

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DEL CATALIZADOR
Pt-Sn/TiO₂ EN LA HIDROGENACIÓN DEL OLEATO DE METILO**

LIZETH JOHANNA ALVARADO RUEDA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS. ESCUELA DE QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS-CICAT
BUCARAMANGA
2005**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DEL CATALIZADOR
Pt-Sn/TiO₂ EN LA HIDROGENACIÓN DEL OLEATO DE METILO**

LIZETH JOHANNA ALVARADO RUEDA

**Trabajo de grado presentado como requisito
parcial para optar el título de:
QUÍMICO (A)**

**Directora:
MARTHA EUGENIA NIÑO GÓMEZ
QUÍMICA Ph.D**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS. ESCUELA DE QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS-CICAT
BUCARAMANGA
2005**

A mi mami (Ligia María), por su apoyo, comprensión, espera y confianza en mí, por que sin ella este logro hubiese sido aun más difícil de alcanzar.

A mis hermanos (Adriana, Tatiana, Cesar, Genny), y mis sobrinos (Nicolas y Andres Felipe), por su compañía y comprensión durante todo este tiempo.

AGRADECIMIENTOS

A la profesora Martha Eugenia Niño, por la oportunidad y confianza depositada en mí en la realización de este trabajo.

A Francy Andrea y Luis Carlos, por que mas que compañeros fueron amigos y durante todo este tiempo de trabajo y estudio.

A los calificadores José Antonio Henao y Fernando Martínez, por sus aportes y recomendaciones.

Al laboratorio de Difracción de Rayos X.

Al laboratorio de Cromatografía. Doctora Elena Stashenko.

Al Laboratorio de instrumentación química. Alejandro Torres.

Compañeros del CICAT. Gilma Granados.

A mis compañeros y amigos que compartieron los buenos y malos ratos dentro y fuera de la universidad.

TÍTULO

SÍNTESIS CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DEL CATALIZADOR Pt-Sn/TiO₂ EN LA HIDROGENACIÓN DEL OLEATO DE METILO.*

AUTOR

Lizeth Johanna Alvarado Rueda **

PALABRAS CLAVES:

Hidrogenación catalítica, Hidrogenación selectiva, oleato de metilo, alcoholes insaturados, catalizadores Pt-Sn/TiO₂.

RESUMEN

La reacción de hidrogenación de ácidos grasos y sus ésteres, se ha llevado a cabo en presencia de catalizadores sólidos como cromito de cobre y zinc, bajo condiciones severas de presión (20-35 MPa) y temperatura (250-300 °C) siendo una de las principales dificultades de esta reacción, la baja selectividad hacia el alcohol insaturado. Se ha observado además que el grupo carboxilo de los ésteres es menos reactivo que el carbonilo de los aldehídos y cetonas por lo cual en la actualidad dicha reacción se ha llevado a cabo en presencia de catalizadores que consisten principalmente en metales del grupo VIII B acompañados de un segundo metal promotor del grupo IVA los cuales son más activos y selectivos para este tipo de reacción y conducen a la formación del respectivo alcohol insaturado.

En este trabajo se realizó la hidrogenación del oleato de metilo al 74.28%. La reacción se llevó a cabo en un reactor Parr de 500 mL tipo batch de acero inoxidable a 250°C y 4.69MPa de presión de hidrógeno. Se prepararon una serie de catalizadores Pt-Sn/TiO₂ por el método convencional de impregnación; a los cuales se les varió el contenido de estaño para obtener relaciones molares Sn/Pt (1/4, 1/2, 2, 4 y 5) y fueron caracterizados por DRX, IR y A.A. El seguimiento de la reacción se hizo por GC y los productos de reacción fueron identificados por GC-MS.

Los principales productos de reacción fueron el metil estearato, cuando el contenido de estaño fue menor que el de Platino, y el oleíl alcohol cuando el contenido de estaño fue mayor que el de Platino. Se obtuvo un porcentaje de selectividad hacia el oleíl alcohol del 86.78% cuando se utilizó el catalizador con relación molar Sn/Pt=4.

* Tesis

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Martha Eugenia Niño Gómez.

TITLE

SYNTHESIS CHARACTERIZATION AND EVALUATION Of The Pt-Sn/TiO₂ CATALYST IN THE HYDROGENATION OF METHYL OLEATE *

AUTHOR

Lizeth Johanna Alvarado Rueda **

KEY WORDS

Catalytic hydrogenation, selective hydrogenation, methyl oleate, unsaturated alcohols, catalysts Pt-Sn/TiO₂

ABSTRACT

The reaction of hydrogenation of fatty acids and its esters, have been carried out in the presence of solid catalysts as chromite of copper and zinc, under severe conditions of pressure (20-35 MPa) and temperature (250-300 °C) being one of the main difficulties of this reaction, the low selectivity towards the insaturated alcohol. It has been observed in addition that the group carboxile of esters is less reactive than carbonile of aldehydes and ketones thus at the present time this reaction has been carried out in the presence of catalysts that consist mainly of metals of group VIII B accompanied by a second promoter of group IV A which they are more active and selective for this type of reaction and lead to the formation of the respective unsaturated alcohol.

In this work was made the hydrogenation of the methyl oleate to the 74.28%. The reaction was carried out in a Parr reactor of 500 mL type batch of stainless steel 250°C and 4.69MPa of hydrogen pressure. A series of Pt-Sn/TiO₂ catalysts was prepared by the conventional method of impregnation; the tin content was variated to obtain molars rations Sn/Pt (1/4, 1/2, 2.4 and 5) and was characterized by DRX, I.R and A.A. The reaction was following by GC and the reaction products were identified by GC-MS.

The main products of reaction were the methyl stearate when the tin content was minor who the one of Platinum, and oleyl alcohol when the tin content was greater than the one of Platinum. A percentage of selectivity of 86.78% was obtained towards oleyl alcohol when the catalyst with relation to molar Sn/Pt=4 was used.

* Tesis

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Martha Eugenia Niño Gómez.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCION	1
1. MARCO TEORICO	4
1.1 HIDROGENACIÓN DE COMPUESTOS	4
1.1.1 Efecto de la adición de promotores en reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados	6
1.2 MODOS DE ADSORCION SOBRE LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR	8
1.3 HIDROGENACIÓN DE ACIDOS CARBOXILICOS INSATURADOS	9
1.3.1 Hidrogenación del oleato de metilo	10
1.3.2 Efecto del soporte en las reacciones de hidrogenación	15
2. PARTE EXPERIMENTAL	18
2.1 PREPARACION DE LOS CATALIZADORES	19
2.2 EVALUACION DE LOS CATALIZADORES	20
2.2.1 Esterificación del ácido oleico	20
2.2.2 Reacción de hidrogenación del oleato de metilo	21
3. RESULTADOS Y DISCUSION	22
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	22
3.2 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES	25
4. CONCLUSIONES	39
5. RECOMENDACIONES	40
BIBLIOGRAFIA	41

LISTA DE ESQUEMAS

	pág.
Esquema 1. Algunos complejos organometálicos que existen en la superficie del catalizador metálico.	8
Esquema 2. Esquema de reacción de la hidrogenación del oleato de metilo.	10
Esquema 3. Formación del alcohol insaturado por la interacción de las partículas de Ru y Sn con formación de aldehído como intermediario.	12
Esquema 4. Mecanismo de hidrogenación directa del oleato de metilo a oleíl alcohol en presencia del catalizador RuSnB / Al ₂ O ₃ .	12
Esquema 5. Formación del alcohol insaturado con formación de un carbanion intermediario.	13
Esquema 6. Clasificación de los iones ácidos según Pearson en ABDB en duros, intermedios y blandos.	14
Esquema 7. Interacción del orbital HOMO del grupo carboxilo con el orbital LUMO del estaño. b) interacción del orbital LUMO del carboxilo y el orbital HOMO del estaño.	15
Esquema 8. Esquema de reacción de la hidrogenación del oleato de metilo al 78%.	27

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1 Perfil de difracción cualitativo del TiO ₂ .	22
Figura 2. Perfil de difracción de rayos X cualitativo del catalizador Pt-Sn / TiO ₂ relación Sn/Pt = 4.	23
Figura 3. Espectro infrarrojo del catalizador Pt-Sn / TiO ₂ .	24
Figura 4. Variación de la composición de la mezcla de metil ésteres durante la hidrogenación con Pt-Sn/TiO ₂ (Sn/Pt=1/4) al inicio y al cabo de 6 horas.	29
Figura 5. Variación de la composición de la mezcla de metil ésteres durante la hidrogenación con Pt-Sn/TiO ₂ (Sn/Pt=1/2) al inicio y al cabo de 6 horas.	30
Figura 6. Variación de la composición de la mezcla de metil ésteres durante la hidrogenación con Pt-Sn/TiO ₂ con relación Sn/Pt = 2 al inicio y al cabo de 24 horas.	31
Figura 7. Variación de la composición de la mezcla de metil ésteres durante la hidrogenación con Pt-Sn/TiO ₂ (Sn/Pt = 4) al inicio y al cabo de 24 horas.	32
Figura 8. Variación de la composición de la mezcla de metil ésteres durante la hidrogenación con Pt-Sn/TiO ₂ (Sn/Pt = 5) al inicio y al cabo de 24 horas.	33
Figura 9. Espectro de masas del oleíl alcohol obtenido en la reacción del	35

catalizador Pt-Sn/TiO₂ (Sn/Pt=4).

Figura 10. Selectividad de los catalizadores Pt-Sn/TiO₂ hacia el oleíl alcohol 36
y el metil estearato en la reacción de hidrogenación del oleato de metilo vs
relación Sn/Pt.

Figura 11. Espectro IR de la mezcla de ésteres metílicos al inicio de la 37
reacción de hidrogenación del oleato de metilo al 78%.

Figura 12. Espectro IR del producto de reacción de la hidrogenación de la 38
mezcla de metil ésteres en presencia de los catalizadores Pt-Sn/TiO₂.
Relación Sn/Pt = 5.

ABREVIATURAS

Pt-Sn/ TiO ₂	Catalizador de Platino y Estaño, soportado en Dioxido de Titanio
mL	Mililitros
MPa	Megapascal
IR	Espectroscopia infrarroja
A.A	Absorción Atomica
DRX	Difracción de Rayos X
GC	Cromatografía de gases
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a masas

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Cantidad de las sales precursoras de los metales y de soporte empleadas en la preparación de los catalizadores.	20
Tabla 2. Relación Sn/Pt en cada uno de los catalizadores y su porcentaje en peso teórico de platino.	21
Tabla 3 Concentración de Pt y Sn y relación molar Sn/Pt en los catalizadores Pt-Sn/TiO ₂ .	25
Tabla 4. Composición de metil esteres de los ácidos grasos en el oleato de metilo al 78%.	26
Tabla 5. Composición de la mezcla de metil esteres al final de la reacción de hidrogenación en presencia del catalizador Pt-Sn/TiO ₂ (Sn/Pt=4).	34
Tabla 6. Comportamiento catalítico de los catalizadores Pt-Sn/TiO ₂ (Sn/Pt= 2, 4, 5) en la reacción de hidrogenación del oleato de metilo al cabo de 24 horas de reacción.	35
Tabla 7. Principales asignaciones del espectro IR de la mezcla de esteres y el producto final.	37

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. Esquema del reactor Parr 4561 utilizado en la hidrogenación del oleato de metilo.	45
ANEXO B. Perfil de difracción de rayos X de los catalizadores Pt-Sn / TiO ₂ con relación molar Sn/Pt=2 y relación molar Sn/Pt=5.	47
ANEXO C. Curva de calibración para los patrones de platino y estaño.	48
ANEXO D. Espectros de masas de los ésteres metílicos producto de la esterificación del ácido oleico.	49
ANEXO E. Espectro de masas obtenido para el patrón del oleíl alcohol (<i>Aldrich</i>) al 85%.	53

INTRODUCCION

La hidrogenación catalítica en la industria de las grasas y los aceites fue una de las primeras reacciones utilizadas para obtener productos sólidos a partir de los aceites líquidos y así mejorar cualidades tales como olor y sabor¹³ sin embargo en la actualidad ha cambiado el enfoque de esta reacción, dirigida ahora a la obtención de productos intermediarios de gran interés en el campo de la química fina, tales como los alcoholes grasos; los cuales tienen un gran valor en la industria farmacéutica, en la alimenticia, de perfumería y en la industria textil.¹⁴

Los alcoholes grasos se han producido comercialmente y de manera selectiva a partir de la reducción química o la hidrogenación de compuestos carbonílicos. La reducción química se lleva a cabo utilizando cantidades estequiométricas de agentes reductores como NaBH_4 y LiAlH_4 ¹⁵ y la hidrogenación de compuestos carbonílicos, generalmente aldehídos y cetonas α , β - insaturados, en presencia de catalizadores selectivos, con los cuales se busca activar el grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) sin la reducción del enlace olefínico ($\text{C}=\text{C}$)¹⁶

