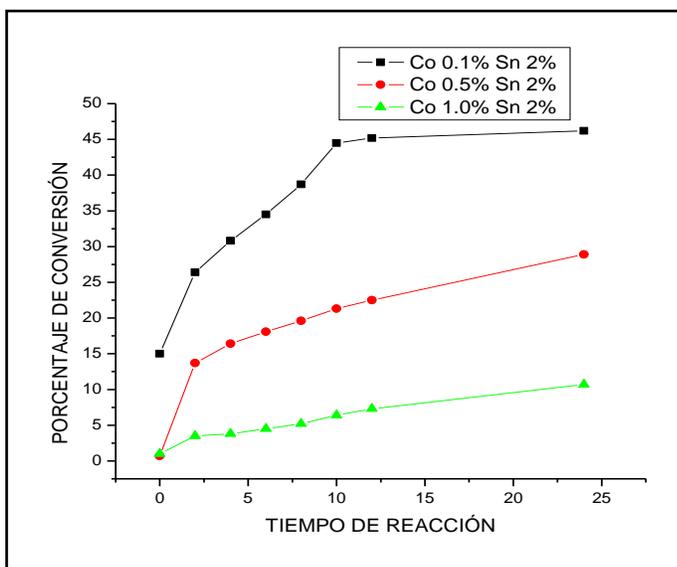


GRÁFICO 43. PORCENTAJE DE CONVERSIÓN DE LOS SISTEMAS Co-Sn/SnO₂

Como se puede observar el sistema catalítico más activo es Co 0.1 % - Sn 2 % / SnO₂ mostrando hasta ahora el más alto porcentaje de conversión de todos los sistemas, con un valor aproximado para la mezcla del 50 % y para el Metil Linoleato, el sustrato más lábil, un valor del 78 %. Este sistema presenta las mismas reacciones que se han encontrado hasta ahora: fragmentación e isomerización del Metil Linoleato, aunque sólo se generan 2 isómeros no 3 como se había visto anteriormente; deshidrogenación del Metil palmitato, pero no muy significativa, junto con la hidrogenación del grupo carbonilo para generar el alcohol. También aumenta considerablemente la concentración de Metil estereato y se obtiene el alcohol esteárico. Estos resultados concuerdan con lo que se estableció para el sistema Sn 2%, que el Metil Linoleato se hidrogena hasta Metil estereato y genera el alcohol posteriormente o al mismo tiempo en que se llevan a cabo las hidrogenaciones de los dobles enlaces. El sistema aumenta la conversión progresivamente hasta las 12 horas y desde allí permanece casi constante. Esto se debe a que muchas de las especies formadas, principalmente las más pequeñas, pueden inhibir los sitios activos ya sea por que se adsorben sobre los metales o porque ocupan los poros del catalizador, obstruyendo la entrada de las moléculas más grandes como el Metil palmitato o el Metil Linoleato.

La selectividad hacia alcoholes grasos mostró el comportamiento que se puede observar en el siguiente gráfico:

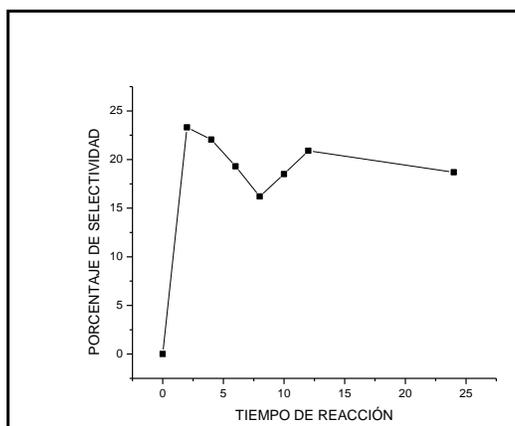


GRÁFICO 44. PORCENTAJE DE SELECTIVIDAD HACIA ALCOHOLES GRASOS EN EL SISTEMA Co 0.1 % Sn 2% /SnO₂

En el gráfico 44 se observa que a las 2 horas de reacción se obtienen los alcoholes grasos con una selectividad del 23.3 %, la cual se mantiene por las siguientes 2 horas, pero después disminuye a un valor del 19.3%. Hacia el final de la reacción disminuye hasta un 18.7 %. Como en el caso del Sn 2 % estos resultados muestran que a medida que el porcentaje de conversión aumenta la transformación va dirigida hacia otras especies y no hacia los alcoholes grasos, cuya concentración permanece constante. El principal producto es el Metil estereato, el cual casi iguala la concentración del metil oleato. En este caso se tiene una relación atómica de Sn/Co de 9.4 y una relación másica de 20. Cuando aumenta el porcentaje de Co a 0.5 % se observa una disminución en la conversión hasta un 20 %. En este caso también se obtienen los alcoholes grasos y los demás productos descritos en el sistema anterior.

La selectividad muestra el siguiente comportamiento:

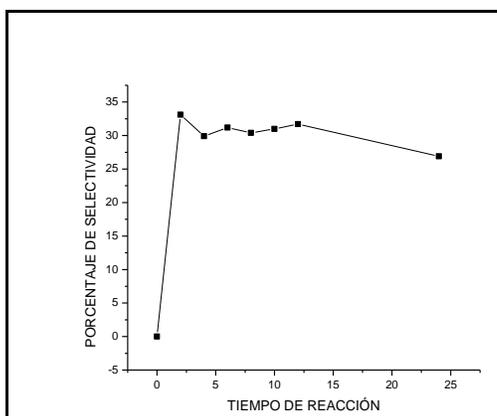


GRÁFICO 45. PORCENTAJE DE SELECTIVIDAD HACIA ALCOHOLES GRASOS EN EL SISTEMA Co 0.5 % Sn 2% /SnO₂

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se puede observar en el gráfico 45 los alcoholes no se obtienen sino hasta después de 2 horas de reacción. Desde ese momento en el que se alcanza el valor máximo la selectividad empieza a disminuir hasta un valor de 26.9 % a las 24 horas. Una particularidad en este caso es que las especies de fragmentación no son dos sino una sola, lo que contribuye al aumento de la selectividad, pero esta especie no ha sido identificada. Este valor de selectividad es un poco mayor al presentado anteriormente pero no es un cambio significativo. La relación atómica Sn/Co es de 2.0 y la relación masica es de 4.

En el sistema Co 1.0 % no se obtienen los alcoholes grasos y la baja conversión que se presenta se debe principalmente a reacciones de isomerización e hidrogenación de dobles enlaces. La relación atómica Sn/Co es de 1 y la relación másica es de 2. Siendo de los tres el sistema catalítico menos activo.

Las relaciones de área a las 24 horas son las siguientes:

TABLA 21. RELACIÓN DE ÁREAS PARA LOS SISTEMAS Co-Sn/SnO₂ A LAS 24 HORAS DE REACCIÓN

RELACIÓN	Co 0.1 %-Sn 2%	Co 0.5 %-Sn 2%	Co 1.0 %-Sn 2%
C16/C18:0	1.8	3.9	3.3
C16/C18:1	1.3	0.9	0.9
C16/C18:2	11.0	9.3	6.9
C18:1/C18:0	1.45	4.2	3.7
C18:1/C18:2	8.6	10.1	7.8
C18:2/C18:0	0.2	0.4	0.5

Las relaciones establecen el aumento en la concentración de Metil estereato y la transformación del Metil Linoleato principalmente.

Los resultados de TPR muestran que se ha presentado la formación de nuevas especies de Co asociadas al Sn y que son estas las responsables de la actividad mostrada por este catalizador. A la temperatura de trabajo de 400 °C estas especies ya están reducidas totalmente, lo que favorece la hidrogenación tanto de los dobles enlaces como del grupo carbonilo, pero esto ciertamente no favorece la selectividad hacia alcoholes ya que posiblemente los átomos de estaño están reducidos y no actúan como grupos ácidos de Lewis para lo cual se utilizan principalmente, sino más bien como donadores de átomos de hidrógeno aumentando la hidrogenación como se vio en el caso del sistema Sn 2%.

La actividad vista en estos sistemas depende principalmente de la dispersión del metal sobre el soporte. A menor carga de Co hay mayor probabilidad de encontrar una mejor dispersión. Este es el caso de 0.1 %, la menor carga fue la que mostró el mayor porcentaje de conversión con casi un 50 %, además de los tres

catalizadores es el que presenta mayor área superficial, lo que favorece el aumento de sitios activos y esto se ve reflejado en la actividad observada.

Piccirilli y col. [56] encontraron un porcentaje de conversión del 74 % para el Metil oleato con un catalizador preparado por impregnación de Co-Sn, con una relación atómica Sn/Co = 1 soportado sobre alúmina (200 m²/g) y reducido a 300 °C. La selectividad hacia alcoholes grasos fue del 32 % aproximadamente. De modo que el sistema estudiado aquí, comparado con el mencionado anteriormente, es sobresaliente ya que tan sólo con un área superficial de 15 m²/g se alcanzó un porcentaje de conversión de casi el 50 % y una selectividad máxima del 23.3 % hacia los alcoholes grasos. Este es el porcentaje de conversión de la mezcla total de ésteres metílicos ya que el porcentaje de conversión del sustrato más transformado, el Metil Linoleato, alcanzó un valor del 78 %.

En comparación con los sistemas monometálicos se puede observar como la adición del estaño mejora considerablemente la actividad catalítica, no sólo por aumentar el porcentaje de conversión sino también al hacer posible la obtención de los alcoholes grasos. Esto se debe principalmente a la formación de nuevas especies Co-Sn, no identificadas aún , pero si reconocidas por los resultados del análisis de temperatura programada de reducción. Algo notorio es que el comportamiento respecto a la carga del metal es similar tanto en los sistemas mono como bimetalicos, a medida que se aumenta la carga la actividad catalítica disminuye.

Después de analizar todos los sistemas catalíticos probados , los resultados se pueden resumir en la siguiente tabla para 24 horas de reacción:

TABLA 22. CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD HACIA ALCOHOLES DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS PROBADOS

CATALIZADOR	% CONVERSIÓN	% SELECTIVIDAD A.G
Sn 2%	31.5	19.4
Co 0.1 %	18.9	0
Co 0.5 %	10.3	0
Co 1.0 %	6.4	0
Ni 0.1 %	8.0	0
Ni 0.5 %	22.5	11.8
Ni 1.0 %	10.9	0
Co 0.1 % Sn 2 %	46.2	18.7
Co 0.5 % Sn 2 %	28.9	26.9
Co 1.0 % Sn 2 %	6	0
Ni 0.1 % Sn 2 %	12.1	0
Ni 0.5 % Sn 2 %	57.8	26.1
Ni 1.0 % Sn 2%	7.4	0

Como se puede observar los mejores sistemas fueron Sn 2%/SnO₂, Co 0.1%-Sn 2%/SnO₂ y Ni 0.5%-Sn 2%/SnO₂. Se ha escogido como el mejor el del Cobalto ya que los alcoholes se obtienen desde las 2 horas de reacción y el catalizador es estable en todo el tiempo de reacción, en cambio en el caso del sistema bimetalico de Ni los alcoholes sólo se obtienen después de 24 horas de reacción y la diferencia en selectividad no es muy considerable.

4.7.7 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN DEL CATALIZADOR

La reacción con el catalizador Co 0.1 % Sn 2%/ SnO₂ reducido a 450 °C mostró una disminución en el porcentaje de conversión, alcanzándose un valor máximo a las 24 horas de 43.0 % y un aumento en el porcentaje de selectividad de 30.22 %. Otro hecho interesante es que desaparecieron las reacciones de deshidrogenación del Metil palmitato y la isomerización del Metil Linoleato. Esto indica que al aumentar el porcentaje de especies reducidas la reacción se dirige principalmente a la hidrogenación y no a otros procesos alternos. Cuando se analizó la influencia del soporte se estableció que al haber pocas especies reducidas la olefina sufre una migración del doble enlace formando un isómero cis-trans.