De igual manera la reacción de hidrogenación de ácidos grasos y sus ésteres, se ha llevado a cabo en presencia de catalizadores sólidos como cromito de cobre y zinc, bajo condiciones severas de presión (20-35 MPa) y temperatura (250-300 °C) siendo una de las principales dificultades de esta

¹³ DROGUETT, Sergio. Elementos de catálisis heterogénea. Washington: Secretaria general de la OEA, 1983. p 86

¹⁴ GALLEZOT, P. and RICHARD, D. Catal. Rev.-Sci.Eng. No 401 (1998) p 81

¹⁵ DESPHANDE, V; RAMNARAYAN, K and NARASIMHAN. J. Catal. No 121 (1990); p 165

¹⁶ POUILLOUX, Y; AUTIN, F and BARRAULT, J. Catal. No 176 (1998); p 215

reacción, la baja selectividad hacia el alcohol insaturado.¹⁷ Se ha observado además que el grupo carboxilo de los ésteres es menos reactivo que el carbonilo de los aldehídos y cetonas¹⁸ por lo tanto las investigaciones actuales se han enfocado en la síntesis de nuevos catalizadores que sean más activos y selectivos para este tipo de reacción y que conduzcan a la formación del respectivo alcohol insaturado, dichos catalizadores consisten principalmente en metales del grupo VIII B acompañados de un segundo metal promotor del grupo IVA. El uso de estos metales en la hidrogenación selectiva de ácidos grasos o sus respectivos ésteres ha suministrado importante información acerca de dichos sistemas catalíticos, es conocido que la selectividad de dicha reacción depende fuertemente del modo de preparación de los catalizadores así como también del tipo de soporte utilizado.¹⁹

La hidrógenolisis del oleato de metilo se ha ensayado con catalizadores de tipo RuSn y CoSn soportados en sólidos porosos de alta área superficial como α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, SiO₂^{20,21,22} así como también con sólidos de baja área superficial como el TiO₂²³ y el ZnO²⁴ con el fin de observar la influencia tanto del soporte como de el método de preparación del catalizador y la adición de estaño en la selectividad de la reacción hacia el alcohol insaturado. Hasta la fecha el efecto del TiO₂ como soporte y del estaño como promotor en la hidrogenación del grupo carbonilo y la hidrógenolisis del grupo carboxilo no ha sido claramente entendido.

¹⁷ SAUER, J and ADKINS, H. J. Am. Chem. Soc. No 59 (1937) p 1

¹⁸ POUILLOUX, Y; PICCIRILLI, A and BARRAULT, J. J. Mol. Catal. A. No 108 (1996); p 161

¹⁹ MENDES, M.J et al. App. Catal A. No 217 (2001) p 254

²⁰ DESPHANDE, V; RAMNARAYAN, K and NARASIMHAN. J. of Catal. No 121 (1990); p 175

²¹ POUILLOUX, Y; AUTIN, F and BARRAULT, J. Catal. No 176 (1998); p 216

²² MENDES, Op. cit., p 255

²³ Ibid., p 256

²⁴ DE OLIVEIRA, K. POUILLOUX, Y and BARRAULT, J. J. Catal. No 204 (2001); p 231

En el presente trabajo se sintetizaron catalizadores heterogéneos de acuerdo al método convencional de impregnación de sales precursoras de los metales K_2PtCl_6 y $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ sobre el soporte TiO_2 Degussa (P25). 80% anatasa, 20% Rutilo; con un área superficial $50 \pm 15 \text{ m}^2 / \text{g}$ a los cuales se les varió el contenido de Pt y Sn depositado en el TiO_2 utilizando las relaciones molares Pt : Sn (4:1, 2:1) y Pt : Sn (1:5, 1:4 y 1:2) con un contenido de Pt correspondiente a 5% en peso y 2% en peso respectivamente, estos catalizadores fueron caracterizados por Difracción de Rayos X , Absorción atómica y espectroscopia IR.

La evaluación de los catalizadores se llevó a cabo en la reacción de hidrogenación de una mezcla de esteres de ácidos grasos compuesto por 74% de oleato de metilo, 12% de linoleato de metilo y un 10% en otros ésteres metílicos según los resultados obtenidos por GC-MS. El seguimiento de la reacción realizado por Cromatografía de Gases y el análisis de los productos obtenidos por Espectroscopia de Masas evidenciaron la formación del oleíl alcohol y el metil estearato como principales productos de reacción.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 HIDROGENACIÓN DE COMPUESTOS CARBONILICOS

La reacción de hidrogenación de compuestos insaturados que posee grupos funcionales tales como el carbonilo (C=O), y el carboxilo (COOH) en la vecindad de un doble enlace carbono-carbono (C=C) para obtener el respectivo alcohol insaturado se ha realizado en presencia de metales como el Ru, Rh y Pt²⁵ los cuales tienen la capacidad de activar y disociar la molécula de H₂ sin embargo dichos catalizadores hidrogenan con mayor facilidad el doble enlace carbono-carbono, disminuyendo la selectividad hacia el alcohol insaturado. Esta reacción también puede ser llevada a cabo en presencia de agentes reductores tales como el borohidruro de sodio (NaBH₄) y el hidruro de litio y aluminio (LiAlH₄) los cuales constituyen una fuente de dicho tipo de hidrógeno²⁶.

En compuestos carbonílicos insaturados la hidrogenación realizada en presencia de dichos agentes reductores, proveen un alto grado de control de selectividad y estereoselectividad. El NaBH₄ es un muy buen agente reductor que actúa rápidamente con aldehídos y cetonas pero muy lentamente con ésteres. El LiAlH₄ es mucho más poderosos que el Borohidruro de Sodio, reduce más fácilmente ésteres, ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas, sin embargo presentan dificultades cuando se desea reducir una molécula que posea dos grupos funcionales potencialmente hidrogenables, como en el caso de los compuestos α,β -insaturados y los ácidos grasos²⁷.

²⁵ SILVA, A. SANTOS, O and MENDES, M. Appl. Catal. A. No 241 (2003); p 156

²⁶ PONEC, V. Appl. Catal. A: general. No 149 (1997); p 27

²⁷ CAREY, F and SUNDBERG, R. Advanced Organic Chemistry. Part B : Reactions and synthesis. 3 ed. New York: Plenum Press, 1993.

En la reacción de hidrogenación de compuestos α,β -insaturados en presencia de catalizadores metálicos del grupo VIII B la hidrogenación del grupo olefínico ($C=C$) ocurre con facilidad dando como resultado el correspondiente compuesto saturado, sin embargo la hidrogenación del grupo carbonilo ($C=O$) debe ser mejorado por medio de la adición de un segundo metal promotor tal como Sn, Ge, Fe, etc. El cual conduzca a aumentar la reactividad del grupo $C=O$ sin modificar el grupo $C=C$ ²⁸. y de este modo obtener el respectivo alcohol insaturado. La selectividad hacia el alcohol insaturado en este tipo de reacción depende del tipo de catalizador utilizado el tipo de promotor y la presencia de grupos sustituyentes alrededor del enlace olefínico; se ha observado que este último factor favorece la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo especialmente cuando el doble enlace no se encuentra conjugado con este.²⁹

El estudio de dicha reacción se ha realizado en presencia de metales como el Iridio, Osmio, Paladio Rodio, Platino, Rutenio y Cobalto como fase activa soportados en materiales porosos como la sílica, la alúmina y el carbón activado.³⁰ En el estudio de reacciones de hidrogenación realizadas con moléculas pequeñas como el crotonaldehído se ha encontrado que el orden de reactividad para dichos metales es $Os > Ir > Ru > Rh \sim Pt \sim Pd$ y en la hidrogenación del cinamaldehído es $Os > Ir > Pt > Ru > Rh > Pd$.³¹ La adición de un segundo componente, tal como un elemento del grupo IVA (Ge, Sn, Pb) modifica las propiedades del metal, pero la forma como esto ocurre no se conoce exactamente.

Marinelli y colaboradores encontraron que en la hidrogenación de la acroleína, con catalizadores de platino soportados en sílice y modificados

²⁸ RYLANDER, P.N. Hydrogenation methods. Citado por PONEC, V. En: Applied catalysis A: general. No 149 (1997); p 27-48

²⁹ AUGUSTINE, Robert. Catal. Today. No 37 (1997); p 425-427

³⁰ GALLEZOT, P. and RICHARD, D. Catal. Rev.-Sci.Eng. No 401 (1998) p 85

³¹ Ibid., p 85

con diversos grupos de metales como el Na (metal alcalino), Ti, V, Fe (metales de transición), Ga, Sn y Ge (elementos representativos) se produce una adsorción competitiva entre los grupos olefínicos y carbonílicos sobre el catalizador constituyendo el factor determinante en la selectividad de la reacción hacia el alcohol insaturado.³² Posteriormente Marinelli y colaboradores evaluaron estos catalizadores sustituyendo el doble enlace de la acroleína con grupos metilo para determinar la relación existente entre el grado de sustitución del doble enlace y el modo de adsorción de dicho grupo. Los autores indican que la selectividad de la reacción de hidrogenación hacia el alcohol insaturado cuando se utiliza catalizadores que posean o no metal promotor se incrementa cuando la sustitución del enlace olefínico aumenta, los catalizadores que mejor ilustraban este efecto fueron los de PtSn / SiO₂ y PtFe / SiO₂³³.

1.1.1 Efecto de la adición de promotores en reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados.

Las reacciones de hidrogenación que se realizan a menudo con catalizadores de metales de transición como el Pd, Pt, Ru, Ni, y Co (que son muy activos en la hidrogenación de alquenos y alquinos pero poco efectivos en la hidrogenación de grupos carbonilo) han mostrado que dichos metales presentan una baja actividad cuando se encuentran presentes simultáneamente los grupos C=C y C=O,³⁴ tal efecto puede ser disminuido por medio de la adición de un segundo metal promotor, conformando así un catalizador bimetálico.

³² MARINELLI, T.B.L.W; VLEEMING, J.H and PONEC, V. In "Proceeding 10 th international congress on catalysis, Budapest 1992" Vol 2,p 1211.citado por MARINELLI, T.B.L.W; NABUURS, S and PONEC, V. En Journal of catalysis. No 151 (1995); p 431-438

³³ MARINELLI, T.B.L.W; NABUURS, S and PONEC, V. J. Catal. No 151 (1995); p 437

³⁴ SUNGBOM, C and TANAKA, K. Bull Soc. Japan. No 65 (1962); p 2275.Citado por: PONEC, V. Applied catalysis A: general. No 149_ (1997); p 27-48

Con la formulación de catalizadores bimetálicos, se ha observado un incremento en la selectividad hacia el alcohol insaturado cuando se hidrogenan compuestos carbonílicos α,β -insaturados como la acroleína y el crotonaldehído.³⁵

Marinelli y colaboradores realizaron la hidrogenación de furfural en fase gaseosa utilizando catalizadores de Pt/SiO₂ y Pt-Sn/SiO₂ y encontraron que la selectividad hacia el alcohol insaturado se incrementaba cuando se utilizaba el catalizador bimetálico. Este incremento en la selectividad hacia el alcohol insaturado se atribuye principalmente a especies oxidadas que activan el C=O, tales especies eran óxidos de estaño de tipo SnO_x.³⁶

De igual manera, Delbecq y Sautet realizaron un estudio teórico por medio de cálculos de densidad funcional (DFT) acerca de la influencia de aditivos de estaño en catalizadores de Pt soportados en sílica en la selectividad de la hidrogenación de la acroleína, crotonaldehído y 3-metil-2-butenal, los autores encontraron que el uso del catalizador bimetálico Pt-Sn/SiO₂ aumentaba considerablemente la selectividad hacia el alcohol insaturado; así para la acroleína el aumento en la selectividad fue del 2 a 27%, para el crotonaldehído de 13 a 29% y para el 3-metil-2-butenal fue de 20 a 77%, este cambio en la selectividad era debido a la formación de diversos modos de adsorción del sustrato, sobre la superficie del catalizador.³⁷

³⁵ MARINELLI, T.B.L.W; and PONEC, V. J. Catal. No 156 (1995); p 51-59

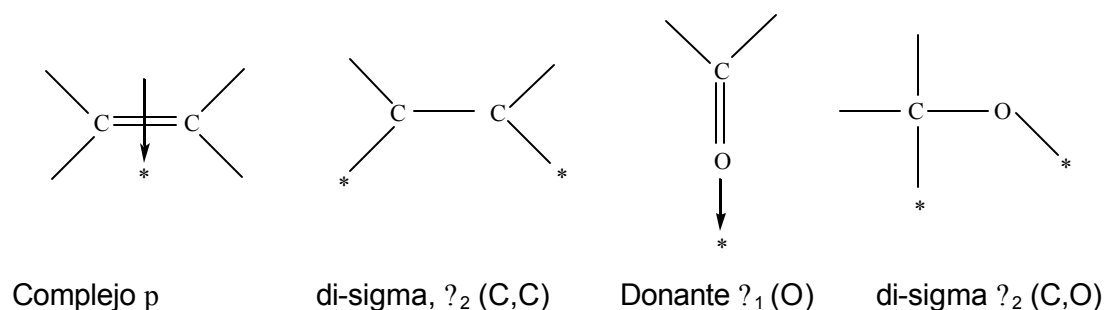
³⁶ MARINELLI, T. VLEEMING, J and PONEC, V. Heterogeneous catalysis and fine chemicals III. Studies in surface science and catalysis. Vol 78. Amsterdam : Elsevier, 1993, p 195

³⁷ DELBECQ, F and SAUTET, P. J. Catal. No 220 (2003); 124.