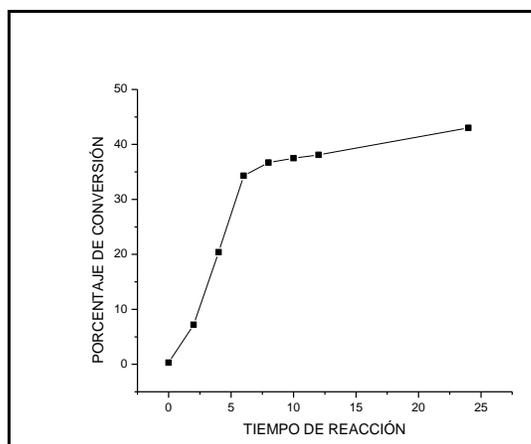


GRÁFICO 46. PORCENTAJE DE CONVERSIÓN DE EL SISTEMA Co 0.1% Sn 2%/SnO₂ REDUCIDO A 450 °C

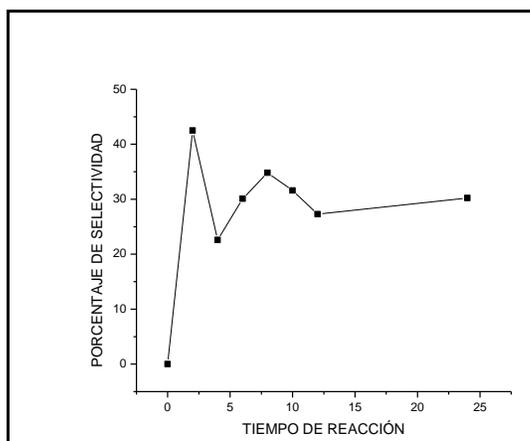


GRÁFICO 47. PORCENTAJE DE SELECTIVIDAD HACIA ALCOHOLES GRASOS EN EL SISTEMA Co 0.1 % Sn 2% /SnO₂ REDUCIDO A 450 °C

La relación de áreas a las 24 horas es :

TABLA 23. RELACIÓN DE AREAS PARA EL SISTEMA Co 0.1%-Sn 2%/SnO₂ REDUCIDO A 450°C A LAS 24 HORAS DE REACCIÓN

RELACIÓN	VALOR
C16/C18:0	2.6
C16/C18:1	1.0
C16/C18:2	4.2
C18:1/C18:0	2.5
C18:1/C18:2	4.2
C18:2/C18:0	0.6

Homs y col. [62] encontraron que al aumentar la temperatura de reducción aumentaba la actividad catalítica, pero esto tenía poca influencia sobre la selectividad hacia alcoholes. Esto lo atribuyeron a que a medida que aumentaba la temperatura de reducción, no sólo aumentaba la cantidad de hidrógeno quimisorbido sobre la superficie del catalizador, sino que también había remoción de cloro residual, lo cual favorecía una distribución óptima del tamaño de las partículas.

Por otro lado, Ammari y col. [58] encontraron un comportamiento similar al descrito por este sistema. Al aumentar la temperatura de reducción aumentaba la selectividad pero disminuía la actividad catalítica. Ellos usaron un catalizador de Pt soportado sobre óxido de zinc para hidrogenar crotonaldehído.

De modo que puede afirmarse que aumentar la temperatura de reducción de un sistema catalítico no siempre indica que habrá una mayor actividad o una mayor

selectividad, sino que hay que tener en cuenta la composición de los sistemas catalíticos y los resultados del análisis de temperatura programada de reducción.

4.7.8 INFLUENCIA DE UN SOPORTE DISTINTO: ÓXIDO DE ZINC

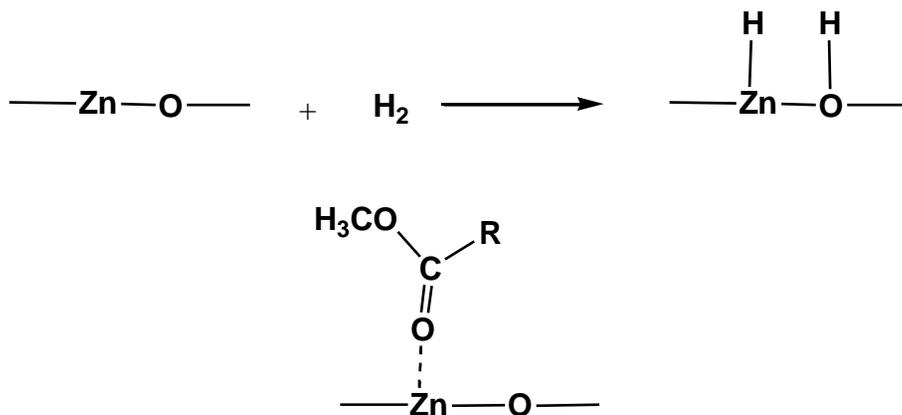
Como simple comparación se elaboró un catalizador con la misma relación másica Sn/Co de 20 pero soportado sobre óxido de zinc (40 m²/g) . Este sistema mostró un bajo porcentaje de conversión de 25 % pero un alto porcentaje de selectividad del 95 % aproximadamente. Se eliminaron las reacciones de fragmentación, deshidrogenación e isomerización y se presentaron exclusivamente la de hidrogenación tanto de los dobles enlaces como la del grupo carbonilo.

La relación de áreas a las 24 horas es la siguiente:

TABLA 24. RELACIÓN DE ÁREAS PARA EL SISTEMA Co 0.1%-Sn 2%/ZnO A LAS 24 HORAS DE REACCIÓN

RELACIÓN	VALOR
C16/C18:0	2.6
C16/C18:1	1.0
C16/C18:2	4.2
C18:1/C18:0	2.5
C18:1/C18:2	4.2
C18:2/C18:0	0.6

Este comportamiento de tan alta selectividad se debe a las propiedades del óxido de zinc. En estudios anteriores se ha encontrado que el óxido de zinc puede actuar como un ácido de lewis muy fuerte, capturando de esta manera el grupo carbonilo [63] y además contribuye al cubrimiento de hidrógeno mediante la formación de enlaces hidruro tanto por el zinc como por el oxígeno [64] de la siguiente manera:



4.7.9 INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE METAL DOPANTE SOBRE EL CATALIZADOR

Como simple inspección se elaboró un catalizador de Co 0.1 % Sn 1% (relación másica Sn/Co = 10 , relación atómica Sn/Co = 5.0). En este caso la conversión disminuyó hasta un 27 % y no se observó la obtención de los alcoholes grasos, de modo que el Sn al 1% no es suficiente para actuar como promotor y la actividad se ve limitada exclusivamente a la hidrogenación de las insaturaciones del Metil Linoleato. Algo digno de mención es que la conversión aumenta con respecto al sistema monometálico debido posiblemente a la atracción del átomo de Sn deficiente en carga por las insaturaciones o a la formación de nuevas especies idóneas para la hidrogenación de los dobles enlaces pero no del grupo carbonilo. De este catalizador no hay resultados de TPR ni BET de modo que no puede afirmarse nada más.