1.2 MODOS DE ADSORCIÓN SOBRE LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR

La forma como se adsorbe en la superficie del catalizador los grupos funcionales del sustrato es el factor determinante de la selectividad en la hidrogenación de compuestos carbonílicos insaturados. El conocimiento básico de los modos de adsorción han sido obtenidos por espectroscopia FT-IR (*Fourier Transform. Infrared*), HREELS (*High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*) y SFGS (*Sum Frequency Generated Spectra*)³⁸. El esquema 1 muestra la forma como se adsorbe los grupos funcionales de los compuestos carbonílicos insaturados sobre la superficie del metal.

Esquema 1. Algunos complejos organometálicos que existen en la superficie del catalizador metálico.



Las investigaciones han concluido que los modos de adsorción más probables son los σ_2 (C, O) y σ_1 (O) aun más que el complejo π , señalan además que cuando los grupos funcionales se encuentran sustituidos, los impedimentos estéricos disminuyen la probabilidad de formar el correspondiente modo de adsorción, lo cual se refleja en la disminución de la reactividad de dicho grupo.

³⁸ PONEC, V. Appl. Catal. A: General. No 149 (1997); p 31

1.3 HIDROGENACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS INSATURADOS

La hidrogenación de ácidos carboxílicos y ésteres es aun más difícil de llevar a cabo - en comparación con la hidrogenación de aldehídos y cetonas - tanto en fase homogénea como heterogénea ya que se requieren altas temperaturas y presiones. Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes del ácido carboxílico (o del éster) y del catalizador, el producto puede ser un alcohol, un ácido o un hidrocarburo.³⁹

La hidrogenación de ésteres se ha llevado a cabo con compuestos modelo como el acetato de etilo, el n-butilacetato y el n-butanato de etilo, en presencia de catalizadores como el óxido de cobre y el de zinc con temperaturas entre 320 °C a 400 °C y presiones entre 17 a 25 MPa. Con complejos de rutenio se ha logrado la formación de etanol a partir de acetato de etilo en condiciones más suaves (90 °C y 720 kPa).⁴⁰

A partir del acetato de etilo se pudo obtener etanol utilizando catalizadores Rh-Sn soportados en silica (SiO₂) los cuales fueron preparados por medio de una ruta organometálica. La reacción de hidrogenación del acetato de etilo fue llevada a cabo a temperaturas y presiones más bajas que las utilizadas con los tradicionales cromitos de cobre (500-600 K y 0.1-5 MPa) Dichos catalizadores se han probado en las reacciones de hidrógenolisis de ácidos grasos, sin embargo no han mostrado selectividad en la formación del oleíl alcohol a partir del oleato de metilo ⁴¹

³⁹ FERRETI, O.A et al. J. Mol. Catal. No 67 (1991); p 283-284

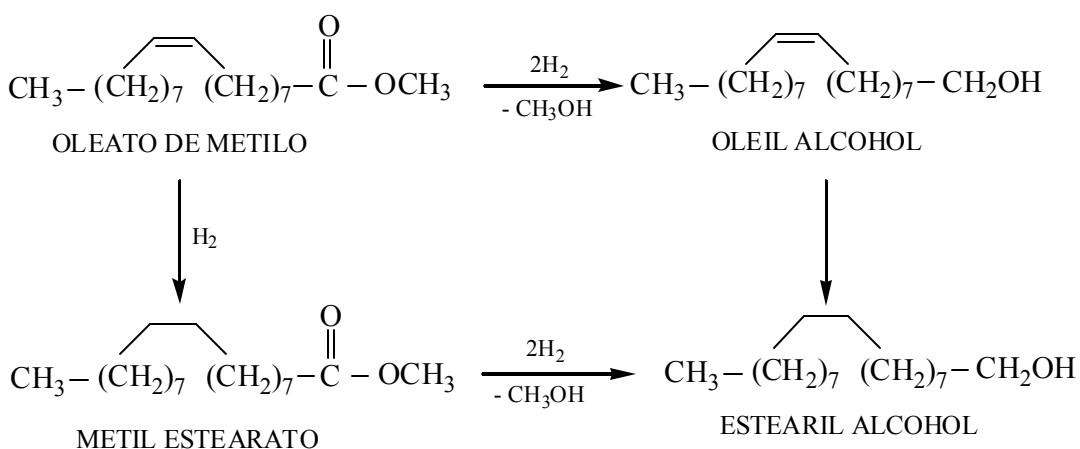
⁴⁰ GREY, R.A et al. J. Chem. Soc. Chem. Commun (1980) 783.

⁴¹ FERRETI, O.A et al. J. Mol. Catal. No 67 (1991); p 283-294

1.3.1 Hidrogenación del oleato de metilo

La hidrogenación del oleato de metilo para producir oleíl alcohol se ha realizado en presencia de catalizadores bimetalicos de tipo Ru-Sn el mecanismo de reacción de este proceso es poco conocido, sin embargo se ha propuesto el siguiente esquema de reacción general esquema 2.⁴²

Esquema 2. Esquema de reacción de la hidrogenación del oleato de metilo.



Los productos principales de la reacción son, el alcohol insaturado (oleíl alcohol), el éster saturado (metil estearato), el alcohol saturado (estearil alcohol), así como también productos de transesterificación (oleíl oleato y estearil estearato) producidos por la reacción del oleíl alcohol con el oleato de metilo y el estearil alcohol con el metil estearato respectivamente.

Pouilloux y colaboradores llevaron a cabo la reacción de hidrógenolisis del oleato de metilo utilizando dos tipos de catalizadores Ru-Sn/Al₂O₃ y Ru-Sn-B/Al₂O₃ preparados por el método de impregnación y reducidos con hidrógeno y borohidruro de sodio respectivamente a fin de determinar el

⁴² PUILLOUX, Y; PICCIRILLI, A and BARRAULT, J. J Mol. Catal. A: No 108 (1996); p 162

efecto del contenido de boro en tales catalizadores y encontraron que; aquellos catalizadores que eran reducidos con NaBH_4 eran más selectivos hacia el metil estearato y disminuían la producción de hidrocarburos y ácidos resultantes de las reacciones de hidrógenolisis, que aquellos que eran reducidos con H_2 .

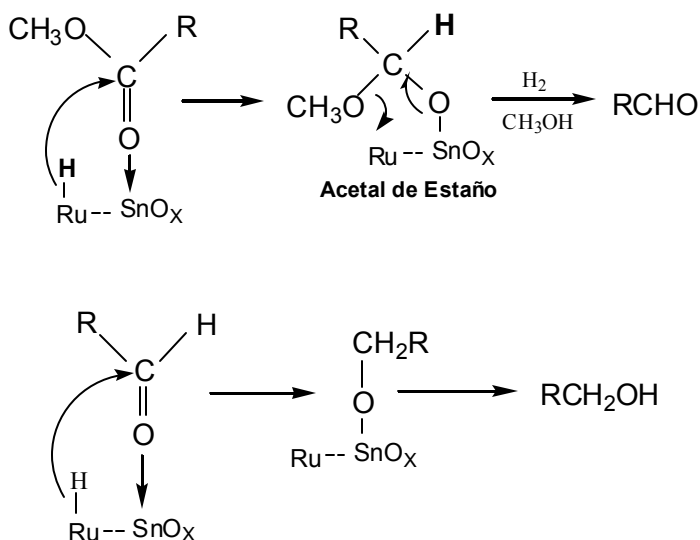
En cuanto a la adición de estaño observaron que la actividad de los catalizadores $\text{Ru-Sn-B} / \text{Al}_2\text{O}_3$ disminuía cuando se incrementaba la cantidad de estaño, sin embargo la selectividad hacia el oleíl alcohol se incrementaba cuando la relación molar Sn/Ru se encontraba entre 2 y 4, lo cual podría ser debido principalmente a la inhibición de la adsorción del grupo olefínico sobre la superficie del catalizador; lo cual favorece la activación del grupo carbonilo.⁴³

Pouilloux y su grupo de trabajo, sugieren que la formación del alcohol graso a partir de la hidrogenación del oleato de metilo, en presencia de dichos catalizadores de Ru-Sn puede ocurrir vía hemiacetal (de manera directa) o vía acetal. En el esquema 3 de reacción se presenta la formación del alcohol insaturado vía formación de aldehído. En el posible mecanismo de reacción, las especies metálicas de Rutenio (Ru^0) activan el hidrógeno (H_2) a forma de hidruros por medio de una *adición oxidativa*, a su vez las especies de Sn^{2+} y Sn^{4+} en forma de óxidos de estaño, interactúan con el Ru^0 favoreciendo así la adsorción del oxígeno del enlace C=O del grupo carboxilo de la molécula de éster. El hidrogeno activado sobre el rutenio ataca el átomo de carbono del grupo carbonilo para obtener un acetal de estaño. Este acetal es convertido a aldehído, el cual se hidrogena rápidamente a alcohol.⁴⁴

⁴³ POUILLOUX, Y; PICCIRILLI, A and BARRAULT, J. op cit., J. Mol. Catal. A. No 108 (1996); p 166

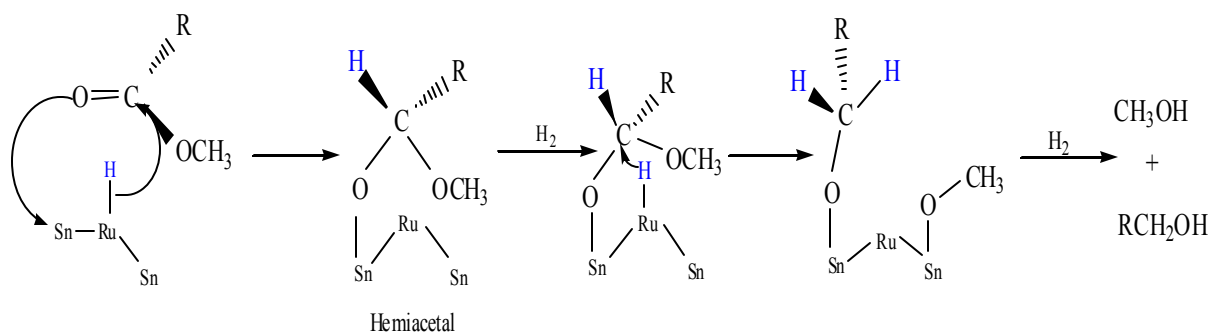
⁴⁴ POUILLOUX, Y; AUTIN, F and BARRAULT, J. J. Catal. No 176 (1998); p 222

Esquema 3. Formación del alcohol insaturado por la interacción de las partículas de Ru y Sn con formación de aldehído como intermediario.



Sin embargo cuando la reacción ocurre de manera directa, es decir, sin pasar por el aldehído intermediario el mecanismo de reacción propuesto es como se presenta en el esquema.4

Esquema 4 Mecanismo de hidrogenación directa del oleato de metilo a oleil alcohol en presencia del catalizador RuSnB / Al₂O₃

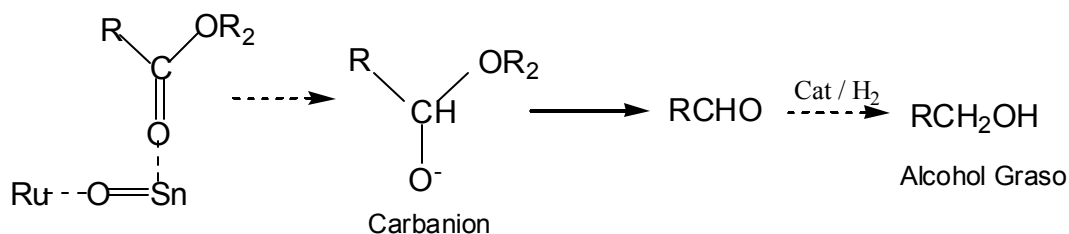


Desphande y sus colaboradores lograron la hidrógenolisis del oleato de metilo en presencia de catalizadores de Rutenio (Ru) modificados con estaño - como metal promotor - y reducidos con borohidruro de sodio (NaBH₄). Los catalizadores fueron preparados por el método convencional de

impregnación a partir de las sales correspondientes (RuCl_3 y SnCl_2) sobre la alumina, utilizada como soporte obteniendo una conversión del 80% hacia el alcohol insaturado a una temperatura de reacción de $270\text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de 4.5 MPa ⁴⁵, los autores sugieren que las especies de boro pueden interactuar con las especies de Ru incrementando así su densidad de carga electrónica lo cual facilita la activación del H_2 en forma de hidruro. De esta manera proponen para este tipo de reacción que el mecanismo de la reacción ocurre por medio de la formación de un carbanion y se fundamentan en dos razones principales:⁴⁶

1. Las especies metálicas de Ru^0 en el catalizador son especies ricas en electrones, tales especies son las responsables de activar la molécula de hidrógeno, H_2 a la respectiva forma de hidruro.
2. La presencia de sitios ácidos de Lewis de tipo Sn^{2+} y Sn^{4+} interactúan con las especies de Ru^0 por medio de un oxígeno, dicha interacción es un factor importante para la activación del $\text{C}=\text{O}$ del éster.