Piccirilli y col [56] utilizaron distintas relaciones atómicas de Sn/Co desde 0 hasta 2, obteniendo un porcentaje de conversión máximo del Metil oleato del 86 % y una selectividad del 60 % hacia alcohol oléico con la relación Sn/Co = 1. Ellos establecieron que la adsorción del hidrógeno no se altera por la cantidad de estaño presente en el sistema catalítico y que por tanto el estaño no bloquea los sitios activos metálicos de Co receptores de H y que en últimas son los responsables de la hidrogenación ya sea del doble enlace o del grupo carbonilo.

5. CONCLUSIONES

Los sistemas catalíticos heterogéneos a base de estaño resultaron ser activos en la hidrogenación de ésteres metílicos provenientes del aceite de palma. Las mejores condiciones para la actividad catalítica fueron 80 bar, 270 °C y 4% de masa de catalizador. Se utilizó el sistema Co 0.1 % Sn 2 % / SnO₂ para determinarlo. A temperaturas inferiores de 270 °C el catalizador no es capaz de reducir la energía de activación de los procesos de hidrogenación involucrados y por debajo de 80 bar no se obtienen los alcoholes grasos, de modo que el catalizador no es activo en un amplio rango de presiones.

Los sistemas monometálicos fueron activos principalmente para la hidrogenación de los dobles enlaces presentando una baja conversión, aunque con los sistemas Sn 2% y Ni 0.5 % se obtuvieron los alcoholes grasos. El estaño se comportó como metal hidrogenante debido a que una parte se encuentra oxidado y otra parte reducido a la temperatura de reducción de 400 °C, haciendo posible que se presente la reacción de hidrogenación para obtener los alcoholes grasos. Además en este sistema se encontró el segundo valor para tamaño de poro, facilitando la reacción no sólo sobre la superficie sino también hacia el interior del grano catalítico.

Los sistemas bimetálicos fueron más activos que los anteriores, quedando demostrada así la función principal del estaño como dopante promotor, atrapando el grupo carbonilo por los pares electrónicos libres del oxígeno. Los porcentajes de conversión fueron más altos y se obtuvieron los alcoholes grasos aunque no con una selectividad muy alta. El mejor sistema fue Co 0.1 % Sn 2%. Su actividad puede ser explicada teniendo en cuenta la formación de nuevas especies Co_xSn_y mostradas por los análisis de TPR, las cuales interaccionan con el soporte y pueden funcionar mejor que cualquiera de sus componentes por separado.

Los sistemas de Co y Ni mostraron la misma tendencia respecto a las cargas metálicas. En el caso del Co el sistema mas activo fue el de 0.1 % tanto en el catalizador monometálico como en el bimetálico. En el caso del Ni el sistema más activo fue el de 0.5 %. En el primer caso hay una mejor dispersión del metal sobre del catalizador a cargas tan bajas, y en el segundo esta es la carga óptima del Ni sobre el soporte para encontrar la mejor actividad.

En cuanto a los reactivos de la mezcla de ésteres metílicos los transformados fueron el Metil palmitato y el Metil Linoleato. El primero debido posiblemente a su alta concentración y el segundo por poseer dos insaturaciones, las cuales

pueden unirse a los sitios activos del catalizador como los metales reducidos o a los sitios electrodeficientes, como el estaño en estado +2 o +4 . El Metil laurato y Metil miristato no sufrieron modificación alguna debido a su baja concentración.

Al aumentar la temperatura de reducción del catalizador disminuye la conversión pero aumenta la selectividad. De esta manera se puede concluir que aumentar la temperatura de reducción de un sistema catalítico previo a la reacción de hidrogenación no siempre indica que habrá una mayor actividad, sino que debe tenerse en cuenta la composición del sistema y los resultados del análisis de temperatura programada de reducción (TPR).

El sistema soportado en Zinc mostró una selectividad tan alta hacia alcoholes grasos debido a que el oxido de zinc puede actuar como un ácido de lewis muy fuerte, capturando de esta manera el grupo carbonilo y además contribuye a un mayor porcentaje de recubrimiento de hidrógeno formando enlaces hidruro tanto por el Zinc como por el oxígeno en el soporte.

Los catalizadores soportados en óxido de estaño, preparados por el método de precipitación controlada, mostraron propiedades especiales como un área superficial que es mayor respecto al oxido de estaño comercial preparado por métodos convencionales y un tamaño de partícula nanométrico, el cual es importante para la actividad catalítica. Así, la transformación de ésteres metílicos en alcoholes grasos resultó ser sobresaliente, teniéndose en cuenta el área superficial baja y el método de preparación de los sistemas catalíticos aquí utilizados.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] [on line] Colombia: (marzo 2005) Disponible en internet en : <http://www.cenipalma.org>
- [2] **M.J. Mendes, O.A.A. Santos, E. Jordao, A.M. Silva.** Applied Catalysis A : General 217 (2001) 253-262
- [3] **Y.Z. Chen, C.L. Chang.** Catalysis letters 48 2004 101-104
- [4] **V. Ponec,** Applied Catalysis A 149 1997 27
- [5] [on line] [cited 20 de marzo.2005] Disponible en internet : <http://www.mpopc.com.br>
- [6] [on line] [cited 20 de marzo.2005] Disponible en internet en : <http://www.elchao.com/index.htm>
- [7] **Irazoqui, M.A.; Isla, M.A.** Aceites y Grasas 6 (23), 1996 pág. 171-78.
- [8] [on line] [cited 15 de enero.2005] Disponible en internet : <http://www.fedepalma.org/centro/stm>
- [9] [on line] [cited 20 de abril.2005] Disponible en internet : <http://www.cenipalma.org/index>
- [10] [on line] [cited 20 de abril.2005] Disponible en internet : <http://www.cenipalma.org/index>
- [11] **R. Tsushima, S. Tagata, Y. Yolota, A. Fujiu.** Inform, volumen 4, No. 6, 1993. 680-693.
- [12] **Salager, J.H, fernandez A.,**p. 15-17[on line] [cited 24 enero.2005] Disponible en Internet en : <http://www.firp.ula.ve>
- [13] **Unda T.** [on line] [cited 23 abril 2005] Disponible en internet en : <http://www.tensoactivos.htm.index.me>
- [14] **H. Smith, G. Goleen.** J. Am. Chem. Soc., 52, 1930. 3221