Esquema 5. Formación del alcohol insaturado con formación de un carbanion intermediario



⁴⁵ DESPHANDE, V; RAMNARAYAN, K and NARASIMHAN, C.S. J. Catal. No121 (1990); p 175-177

⁴⁶ DESPHANDE, V.M; RAMNARAYAN, K and NARASIMHAN, C.S. J. Catal. No 121 (1990); p 180

Los metales de transición son los más utilizados en este tipo de reacciones debido a principalmente a⁴⁷:

- Poseen varios estados de oxidación a diferencia de los metales de los grupos representativos.
- La habilidad de los metales de transición con sus orbitales *d* parcialmente ocupados para actuar como donadores o aceptores *p* hacia ligandos con orbitales moleculares antienlazantes *p** desocupados. (Concepto asociado a la acidez de Lewis)

La activación del grupo carboxilo del éster por parte del estaño, puede ser explicado de acuerdo al concepto de *ácidos-bases duros-blandos (ABDB) de Pearson*⁴⁸; según el cual, los ácidos y bases de Lewis pueden clasificarse como “duros” (fuertes) o “blandos” (débiles). Ver esquema 6

Esquema 6. Clasificación de los iones ácidos según Pearson en ABDB en Duros (blanco), Intermedios (sombreados) y Blandos (negro)

																H																
Li		Be																		B												
Na		Mg																		Al		Si										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge																			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb																		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po																		
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub																					
La		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb																		
Ac		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No																		

⁴⁷ RAYNER-CANHAM, Geoff. Química inorgánica descriptiva. 2 ed. Mexico : Pearson Educación, 2000 p 445

⁴⁸ Ibid.,p 146

forma de agregados altamente dispersos sobre un soporte. Los catalizadores metálicos soportados poseen entre al 0.1 y 20% en peso de un metal generalmente de los grupos VIIIA. Estos materiales son efectivos por que la fase metálica activa esta presente como partículas extremadamente pequeñas que están dispersas en aproximadamente el 10-100% de la superficie del soporte. Estas partículas se encuentran firmemente ancladas a la superficie y están ampliamente separadas una de otra de manera que el metal este más expuesto en la superficie y sea más accesible a los reactivos.⁵¹

Los soportes más utilizados en las reacciones de hidrogenación son sólidos porosos con alta área superficial tales como⁵²: la alumina, Al_2O_3 (100-500 m^2/g), el carbón activo (500-1500 m^2/g) y la sílice SiO_2 (200-800 m^2/g). Además esta reacción se ha probado con óxidos de baja área superficial como es el caso del TiO_2 (50-55 m^2/g)⁵³ y el ZnO (50 m^2/g)⁵⁴

En la reacción de hidrogenación del metil hexadecanoato realizada por Desphande, con catalizadores Ru-Sn reducidos con NaBH_4 y soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 y SiO_2 ; el catalizador soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue el que presento una mayor actividad, sin embargo la selectividad hacia el alcohol insaturado no se vió afectada por la variación del tipo de soporte utilizado. La actividad varió en el orden de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 \sim \text{SiO}_2$.⁵⁵

Mizukami estudió el comportamiento de diferentes catalizadores Ru-Sn preparados por el método sol-gel y utilizando diversos soportes como

⁵¹ PONEC, V and BOND, G.C. Catalysis by metals and alloys. Studies in surface science and catalysis. Vol 95. Amsterdam. Elsevier : 1995; p 320

⁵² DROGUETT, Sergio. Elementos de catálisis heterogénea. Washington : Secretaría general de la organización de estados americanos, 1983. p 37

⁵³ MENDES, M.J et al. App. Catal A. No 217 (2001) p 254

⁵⁴ POUILLOUX, Y; AUTIN, F and BARRAULT, J. Catal. Today. No 63 (2000); p 90

⁵⁵ DESPHANDE, V.M; RAMNARAYAN, K and NARASIMHAN, C.S. J. Catal. No 121 (1990); p 176-177

alumina, óxido de circonio, sílica y óxido de titanio y determinó que el mejor soporte para estos catalizadores es la alumina.⁵⁶ Sin embargo, estudios posteriores realizados por Mendes revelaron que el catalizador Ru-Sn / TiO₂ preparado por el método de impregnación es mucho más activo en la hidrogenación del oleato de metilo hacia el alcohol insaturado que su análogo Ru-Sn / Al₂O₃ preparado por el método sol-gel.⁵⁷

Cuando se emplea el TiO₂ como soporte esté mejora la actividad de los catalizadores metálicos como el Pt, Ru, Pd, etc, en la hidrogenación de grupos carbonilo en general y aumenta la selectividad hacia el alcohol insaturado, debido a una fuerte interacción del metal con el soporte conocido como SMSI (*Strong Metal Support Interaction*).⁵⁸

El efecto SMSI se puede definir de la siguiente manera: durante la reducción de los catalizadores a bajas temperaturas (menores de 400° C) la capacidad de adsorción de ciertas partículas metálicas sobre ciertos soportes a base de óxidos de metales de transición es normal; sin embargo cuando se utiliza una alta temperatura de reducción (superior a 450° C) la capacidad de adsorción de H₂ y CO disminuye drásticamente. Este cambio es reversible. Los óxidos de metales de transición usados como soporte son todos reducibles a temperaturas altas, lo que conduce a afirmar que hay una interacción fuerte entre los iones del metal de transición reducido y los átomos metálicos en la interfase metal-soporte.⁵⁹

⁵⁶ CHEAN, K.Y. et al. Journal American oil chemistry society. No 69 (1992); p410. Citado por: MENDES, M.J et al.. Applied catalysis A: General. No 217 (2001); p 253-262

⁵⁷ MENDES, M.J et al. Applied catalysis A: General. No 217 (2001); p 261

⁵⁸ PONEC, V. Appl. Catal. A: general. No 149 (1997); p 40

⁵⁹ MONTERRA, A . ZECCHINA, A and COSTA, G. Structure and reactivity of surfaces Vol 48. Amsterdam : Elsevier, 1989. p 761

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los catalizadores Pt-Sn/TiO₂ fueron preparados por el método convencional de impregnación de las sales precursoras de los metales: K₂PtCl₆ y SnCl₂·2H₂O sobre el soporte TiO₂ Degussa (P25). 80% anatasa, 20% Rutilo; con un área superficial 50± 15 m² / g y fueron caracterizados por DRX, A.A, IR. Los análisis de DRX fueron hechos en un difractómetro de polvo marca **RIGAKU modelo D/MAX IIIB** , equipado con un monocromador de grafito y un detector de centello NaI(Tl) y radiación de Cu kα₁, las muestras se midieron a temperatura ambiente y el equipo se operó a 40 kV y 20mA.

Los espectros de infrarrojo (IR) de los catalizadores Pt-Sn/TiO₂ fueron obtenidos en un espectrofotómetro marca **BRUKER** modelo **SENSOR 27** empleando la técnica de la pastilla de KBr.

La cantidad de platino en la superficie de los catalizadores Pt-Sn/TiO₂ se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica **PERKIN-ELMER** modelo **372**.

El seguimiento de la reacción de hidrogenación del oleato de metilo en presencia de cada uno de los catalizadores Pt-Sn/TiO₂, se llevo a cabo por cromatografía de gases en un cromatógrafo **HEWLETT-PARKARD 6890** con detector **FID** y columna capilar **DB-WAX** de 30m de longitud; 0,32 mm de diámetro interno y con fase estacionaria de 0,25µm. La temperatura del inyector fue de 220 °C y la del detector de 250 °C. La identificación de los productos de hidrogenación se realizó en un cromatógrafo de gases **HP 5890A serie II** acoplado a un detector selectivo de masas **HP 5972** impacto de electrones (70 eV).

2.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Para la relación Pt : Sn (4:1) con el 5% en peso de Pt se tomo 1g de K_2PtCl_6 (Merck)(0.002058 moles) se disolvió en 55 mL de H_2O y se calentó hasta $90^\circ C$. Se preparo una solución de cloruro estañoso disolviendo 0.1160g de $SnCl_2 \cdot H_2O$ (Mallinckrodt) (0.00051 moles) en 25 mL de agua. Posteriormente se agregó la solución de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ a la solución de K_2PtCl_6 con agitación constante, finalmente, se adicionó a esta solución 7.5617g de TiO_2 (0.0946 moles). Esta suspensión se dejo en agitación durante 24 horas. La mezcla obtenida se coloco en un rotoevaporador marca **BUCHI B-480** a $60^\circ C$ y 50 rpm para evaporar el solvente.

El sólido obtenido, se seco en un horno de calcinación en flujo de aire durante 15 horas a $120^\circ C$ con una rata de calentamiento de $10^\circ C / min$. El sólido seco, se calcinó en un horno con un flujo de aire a razón de $10^\circ C / min$ a $400^\circ C$ durante 4 horas. Finalmente el catalizador obtenido, se activo con H_2 durante 4 horas a razón de $10^\circ C / min$. El catalizador reducido se utilizó inmediatamente en la reacción de hidrogenación.

Todos los catalizadores se sometieron al mismo procedimiento de impregnación, secado, calcinación y activación. Las cantidades de las sales utilizadas se resumen en la Tabla 1

Tabla 1. Cantidad de sales precursoras de los metales y de soporte empleadas en la preparación de los catalizadores.

Relación (Pt : Sn)	% peso Pt	Moles K₂PtCl₆ (10³)	Moles SnCl₂·2H₂O (10³)	Moles TiO₂ (10²)
4:1	5	2.058	0.5141	9.464
2:1	5	2.058	1.029	9.387
1:4	2	0.6151	2.459	6.994
1:5	2	0.6151	2.460	7.177
1:2	2	0.6151	1.230	7.176

2.2 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.2.1 Esterificación del ácido oleico

La esterificación del ácido oleico se realizó por el método de esterificación para ácidos grasos libres catalizada con ácido sulfúrico en metanol y utilizando hexano como solvente⁶⁰.

En un balón de 500 mL se adicionó 50 mL de ácido oleico (Carlo Erba) (0.1596 moles) y se disolvieron en 100 mL de hexano (Merck) (0.7674 moles) posteriormente se adicionó una solución al 2% de ácido sulfúrico en metanol; dicha solución se preparó a partir de 200 mL de metanol (Baker Analyzed) y 4 mL de ácido sulfúrico (Mallinckrodt al 96%), la mezcla de reacción se colocó en reflujo durante 2 horas a 50° C. La fase orgánica que contenía los ésteres después del reflujo se separó en un embudo de separación y se lavó con 2 porciones de 25 mL de agua que contenían el 5% en peso de NaCl, posteriormente se volvió a lavar dicha capa con una porción de 20 mL de una solución al 2% de bicarbonato de potasio y finalmente se secó con sulfato de

⁶⁰ CHRISTIE, William. Gas chromatography and lipids, p 66-69

sodio anhidro. La solución obtenida se filtró y el solvente se removió en un rotoevaporador a 50° C y 50 rpm.