- [15] **H.J. Beckmann.** J. Am. Oil Chem. Soc., 60, 1983. 282.
- [16] **Ziegler,** Angew. Chem., 67, 1955.541.
- [17] **F. Autin,** Thèse du Grade de Docteur de L'Université de Poitiers. 1998
- [18] DE 139, 457, 1902, **NORMAN**
- [19] **M. Barraque, R. Stern, B. Storck.** Revue de L'Í.F.P., volumen 43 No. 3, 1988. 21-35.
- [20] **B. Coq, F. Figueras, P. Geneste, C. Moreau, P. Moreau, M. Warawdekar.** J. Mol. Cat., 78, 1993. 211-216.
- [21] DE 3, 624, 812, 1988, **HENKEL**
- [22] EP 254, 189, 1988, **HENKEL**
- [23] **U.R. Kreutzer.** J. Am. Oil Chem. Soc., volumen 61, No. 2, 1984. 343-346.
- [24] FR 75, 30284, 1975, **U.C.B., S.A.**
- [25] JAP 08, 203, 1976, **KAO SOAP Co**
- [26] **H. Adkins.** Organic Reactions, volumen 8, 1964. 1-27
- [27] **J. Sauer, H. Adkins.** J. Am. Chem. Soc., volumen 59, 1937. 1-7.
- [28] **H. Boerma, B. Delmon, P.A. Jacob, G. Poncelet.** Preparation of Catalyst. Elsevier Scientific Publishing Company, Ámsterdam, 1976, 105-115.
- [29] **K.M.K. Muttzall, P.J. Van Den Berg.** Chem. React. Eng., Proc. of the 4th European Symposium. Pergamon Press, Brussels, 1968. 277-285.
- [30] **K.M.K. Muttzall, P.J. Van Den Berg.** Chem. React. Eng., Proc. of the 4th European Symposium. Pergamon Press, Brussels, 1968. 277-285.
- [31] **F.T. Van de Scheur, G.U.A. Sai, A. Blicck, L.H. Staal.** J. Am. Oil Chem. Soc., volumen 72, No. 9, 1995. 1027-1031.
- [32] **R.D. Rieke, D.S. Thakur, B.D. Roberts, G.T. White.** J. Am. Oil Chem. Soc., volumen 74, No. 9, 1995. 1027-1031.
- [33] **P. Claus, M. Lucas, B. Lucke, T. Berndt, P. Birke.** Appl. Catal. A: General, 79, 1991.1-18.

- [34] **A.K. Agarwal, N.W. Cant, M.S. Wainwright, D.L. Trimm.** J. Mol. Cat., 43, 1987. 79-92.
- [35] **B.C. Trivedi, D. Grote, T.O. Mason.** J. Am. Oil Chem. Soc., January, 1981. 17-20.
- [36] **K. Yoshino, Y. Kajiwara, N. Takaishi, Y. Inamoto, J. Tsuji.** J. Am. Oil Chem. Soc., volumen 67, No. 1, 1990.21-24.
- [37] **J.E. Carnahan, T.A. Ford, W.F. Gresham, W.E. Grigsby, G.F. Hager.** J. Am. Oil Chem. Soc., volumen 77, 1995. 3766-3768.
- [38] **P.N. Rylander.** Hydrogenation Methods. Academic Press. 1985.
- [39] WO 89/0086, 1989. **EASTMAN KODAK**
- [40] **Z. Zsoldos, A. Sarkany, L. Gucci.** J. Catal., 145, 1994. 235-238.
- [41] **P.S. Wehner, B.L. Gustafson, G.C. Tustin.** J. Catal., 88, 1984. 246-248.
- [42] DE 4131, 209, 1992. **KAO Corp**
- [43] DE 3, 008, 988, 1980. **KAO SOAP Corp.**
- [44] **O.A. Ferreti.** Thèse du Grade de Docteur de L'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). 1986.
- [45] **V.M. Desphande, K. Ramnarayan, C.S. Narasimhan.** J.Catal., 121, 1990. 174-182.
- [46] **Y. Pouilloux, A. Piccirilli, J. Barrault.** J. Mol. Catal. A: Chemical. 108, 1996. 161-166.
- [47] **V. Ponec.** Appl. Catal A: General. 149, 1997. 27-48.
- [48] **Sullivan, F.E.** Chem. Eng. 81 (56), 1974
- [49] **D. Duprez, P. Pereika, A. Milloudi, R. Maurel.** J. Catal., 75, 1982. 151-163.
- [50] **Augustine, L. R.** Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist. 1996, Marcel Decker Inc., páginas 67-92, 153
- [51] **Hájek, J., Murzin, D.,** Ind. Eng. Chem 2004, 43., 2030-2038
- [52] **P. Gallezot, D. Richard,** Catalysis Review Science Engineer 40 (1998) 81