2.2.2 Reacción de hidrogenación del oleato de metilo

La reacción de hidrogenación del oleato de metilo se realizó en un reactor Parr 4561 de 500 mL con agitación mecánica y acoplado a un controlador de temperatura Parr 4842 (Anexo A). La cantidad de metales en el soporte fue variada y las relaciones molares empleadas en cada reacción se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Relación Sn / Pt en cada una de los catalizadores y su porcentaje en peso teórico de Platino

Relación Sn / Pt	% peso de Pt
0.25	5
0.5	5
4	2
5	2
2	2

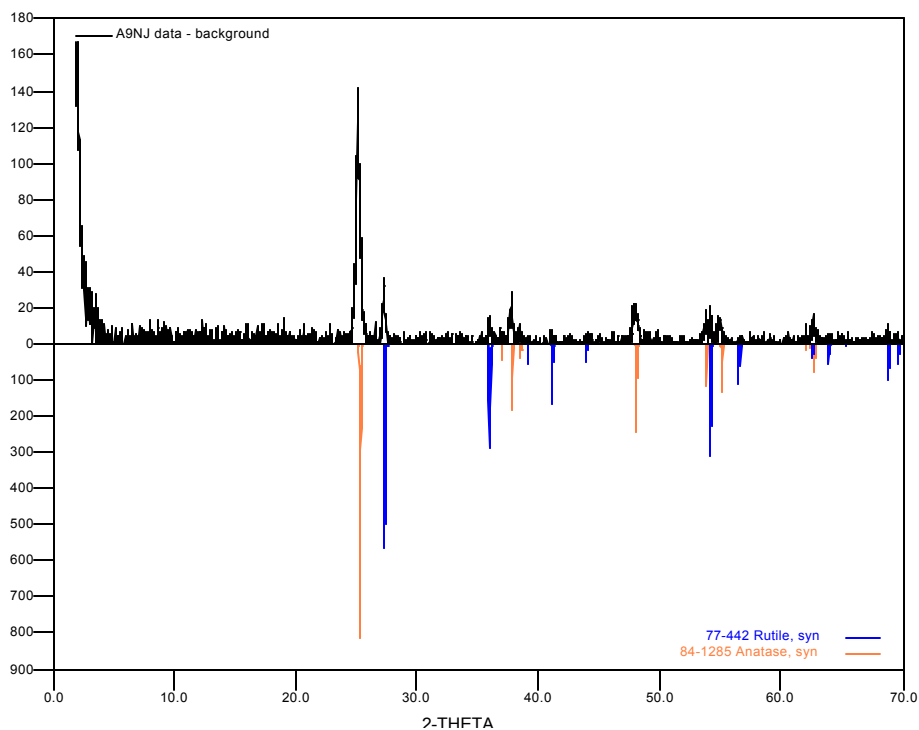
El reactor se cargo con 170 mL de oleato de metilo y 3.6 g de catalizador previamente reducido. Antes de iniciar la reacción, el reactor se purgó 4 veces con N₂ a 140 psi (0.97MPa) posteriormente se incrementó lentamente la temperatura hasta 250° C y se sustituyó el N₂ por el H₂ hasta alcanzar una presión de 680 psi (4.69 MPa) la cual se mantuvo constante durante toda la reacción. La carga del reactor y las condiciones de temperatura y presión fueron las mismas para cada una de las reacciones realizadas. Se tomaron muestras de los productos de reacción, al inicio y cada 4 horas durante 24 horas de reacción.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

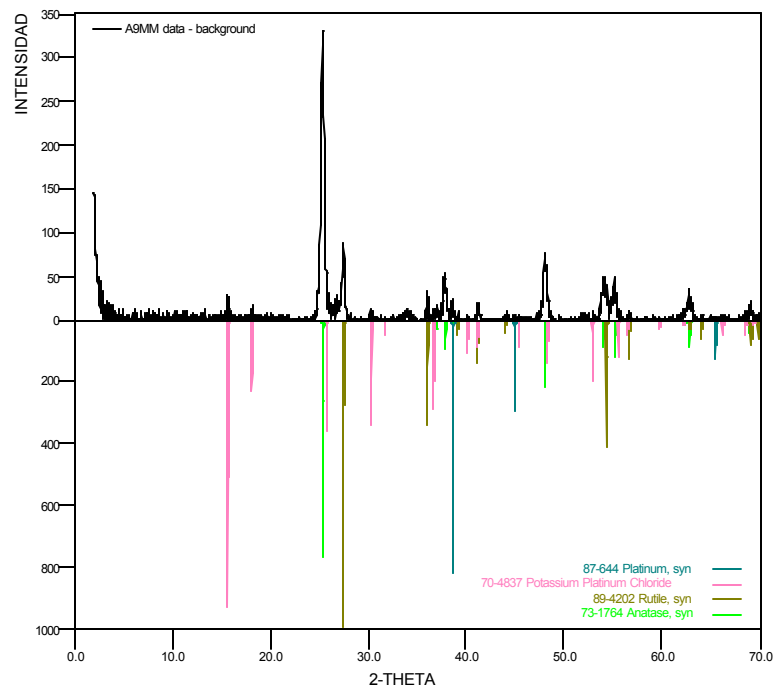
Los catalizadores Pt-Sn/TiO₂ antes de la reducción con hidrógeno eran de color blanco, luego de la calcinación y la activación con el hidrógeno los sólidos cambiaron a color gris oscuro. Se caracterizaron por espectroscopia infrarroja (IR), absorción atómica (A.A) y difracción de rayos X (DRX) únicamente los catalizadores con los cuales se pudo detectar el producto de interés (oleíl alcohol) es decir los que poseían relación Sn/Pt (2; 4 y 5). En la figura 1 se muestra el difractograma del TiO₂ Degussa P25 utilizado como soporte en los catalizadores, en el cual se puede apreciar la presencia de las fases anatasa y rutilo.

Figura 1 Perfil de difracción cualitativo del TiO₂



La presencia de platino en los catalizadores también se evidenció en los perfiles de difracción de cada uno de los catalizadores Pt-Sn/TiO₂, sin embargo la presencia de estaño no pudo ser detectada. En la figura 2 se muestra el difractograma del catalizador Pt-Sn/TiO₂ con relación Sn/Pt = 4, todos los demás catalizadores presentaron el mismo perfil de difracción de rayos X, y se presentan en el Anexo B.

Figura 2. Perfil de difracción de rayos X cualitativo del catalizador Pt-Sn / TiO₂ relación Sn / Pt = 4

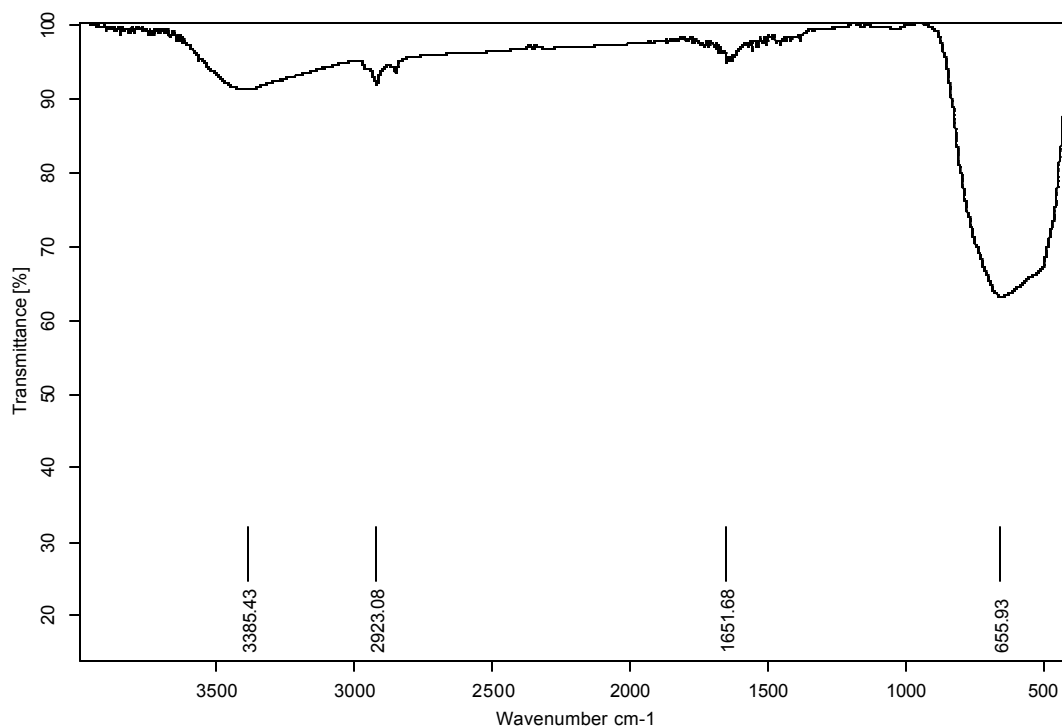


Con la ayuda del software *Crystallographica Search-Match Version 2.0.3.1n* los resultados obtenidos por DRX fueron comparados con las tarjetas de registros del *Powder Difraccction Files (PDF)* se estableció la presencia de dos fases alotrópicas del TiO₂, el platino y la sal precursora; hexacloroplatinato de potasio (K₂PtCl₆). El pico presente en 2θ = 25.40 evidencia la fase anatasa, el pico en 2θ = 27.42 evidencia el del rutilo, el 2θ=15.66 corresponde al K₂PtCl₆ y el 2θ = 2.32 al platino.

La ausencia del pico correspondiente a las especies de estaño es debida a que esta se encuentra muy dispersa sobre la superficie del catalizador.

La figura 3 muestra el espectro IR de los catalizadores Pt-Sn/TiO₂. El espectro presenta una banda en 3385.43 cm⁻¹ correspondiente al alargamiento del enlace O-H de la superficie hidroxilada del TiO₂. Las bandas de baja intensidad localizadas en la región comprendida entre 1651.68 cm⁻¹ y 2923.08 cm⁻¹ corresponden a vibraciones del Isopropoxido de Titanio, precursor en la preparación del Oxido de Titanio⁶¹ La presencia de los metales Pt y Sn en la superficie del TiO₂ no altera del TiO₂.

Figura 3. Espectro infrarrojo del catalizador Pt-Sn/TiO₂



El contenido de platino y estaño en los catalizadores Pt-Sn/TiO₂ se determinó por análisis de Absorción Atómica; las muestras de los catalizadores fueron

⁶¹ STRIPLIN, D. R et al. J.Phys Chem. No 102 (1998); p 2383

preparadas de acuerdo al *Standard Methods* para la determinación de platino y estaño⁶²

Las concentraciones obtenidas de los metales Pt y Sn en partes por millón (ppm) y la relación Sn/Pt obtenida experimentalmente se indican en la Tabla 3, las curvas de calibración empleadas en la cuantificación del Platino y el estaño se muestran en el anexo C

Tabla 3 Concentración de Pt, Sn y relación molar Sn/Pt en los catalizadores Pt-Sn/TiO₂

[Pt] ppm	[Sn] ppm	Relación Sn/Pt
0.15	1.28	0.49 ⁻ 0.5
0.36	0.16	0.25
2.913	9.3	1.81 ⁻ 2
3.255	20.6	3.65 ⁻ 4
3.255	8.89	4.56 ⁻ 5

De acuerdo al análisis de los catalizadores por obtenidos por absorción atómica para determinar la relación Sn/Pt, se observa que los valores obtenidos experimentalmente se acercan a los esperados teóricamente .

3.2 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La evaluación de los catalizadores se llevó a cabo en la reacción de hidrogenación del oleato de metilo. La esterificación del ácido oleico se verificó por medio de GC-MS. En la Tabla 4 se muestra la composición de la mezcla de metil ésteres de ácidos grasos que se encuentra en el ácido oleico (78%). En el Anexo D se muestran los espectros de masas para cada uno de ellos.

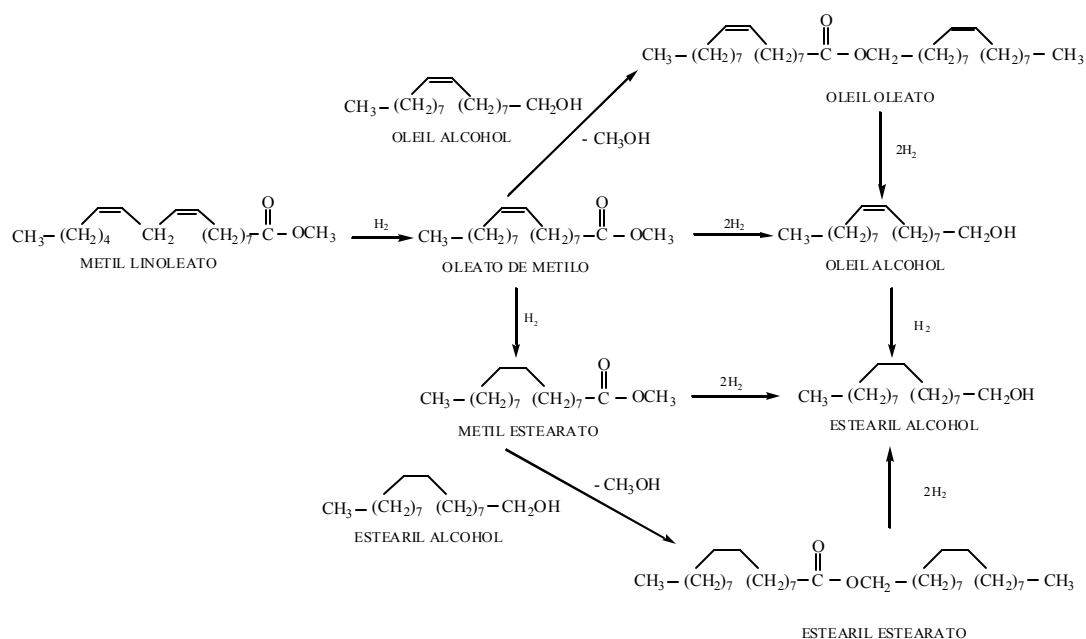
⁶² Standard Methods: Analytical methods for atomic adsorption spectrophotometry. Perkin Elmer. 1975

Tabla 4 Composición de metil ésteres de los ácidos grasos en el oleato de metilo al 78%

Metil éster de ácido graso	% de Abundancia	Número de átomos de carbono y dobles enlaces
Oleico	74.28	18:1
Linoleico	12.41	18:2
Palmítico	5.51	16:0
Estearico	2.87	18:0
Palmitoleico	2.70	16:1
Araquídico	1.61	20:0
Behenico	0.251	22:0
Otros N.I	0.375	-

Debido a que el oleato de metilo consiste en una mezcla de metil ésteres de ácidos grasos, se forman varios productos, entre los que se destacan el oleil alcohol, como producto principal, el metil estearato y algunos ésteres pesados importantes como el oleil oleato y el estearil estearato; productos de la reacción de transesterificación entre el éster graso y el respectivo alcohol. Insaturado; como se muestra en el esquema 8 de la hidrogenación del oleato de metilo al 78%

Esquema 8 Esquema de reacción de la hidrogenación del oleato de metilo al 78%



La identificación de los productos de reacción por CG evidencia un aumento en el porcentaje de área de algunos de los reactivos iniciales, tal es el caso del metil oleato y el metil estearato; que son productos de la reacción de hidrogenación del metil linoleato y el metil oleato, respectivamente. La identificación de los productos de la reacción de transesterificación sin embargo no fue posible.

La cuantificación de los componentes de la mezcla de metil ésteres se realizó teniendo en cuenta la variación en las de áreas de los registros de de Cromatografía de Gases mediante el cálculo de la actividad específica; los porcentajes de conversión, selectividad y rendimiento; de la siguiente manera:

$$\% C = \frac{\% A_i^t - \% A_i^0}{\% A_i^0} * 100$$

$$\% R = \frac{\% A_p^t}{\% A^0 \text{ Sustrato}} * 100$$

$$\% SP = \frac{\% A_p^t - \% A_p^0}{\% A_{pi}^t - \% A_{pi}^0} * 100$$

La actividad específica del catalizador, (respecto al oleíl alcohol) se determinó teniendo en cuenta la producción del oleíl alcohol, como una relación entre la selectividad y la actividad, teniendo en cuenta la siguiente relación.⁶³

$$Y_{oleil} = \frac{\% S * a}{w}$$

Donde:

Y: Producción de oleíl alcohol

S: selectividad en % del oleíl

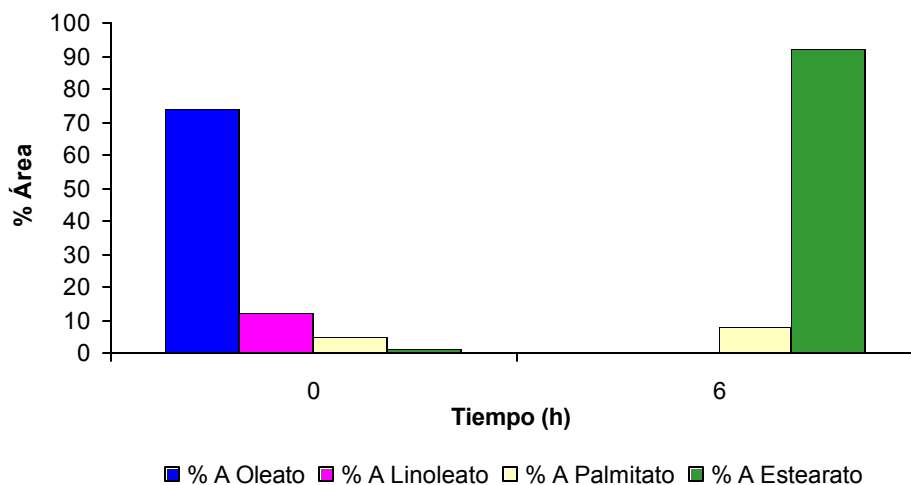
a: conversión global del reactivo entre 0-1

W: peso total del catalizador en gramos

En la figura 4 se muestra la variación de la composición de la mezcla de metil ésteres durante la reacción de hidrogenación en presencia del catalizador Pt-Sn/TiO₂ con relación Sn/Pt = 1/4, al inicio y al cabo de 6 horas de reacción.

⁶³ MARINELLI, T.B.L.W and PONEC, V. J. Catal. N° 156 (1995) p 53

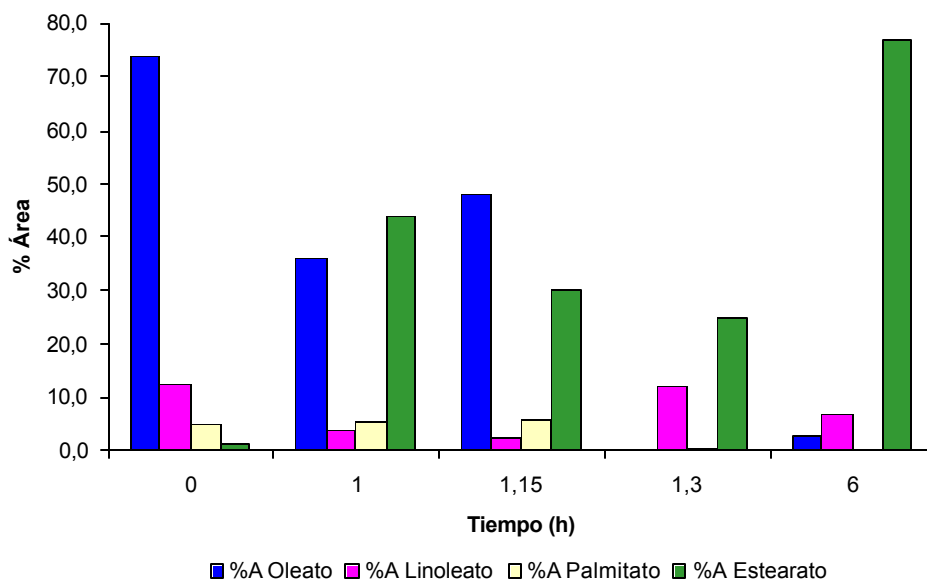
Figura 4. Variación de la composición de la mezcla de metil ésteres durante la hidrogenación con Pt-Sn/TiO₂ (Sn/Pt=1/4) al inicio y al cabo de 6 horas.



Se puede observar un aumento significativo en el porcentaje de área del metil estearato, una disminución en el área del oleato de metilo y en la del linoleato de metilo. Lo que significa que el principal producto de reacción, es el metil estearato, el aumento en el área de dicho componente es debido principalmente a la hidrogenación del doble enlace (C=C) del metil oleato, y de los dobles enlaces del metil linoleato. El comportamiento del catalizador Pt-Sn/TiO₂ (Sn/Pt=1/4) en esta reacción es debido al alto contenido de platino, por lo cual presenta mayor número de sitios activos de platino, que favorecen la hidrogenación de enlaces olefínicos.

En la figura 5 se puede observar la variación de la composición de la mezcla de metil ésteres cuando se realizó la reacción de hidrogenación en presencia del catalizador Pt-Sn/TiO₂ con relación molar Sn/Pt=1/2.

Figura 5. Variación de la composición de la mezcla de metil ésteres durante la hidrogenación con Pt-Sn/TiO₂ (Sn/Pt=1/2) al inicio y al cabo de 6 horas.

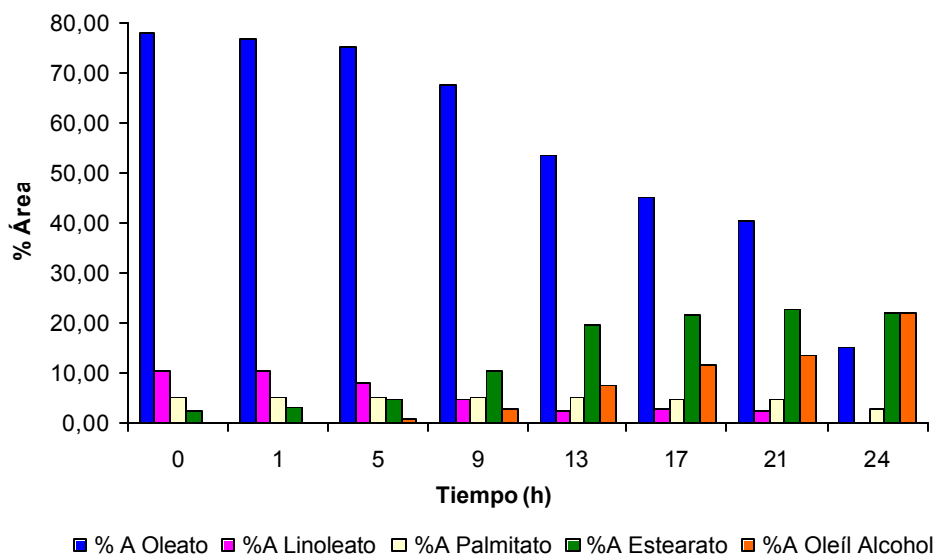


Se puede observar una disminución notable en el contenido de oleato de metilo y del linoleato de metilo además de un aumento en el contenido de metil estearato al cabo de la primera hora de reacción. Cuando se alcanza 1.15 h de reacción se incremento nuevamente el contenido de oleato y disminuyo el contenido de linoleato. Hacia el final de la reacción hay una disminución drástica en el contenido del oleato de metilo, acompañado de un aumento en el contenido de metil estearato

Este hecho evidencia que el alto contenido de platino en el catalizador Pt-Sn/TiO₂ (Sn/Pt=1/2) favorece la hidrogenación de los enlaces C=C sobre la de los grupos carboxilo, dando origen al metil estearato, a partir de oleato de metilo y del linoleato de metilo.

En la figura 6 se presenta la variación en el porcentaje de área de la mezcla de esterres al cabo de 24 horas de reacción en presencia del catalizador Pt-Sn/TiO₂ con relación molar Sn/Pt=2

Figura 6. Variación de la composición de la mezcla de metil ésteres durante la hidrogenación con Pt-Sn/TiO₂ (Sn/Pt =2) al inicio y al cabo de 24 horas.

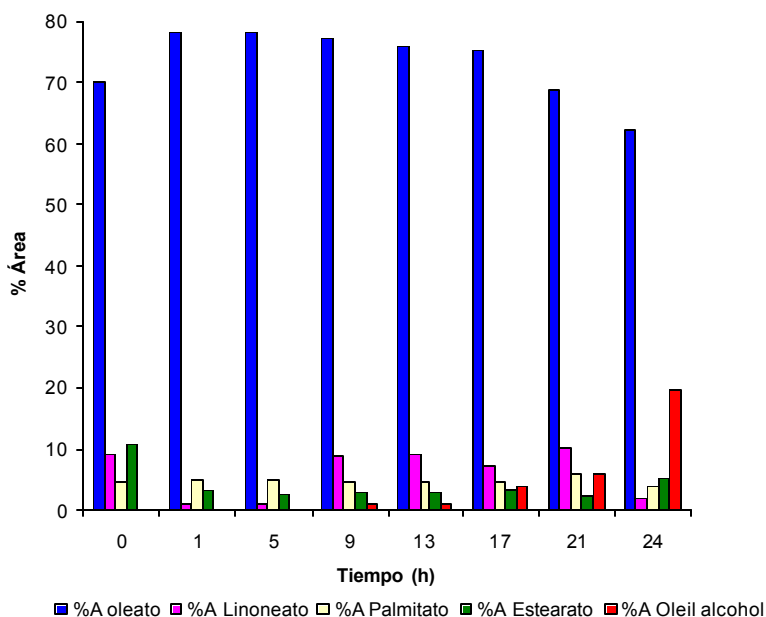


Se puede observar la disminución de los porcentajes de área tanto del oleato de metilo como del linoleato de metilo durante el transcurso de la reacción y un aumento en el porcentaje de área del metil estearato. Se puede apreciar además la aparición del oleíl alcohol a partir de las 5 horas de reacción; alcanzando un porcentaje de área de 21.94 %.

La producción del oleíl alcohol es debida a la hidrogenación del grupo carboxilo del oleato de metilo debido a la inhibición de las especies de platino por las especies de estaño en la activación de los enlaces olefínicos. La hidrogenación de los enlaces C=C tanto del oleato de metilo como del linoleato de metilo produce el aumento en el área del metil estearato.

En la figura 7 se muestra la variación en la composición de la mezcla de metil esterres durante la reacción de hidrogenación en presencia del catalizador Pt-Sn/TiO₂ con relación molar Sn/Pt = 4

Figura 7. Variación de la composición de la mezcla de metil ésteres durante la hidrogenación con Pt-Sn/TiO₂ con relación Sn/Pt = 4 al inicio y al cabo de 24 horas.