- [53] **BERNAL, R. I.** Química de alimentos. Academia Colombiana de Ciencias naturales, exactas y de la educación. 1993, páginas 125-167
- [54] **E. Matijevic**, Chem. Mater., vol. 5, No 4, 1993. 412 – 426,.
- [55] **Ararat C., Mosquera A., Rodríguez J.E.**; Noticias Químicas, vol. 23. No 76, 2001.73.
- [56] **Piccirilli, A.** These du grade de docteur de L'université de poitiers. 1994
- [57] **Nakamoto, K.** Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, Inc. 1962.
- [58] **F. Ammari, J. Lamotte**, Journal of catalysis 221 2004 32-42
- [59] **E.L. rodrigues, J.M.C. Bueno**, Applied Catalysis 257 2004 201-211
- [60] **Bernas, A., Laukkanen, P.**; Journal of catalysis 210, 354-366 ,2002
- [61] **Manoranjan, B., Lakshmi, M., Rahman, A.**, Journal of molecular catalysis 206 2003 145-151
- [62] **Homs, N., Llorca, J., Ramirez, P.**, Physic Chemistry 2001, 3, 1782-1788
- [63] **Aboulayt, A., Chambellan, A., Martin, J.**, Heterogeneous catalysis and fine chemicals III, M.guisnet and al. (editors) ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V.,AMSTERDAM, 1993 p 131-138
- [64] **B.C. Gates**, Catalytic chemistry, J. Wiley editor, 1992, p 373-375
- [65] **K.M.K Muttzall, P.J. Van Den Berg**, Chemical reactions engineery, Process of the 4th European symposium, Pergamon Press, brussels 1968, p 277-285
- [66] **Hajek, J., Kumar, N., Mäki-Arvela, P.**, Applied catalysis A: General 251 2003 385-396
- [67] **Olivas, A., Jerdev, D., Koel, B.**, Journal of catalysis 222, 2004, 285-292
- [68] **Chen, X., Li, H., Dai, W., Wang, J., Ran, Y., Qiao, M.**, Applied Catalysis A. 253, 2003, 359-369

7. ANEXOS

7.1 PERSPECTIVAS

A partir de los resultados de este trabajo, utilizando sistemas catalíticos heterogéneos a base de estaño, se pretende seguir con el estudio de la reacción de hidrogenación de ésteres metílicos para obtener alcoholes grasos en los siguientes aspectos:

- Preparar el soporte y los catalizadores por otro método para observar la influencia que tiene el método de preparación en la reacción y en la selectividad hacia alcoholes grasos.
- Comparar la actividad del sistema Co 0.1 % Sn 2 % cuando la sal de partida para preparar el catalizador es distinta a un cloruro, pudiendo ser: nitrato, acetato o sulfato.
- Realizar la reducción del catalizador a una temperatura superior a 450 °C y prolongar el tiempo de este proceso a más de 4 horas .
- Reutilizar los catalizadores para observar como cambia su actividad a través de varias reacciones, puesto que disminuirían los costos de producción.
- Generar un sistema de atmósfera inerte para llevar el catalizador una vez reducido al medio de reacción, sin posibles interferencias del oxígeno y posteriores oxidaciones .
- Hacer las reacciones de hidrogenación con ésteres metílicos puros para observar si se presentan los mismos comportamientos que se observan cuando se utiliza la mezcla o si hay otras reacciones secundarias.
- Aumentar el volumen de ésteres metílicos en la reacción y mejorar el sistema de agitación a uno mecánico y no magnético, para averiguar la influencia de los fenómenos de transporte en la reacción de hidrogenación para la obtención de alcoholes grasos.
- Utilizar Óxido de zinc como soporte para todos los sistemas catalíticos y compararlo con el dióxido de estaño utilizado en este trabajo.

7.2 FACTORES DE CORRECIÓN O DE RESPUESTA

En este apartado se analiza por medio del factor de respuesta como responden cada uno de los compuestos a la columna utilizada para el análisis cromatográfico.

TABLA 25. CANTIDADES UTILIZADAS PARA CALCULAR EL FACTOR DE RESPUESTA

COMPUESTO	PESO (g)	MOLES	PORCENTAJE
METIL PALMITATO	0.007	2.6×10^{-5}	11.3 %
ALCOHOL PALMÍTICO	0.014	5.8×10^{-5}	25.2 %
METIL ESTEREATO	0.009	3.0×10^{-5}	13.0 %
METIL OLEATO	0.014	4.7×10^{-5}	20.4 %
METIL LINOLEATO	0.010	3.4×10^{-5}	14.8 %
ALCOHOL OLEICO	0.011	3.5×10^{-5}	15.2 %

FACTOR DE RESPUESTA = PORCENTAJE EXPERIMENTAL/PORCENTAJE TEORICO

7.2.1 METIL PALMITATO

	0.2 μ L	0.4 μ L	0.6 μ L	0.8 μ L	1.0 μ L
	11.3 %	9.4 %	8.9 %	8.7 %	8.8 %
	14.7 %	9.7 %	9.0 %	8.9 %	8.9 %
	9.8 %	9.5 %	8.9 %	8.9 %	8.9 %
	9.5 %	8.9 %	9.3 %	8.9 %	8.8 %
	10.4 %	9.5 %	8.9 %	9.0 %	9.0 %
	9.0 %	9.5 %	9.0 %	8.9 %	9.2 %
	9.5 %	9.2 %	9.0 %	8.9 %	8.9 %
	9.9 %	8.9 %	8.9 %	8.9 %	9.1 %
	9.4 %	8.9 %	8.9 %	8.9 %	8.8 %
	10.4 %	9.3 %	9.0 %	8.9 %	8.9 %

PROMEDIO TOTAL = 9.3 %

FACTOR DE RESPUESTA = $9.3/11.3 = 0.82$

7.2.2 ALCOHOL PALMÍTICO

0.2 µL	0.4 µL	0.6 µL	0.8 µL	1.0 µL
17.8 %	22.3 %	21.4 %	21.0 %	21.0 %
25.3 %	22.6 %	21.7 %	21.3 %	21.2 %
20.4 %	22.6 %	21.3 %	21.1 %	21.1 %
21.7 %	21.5 %	22.2 %	21.1 %	20.7 %
24.5 %	22.8 %	21.5 %	21.3 %	20.7 %
21.7 %	22.7 %	21.5 %	21.2 %	21.1 %
23.7 %	22.3 %	21.5 %	21.1 %	21.2 %
23.9 %	21.5 %	21.4 %	21.2 %	21.4 %
22.5 %	21.5 %	21.3 %	21.3 %	20.9 %
22.4 %	22.2 %	21.5 %	21.2 %	21.0 %

PROMEDIO TOTAL = 21.7

FACTOR DE RESPUESTA = $21.7/25.2 = 0.86$

7.2.3 METIL ESTEREATO

0.2 µL	0.4 µL
11.8 %	11.3 %
9.5 %	11.2 %
11.6 %	11.1 %
11.6 %	11.5 %
10.7 %	11.1 %
10.9 %	11.2 %
10.9 %	11.2 %
10.9 %	11.4 %
11.2 %	11.3 %
11.0 %	11.2 %