Se puede observar que durante las primeras 5 horas de reacción hay una disminución en el porcentaje de área del linoleato y un aumento en el oleato de metilo. También se ve una disminución de metil estearato al inicio de la reacción. A partir de las 9 horas de reacción se puede apreciar la formación de oleil alcohol alcanzando un porcentaje de área de 19.7%,

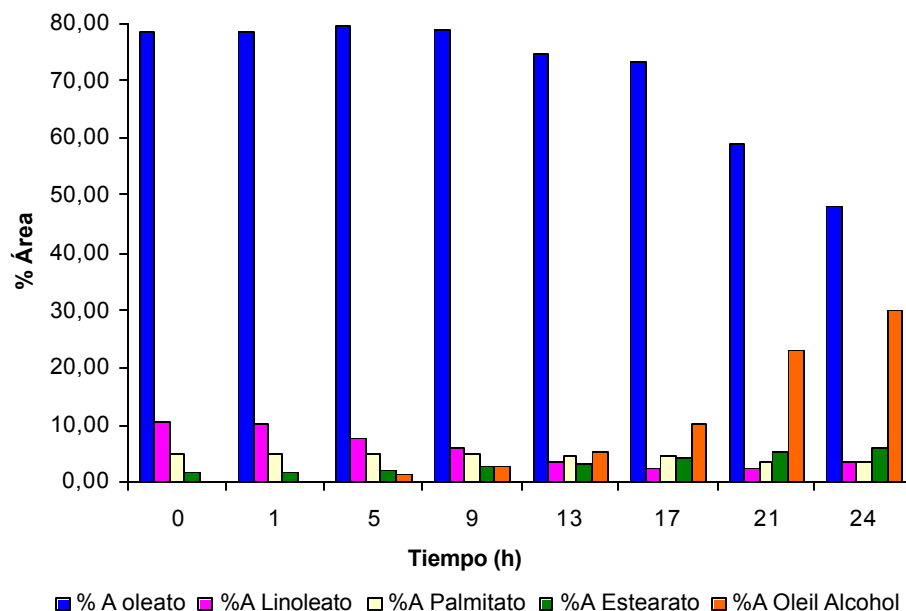
La disminución en la composición del metil estearato es debida a la posible formación del éster pesado entre el metil estearato y el estearil alcohol, sin embargo esta vuelve a aumentar debido a la hidrogenación del enlace C=C del oleato de metilo. La selectividad hacia el oleil alcohol es baja posiblemente por la formación de oleil oleato en el inicio de la reacción

La formación del oleil alcohol es debida al aumento de sitios activos de estaño posiblemente del tipo óxidos de estaño que aumentan la activación

del grupo carboxilo respecto al enlace olefínico, para dar origen al oleil alcohol.⁶⁴

En la figura 8 se indica la variación en la composición de la mezcla de metil esterres durante la reacción de hidrogenación en presencia del catalizador Pt-Sn/TiO₂ (Sn/Pt =5).

Figura 8. Variación de la composición de la mezcla de metil ésteres durante la hidrogenación con Pt-Sn/TiO₂ (Sn/Pt =5) al inicio y al cabo de 24 horas.



La figura 8 muestra que el oleil alcohol aparece alrededor de las 5 horas de reacción, es notable el aumento en su porcentaje de área. También se puede observar la disminución del porcentaje de área del oleato de metilo, y del contenido de metil estearato. Se obtuvo un porcentaje de área para el oleil alcohol de 29.86%.

El aumento en el área del oleil alcohol y la disminución del área del metil estearato es debido a que el contenido de estaño en dicho catalizador es

⁶⁴ POUILLOUX, Y; AUTIN, F and BARRAULT, J. Catal. No 176 (1998); p 222.

más alto que en los otros catalizadores lo cual aumenta el número de sitios activos de estaño sobre los sitios activos de platino.

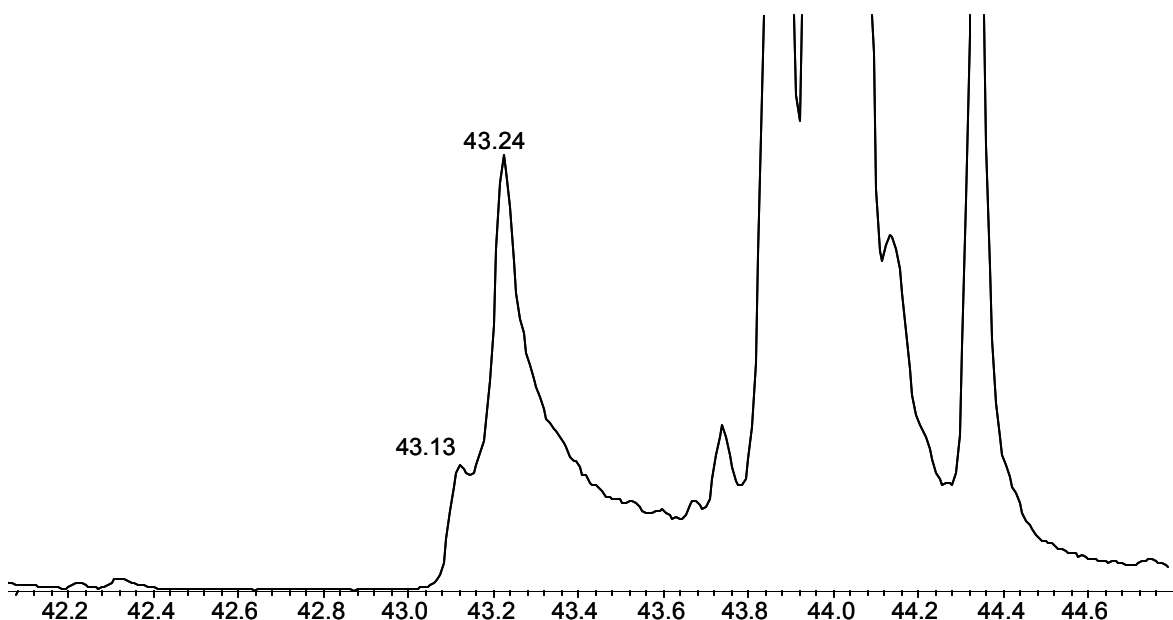
La identificación del oleíl alcohol se verificó por comparación de los espectros de masas, de una muestra del producto final de esta reacción con el espectro de masas obtenido a partir de un patrón de oleíl alcohol (*Aldrich* al 85%).

En la tabla 5 se presenta la composición de la mezcla de metil ésteres al cabo de 24 horas de reacción y el espectro de GC acoplado a masas obtenido para el oleíl alcohol se muestra en la figura 9. El espectro de masas del patrón de oleíl alcohol se presenta en el Anexo E.

Tabla 5 Composición de la mezcla de metil ésteres al final de la reacción de hidrogenación en presencia del catalizador Pt-Sn/TiO₂ (Sn/Pt=4)

Nombre componente	% de Abundancia
Oleato	63.341
Linoleato	1.756
Palmitato	3.902
Estearato	7.606
Palmitoleato	1.974
Araquidato	2.113
Behenato	0.264
Otros ésteres metílicos	0.702
Oleíl alcohol	11.962
Productos N.I	6.374

Figura 9 Espectro de masas de oleíl alcohol obtenido en la reacción de hidrogenación en presencia del catalizador Pt-Sn/TiO₂ (Sn/Pt=4)



Los porcentajes de conversión, selectividad, rendimiento y la actividad, con los catalizadores Pt-Sn/TiO₂ (Sn/Pt=2; 4, 5) se presentan de manera comparativa en la Tabla 6.

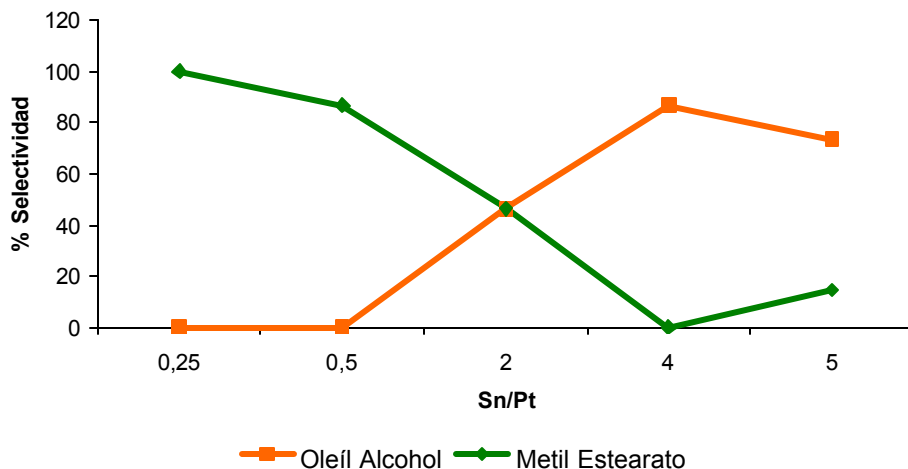
Tabla 6. Comportamiento catalítico de los catalizadores Pt-Sn/TiO₂ (Sn/Pt=.2, 4, 5) en la reacción de hidrogenación del oleato de metilo al cabo de 24 horas de reacción.

	Sn/Pt=2	Sn/Pt=4	Sn/Pt=5
% Conversión del oleato de metilo	81	11.10	38.53
% Selectividad hacia el oleíl alcohol	46.32	86.78	73.43
% Selectividad hacia el metil estearato	46.26	0	14.58
% Rendimiento del oleíl alcohol	28.08	28.15	38.02
Actividad específica respecto al oleíl alcohol	10.42	2.65	7.75

En la Tabla 6, podemos observar que la reacción con mayor porcentaje de conversión del oleato de metilo y menor porcentaje de selectividad hacia el oleíl alcohol se obtiene con el catalizador Pt-Sn/TiO₂ (Sn/Pt=2), debido a que prima la hidrogenación del enlace C=C sobre la hidrogenación del C=O y por consiguiente es el catalizador con mayor selectividad hacia el metil estearato.

Por otra parte con el catalizador Pt-Sn/TiO₂ (Sn/Pt=4) se obtuvo el valor más alto de selectividad hacia el oleíl alcohol, lo cual indica que cuando se incrementa el contenido de estaño, se favorece la activación del grupo C=O. La variación en la selectividad de los catalizadores Pt-Sn/TiO₂ hacia el oleíl alcohol y el metil estearato se indica en la figura 10.

Figura 10. Selectividad de los catalizadores Pt-Sn/TiO₂ hacia el oleíl alcohol y el metil estearato en la reacción de hidrogenación del oleato de metilo vs relación Sn/Pt.



La formación del oleíl alcohol se confirmó por espectroscopia IR del producto de reacción. El espectro IR de la mezcla de esteres metílicos al inicio de la reacción de hidrogenación se presenta en la figura 11 y las asignaciones más importantes se presentan en la tabla 7.

Figura 11. Espectro IR de la mezcla de ésteres metílicos al inicio de la reacción de hidrogenación del oleato de metilo al 78%

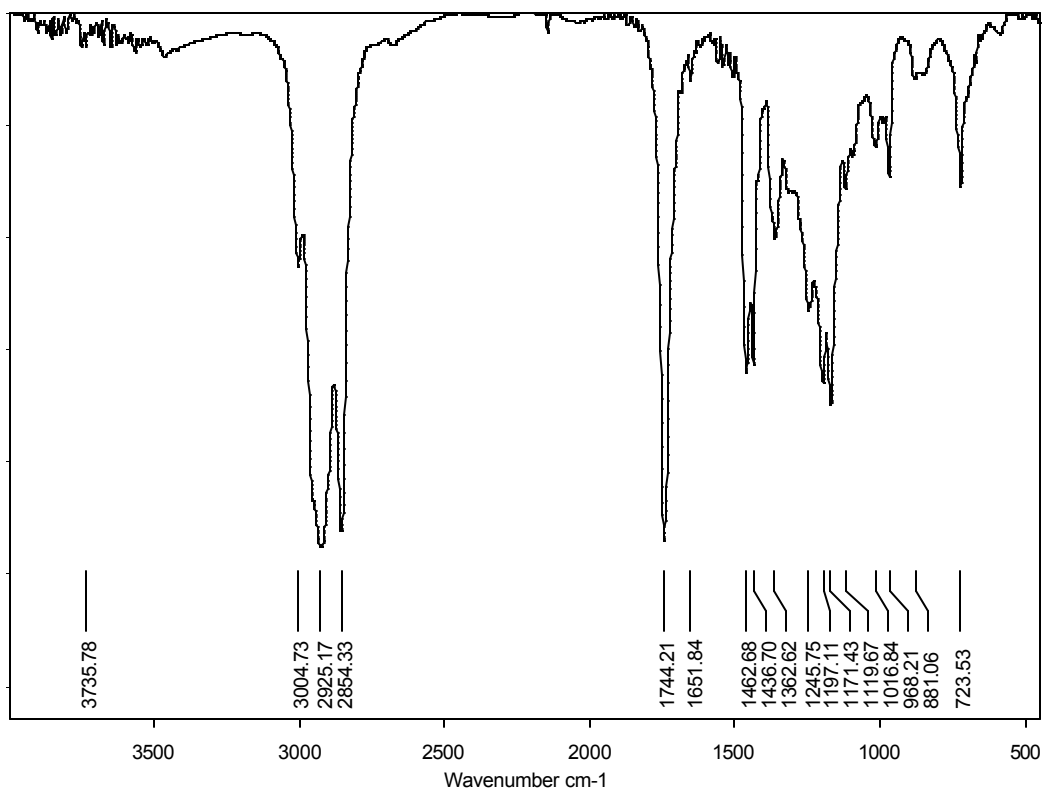
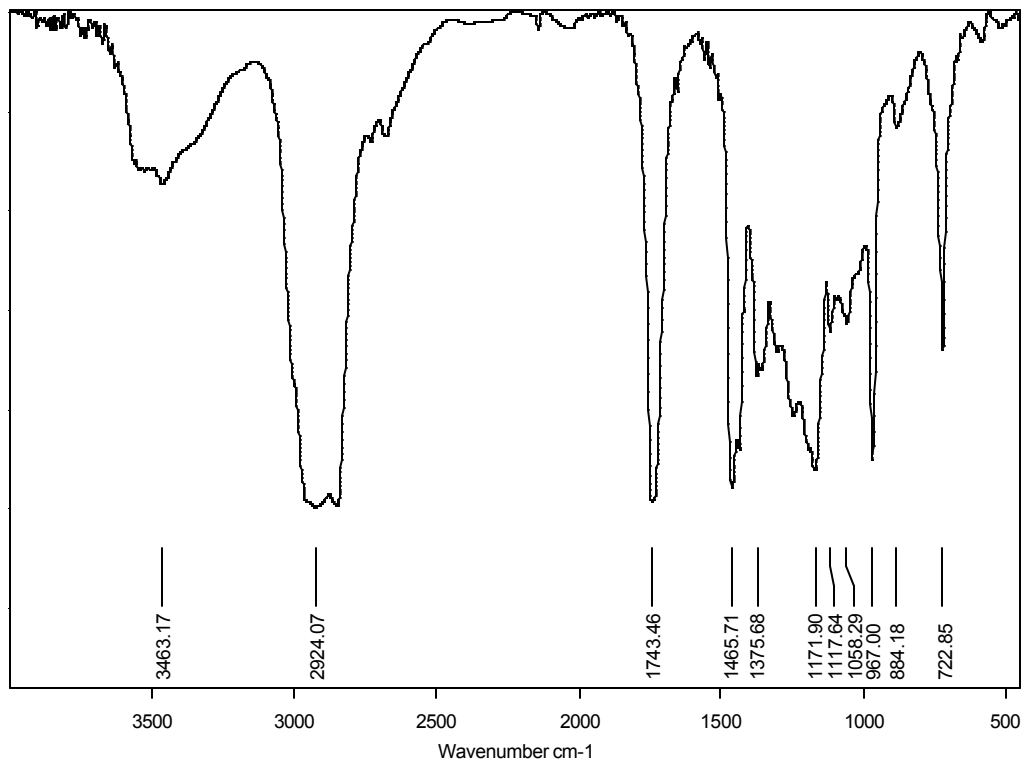