PROMEDIO TOTAL = 11.1 %

FACTOR DE RESPUESTA = $11.1/13 = 0.85$

7.2.4 METIL OLEATO

0.2 µL	0.4 µL
12.9 %	11.9 %
11.1 %	11.9 %
12.3 %	12.1 %
12.2 %	11.8 %
11.5 %	11.9 %
12.1 %	12.1 %
11.5 %	12.2 %
11.7 %	12.2 %
11.9 %	12.1 %
11.9 %	12.0 %

PROMEDIO TOTAL = 11.95 %

FACTOR DE RESPUESTA = $11.95 / 20.4 = 0.58$

7.2.5 METIL LINOLEATO

0.2 µL	0.4 µL	0.6 µL	0.8 µL	1.0 µL
15.8 %	15.1 %	15.4 %	15.4 %	15.5 %
14.2 %	15.0 %	15.4 %	15.6 %	15.2 %
15.6 %	15.0 %	15.4 %	15.4 %	15.4 %
15.4 %	15.3 %	15.4 %	15.4 %	15.3 %
14.4 %	14.9 %	15.3 %	15.3 %	15.3 %
15.3 %	15.0 %	15.4 %	15.4 %	15.2 %
14.7 %	15.1 %	15.6 %	15.4 %	15.5 %
14.6 %	15.4 %	15.4 %	15.4 %	15.4 %
15.1 %	15.4 %	15.4 %	15.4 %	15.2 %
15.0 %	15.1 %	15.4 %	15.4 %	15.3 %

PROMEDIO TOTAL = 15.24 %

FACTOR DE RESPUESTA = $15.24 / 14.8 = 1.03$

7.2.6 ALCOHOL OLEICO

0.2 μL	0.4 μL	0.6 μL	0.8 μL	1.0 μL
25.2 %	29.9 %	30.7 %	31.4 %	30.8 %
30.3 %	29.5 %	30.1 %	30.0 %	31.2 %
29.5 %	29.9 %	30.6 %	30.7 %	30.5 %
28.5 %	30.6 %	29.5 %	30.8 %	31.4 %
30.3 %	29.8 %	30.6 %	30.5 %	31.3 %
29.6 %	29.6 %	30.6 %	30.8 %	31.1 %
29.6 %	30.0 %	29.9 %	30.7 %	30.4 %
28.8 %	30.6 %	30.7 %	30.7 %	30.3 %
29.8 %	30.7 %	30.7 %	30.6 %	31.4 %
29.1 %	30.1 %	30.4 %	30.7 %	30.9 %

PROMEDIO TOTAL = 30.24 %

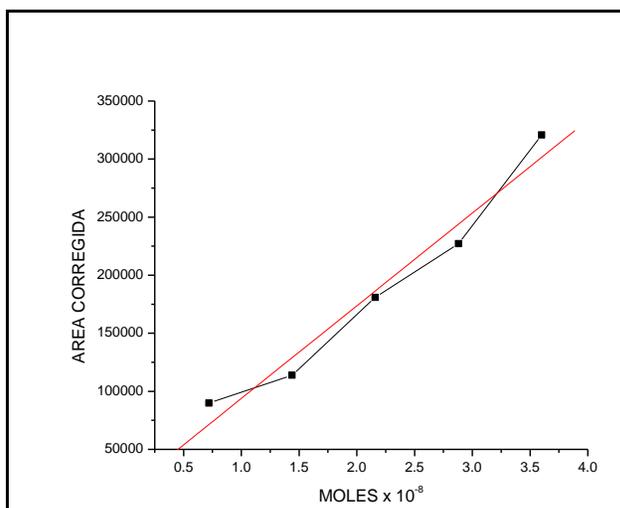
FACTOR DE RESPUESTA = $30.24/15.2 = 1.99$

7.3 CURVAS DE CALIBRACIÓN

En este apartado se observa el comportamiento de los compuestos analizados en un rango amplio de concentraciones.

7.3.1 METIL PALMITATO

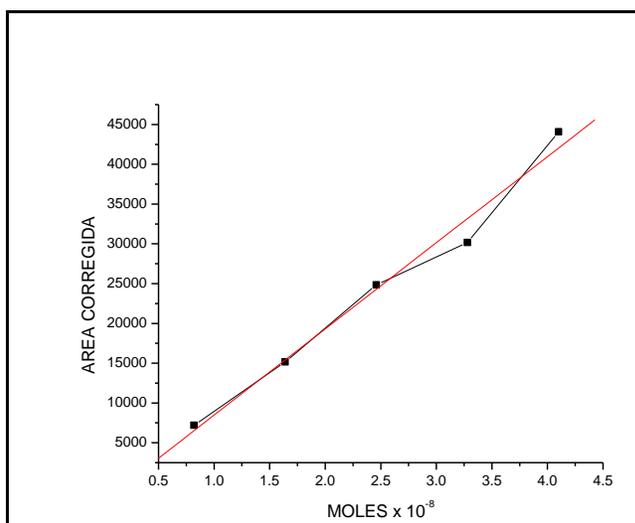
VOLUMEN (μL)	MOLES (10^{-8})	ÁREA	ÁREA CORREGIDA
0.2	0.72	73665	89835.4
0.4	1.44	93322.8	113808.3
0.6	2.16	148264	180809.8
0.8	2.88	186285.5	227177.4
1.0	3.6	262962	320685.4



Intercepto = 13942.53 Pendiente = 79870.7 $r = 0.98$

7.3.2 ALCOHOL PALMÍTICO

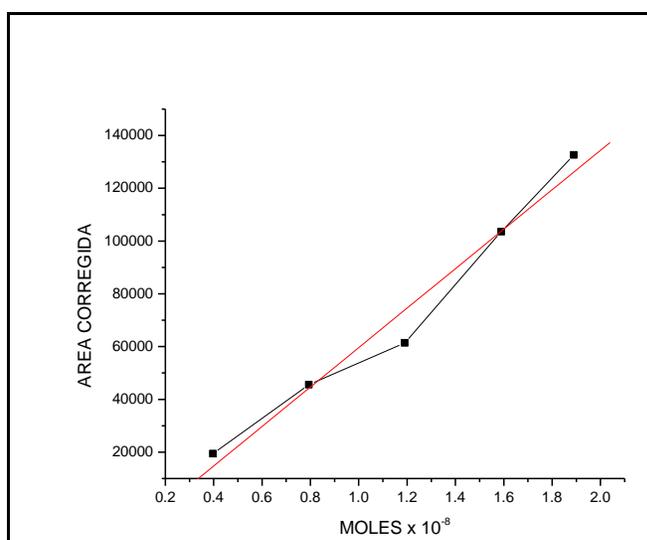
VOLUMEN (μL)	MOLES (10^{-8})	ÁREA	ÁREA CORREGIDA
0.2	0.82	6195	7203.5
0.4	1.64	13028	15148.8
0.6	2.46	21367	24845.3
0.8	3.28	25943.5	30166.9
1.0	4.10	37914.5	44086.6



Intercepto = -2345.07 Pendiente = 10827.35 $r = 0.99$

7.3.3 METIL ESTEREATO

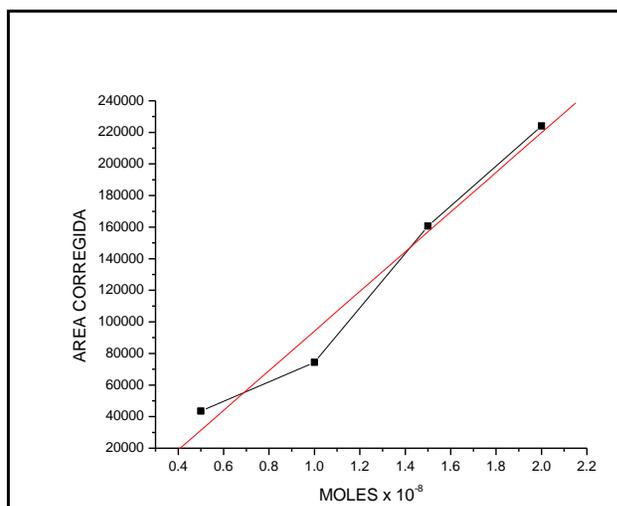
VOLUMEN (μL)	MOLES (10^{-8})	ÁREA	ÁREA CORREGIDA
0.2	0.397	16499.5	19411.2
0.4	0.794	38756.5	45595.9
0.6	1.19	52193.6	61404.2
0.8	1.59	87998.5	103527.6
1.0	1.89	112706.8	132596.2



Intercepto = -15143.5 Pendiente = 74774.3 $r = 0.99$

7.3.4 OLEATO DE METILO

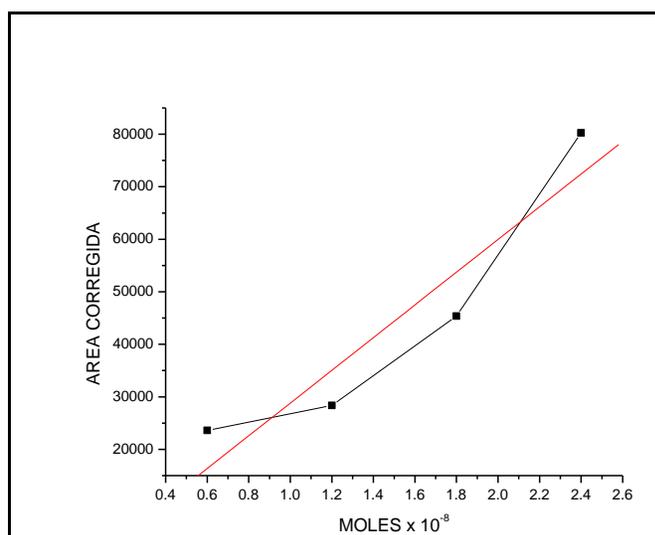
VOLUMEN (μL)	MOLES (10^{-8})	ÁREA	ÁREA CORREGIDA
0.2	0.5	25206.25	43459.05
0.4	1.0	43112	74331.03
0.6	1.5	93154	160610.3
0.8	2.0	129925	224008.6



Intercepto = -31379.7 Pendiente = 125585.6 $r = 0.98$

7.3.5 ALCOHOL OLEICO

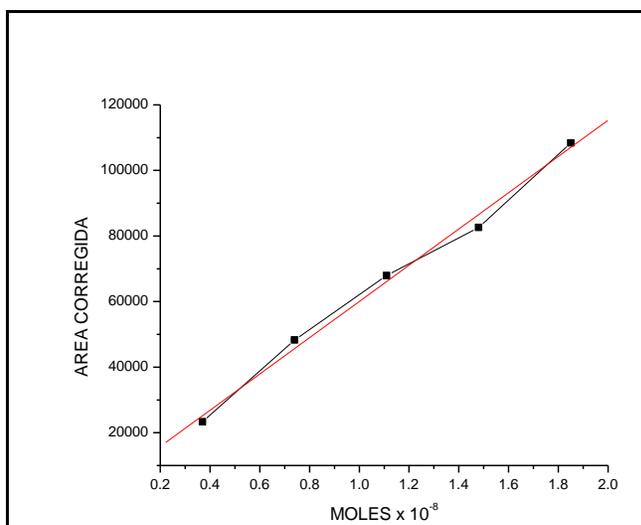
VOLUMEN (μL)	MOLES (10^{-8})	ÁREA	ÁREA CORREGIDA
0.2	0.6	46944	23589.9
0.4	1.2	56435	28359.3
0.6	1.8	90271	45362.3
0.8	2.4	159661	80231.7



Intercepto = -2346.3 Pendiente = 31154.7 $r = 0.94$

7.3.6 METIL LINOLEATO

VOLUMEN (μL)	MOLES (10^{-8})	ÁREA	ÁREA CORREGIDA
0.2	0.37	24052	23351.5
0.4	0.74	49700	48252.4
0.6	1.11	69987	67948.5
0.8	1.48	85078	82600
1.0	1.85	111666	108413.6



Intercepto = 4771.7 Pendiente = 55262.6 $r = 0.996$