Tabla 7 Principales asignaciones del espectro IR de la mezcla de ésteres y el producto final

Frecuencia cm^{-1}	Asignación
2854.27	Alargamiento asimétrico de los enlaces C-H
2962.34	Alargamiento simétrico de los enlaces C-H
1744.36	Vibración normal del grupo C=O del grupo funcional éster
1171.49, 1197.08, 1245.61	Alargamiento del enlace C-O de los ésteres de ácidos grasos de cadena larga
1436.7-1463.39	Vibración del enlace C-H de el enlace olefínico.
3464.40	Alargamiento del enlace O-H del alcohol

La figura 12 corresponde al producto de la reacción de hidrogenación con el catalizador Pt-Sn/TiO₂ (Sn/Pt=5) después de 24 horas de reacción.

Figura 12 Espectro IR del producto de la reacción de hidrogenación de la mezcla de metil ésteres en presencia de los catalizadores Pt-Sn/TiO₂ Relación Sn/Pt =5



La intensidad de las bandas en la región comprendida entre 1436.7cm⁻¹ y 1463.39cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones del enlace C-H de las olefinas se conserva al cabo de las 24 horas de reacción, lo cual nos indica que no se presentó hidrogenación del doble enlace; se puede observar también la aparición de la banda en la región de 3464.40cm⁻¹ correspondiente al OH del alcohol. La presencia de tales bandas nos permite asegurar que hay formación de alcoholes insaturados.

4. CONCLUSIONES

- ◆ Los catalizadores Pt-Sn/TiO₂ con relación molar Sn/Pt (2, 4 y 5) son selectivos hacia el oleíl alcohol, alcanzando el mayor porcentaje de selectividad con el catalizador Pt-Sn/TiO₂ (Sn/Pt=4).
- ◆ Cuando el contenido de estaño es inferior al contenido de platino en los catalizadores Pt-Sn/TiO₂ con relación molar Sn/Pt ($\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{2}$), la mayor selectividad fue hacia el metil estearato, debido a que hay mayor numero de sitios activos de platino que activan principalmente el enlace C=C del oleato de metilo
- ◆ Cuando la relación molar Sn/Pt=4 en el catalizador Pt-Sn/TiO₂, puede existir la formación del estearíl estearato, al inicio de la reacción de hidrogenación de oleato de metilo ya que hay un consumo significativo de metil estearato.
- ◆ La reacción de transesterificación entre el oleato de metilo y el oleíl alcohol durante la hidrogenación del oleato de metilo en presencia de los catalizadores Pt-Sn/TiO₂ con relación molar Sn/Pt (2, 4 y 5) disminuye la selectividad hacia el oleíl alcohol, durante las primeras horas de reacción, este hecho se manifiesta por los bajos porcentajes de área obtenidos para el oleíl alcohol.

5. RECOMENDACIONES

- ◆ Se recomienda la utilización de un reactor en continuo y disminuir el tiempo de reacción para que no ocurran reacciones colaterales como la de transesterificación de los alcoholes con los ésteres.
- ◆ Para la identificación y cuantificación de todos los alcoholes insaturados y productos de reacción se recomienda contar con los respectivos patrones, así como también realizar el análisis de cromatografía de permeación en gel para la identificación de ésteres pesados.
- ◆ Para la caracterización de la superficie del catalizador e identificación de los sitios activos se recomienda realizar análisis de TPR y XPS
- ◆ Se recomienda realizar la reacción con oleato de metilo de mayor grado de pureza para disminuir la complejidad en la identificación de los productos de reacción.

BIBLIOGRAFIA

AUGUSTINE, Robert. Selective heterogeneously catalyzed hydrogenations. En: Catalysis today. No 37 (1997); p 419-440

CAREY, F and SUNDBERG, R. Advanced Organic Chemistry. Part B : Reactions and synthesis. 3 ed. New York : Plenum Press, 1993. 232-239

CHEAN, K,Y.et al. Journal American oil chemistry society. No 69 (1992); p410. Citado por: MENDES, M,J et al. En: Applied catalysis A: General. No 217 (2001); p 253-262

CHRISTIE, William. Gas chromatography and lipids. A practical guide. Scotland. The oily press, 1989. p 66-69

DELBECQ, F and SAUTET, P. Influence of Sn additives on the selectivity of hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes with Pt catalysts: a density functional study of molecular adsorption. En: journal of catalysis. No 220 (2003); 115-126.

DESPHANDE, V.M; RAMNARAYAN, K and NARASIMHAN, C.S. Studies on Ruthenium-Tin Boride catalysts : caracterizacion. En : Journal of catalysis. No 121 (1990); p 165-173

DESPHANDE, V.M; RAMNARAYAN, K and NARASIMHAN, C.S. Studies on Ruthenium-Tin Boride catalysts : Hydrogenation of fatty acids esters to fatty alcohols. En : Journal of catalysis. No 121 (1990); p 174-182

DROGUETT, Sergio. Elementos de catálisis heterogénea. Washington: Secretaría general de la organización de estados americanos, 1983. p 86,

FERRETI, O.A et al. Surface organometallic chemistry on metals part IV selective hydrogenation of ethyl acetate to etanol on Rh-Sn/ SiO₂ bimetallic catalysts: a mechanistic study. En: Journal of molecular catalysis. No 67 (1991); p 283-294

GALLEZOT, P and RICHARD ,D. Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes. En: Catal. Rev.-sci. Eng. No 40 (1998); p 81-126

GREY, R. et al. J. Chem. Soc. Chem. Commun (1980); 783.

GUTIÉRREZ-ORTIZ et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2457-2463

HARA, Yoshinori and ENDOU, Kovetsu. The drastic effect of platinum on carbon-supported ruthenium-tin catalysts used for hydrogenation reactions of carboxylic acids. En: Applied catalysis A: general. No 239 (2003); p 181-195

MARINELLI, T.B.L.W; NABUURS, S and PONEC,V. Activity and selectivity in the reactions of substituted α, β - unsaturated aldehydes. En Journal of catalysis. No 151 (1995); p 431-438

MARINELLI, T. VLEEMING, J and PONEC,V. Heterogeneous catalysis and fine chemicals III. Estudios in surface science and catalysis. Vol 78. Ámsterdam : Elsevier, 1993, p 195

MARINELLI, T.B.L.W; and PONEC,V. A study on the selectivity in acrolein hydrogenation on platinum catalyst: A model for hydrogenation of α, β -unsaturated aldehydes. En Journal of catalysis No 156 (1995); p 51-59

MARINELLI, T.B.L.W; VLEEMING, J.H and PONEC, V. In "Proceeding 10 th international congress on catalysis, Budapest 1992" Vol 2,p 1211. Citado por: MARINELLI, T.B.L.W; NABUURS, S and PONEC,V. En Journal of catalysis. No 151 (1995); p 431-438

MENDES, M,J et al. Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts. En: Applied catalysis A: General. No 217 (2001); p 253-262

DE OLIVEIRA, K. POUILLOUX, Y and BARRAULT, J. selective hidrogenation of methyl oleate into unsaturated alcohols in the presence of cobalt-tin supported over zinc oxide catalysts. En: Journal of Catalysis. No 204 (2001); p 230-237

PICCIRILLI, A et al. Bull. Soc. Chim. Fr. No 132 (1995); p 1109. Citado por: MENDES, M,J et al. En: Applied catalysis A: General. No 217 (2001); p 253-262

PONEC, V. On the role of promoter in hidrogenation on metals; α , β -unsaturated aldehydes and ketones. En: Applied catalysis A: general. No 149 (1997); p 27-48

PONEC, V and BOND, G.C. Catalysis by metals and alloys. Studies in surface science and catalysis. Vol 95. Amsterdam. Elsevier : 1995; p 320

POUILLOUX, Y; AUTIN, F and BARRAULT, J. Hidrogenation of fatty esters over ruthenium-tin catalysts characterization and identification of active centers. En: Journal of catalysis. No 176 (1998); p 215-224

POUILLOUX, Y; PICCIRILLI, A and BARRAULT, J. Selective hydrogenation into oleyl alcohol of methyl oleate in the presence of Ru-Sn/Al₂O₃ catalysts. En: Journal of molecular catalysis A: Chemical. No 108 (1996); p 161-166

POUILLOUX, Y; AUTIN, F and BARRAULT, J. Selective hydrogenation of methyl oleate into unsaturated alcohols. Relationships between catalytic properties and composition of cobalt-tin catalysts. En: Catalysis Today. No 63 (200); p 87-100

RAYNER-CANHAM, Geoff. Quimica inorganica descriptiva. 2 ed. Mexico : Pearson Educación, 2000 p 443-448

SAUER, J and ADKINS, H. The selective hydrogenation of unsaturated esters to unsaturated alcohols. J. Am. Chem. Soc. No 59 (1937) p 1-3

STANDARD METHODS: Analytical methods for atomic adsorption spectrophotometry. Perkin Elmer. 1975

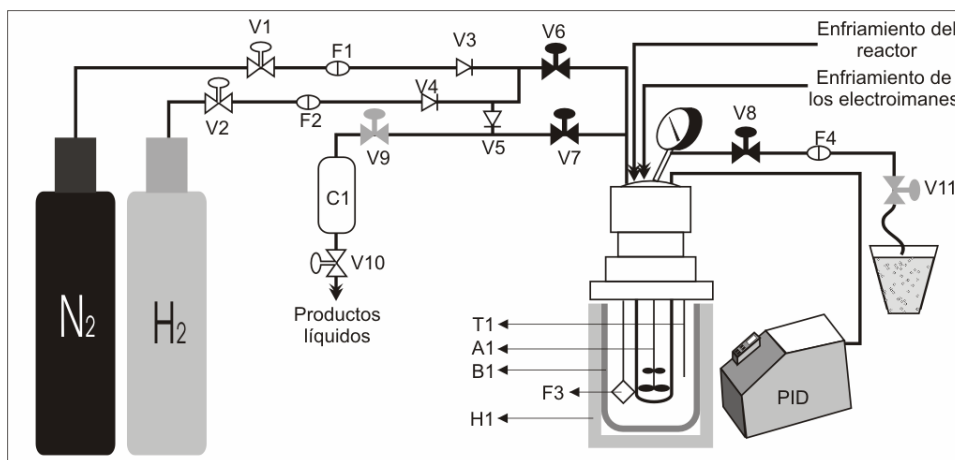
SUNGBOM, C and TANAKA, K. Bull Soc. Japan. No 65 (1962); p 2275. Citado por: PONEC, V. On the role of promoter in hydrogenation on metals; α, β - unsaturated aldehydes and ketones. En: Applied catalysis A: general. No 149_ (1997); p 27-48

THOMAS, J.M, Introduction to principles of heterogeneous catalysis. Academic Press. London. 1974. 8

VAZQUEZ-ZAVALA, A et al. Characterization of structures and catalytic activity of Pt-Sn catalysts supported in Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂. En: Applied surface science. No 136 (1998); p 62-72

ANEXO A

ESQUEMA DEL REACTOR PARR 4561 UTILIZADO EN LA HIDROGENACIÓN DEL OLEATO DEMETILO



El reactor esta constituido por dos sistemas de líneas, distribuidas así:

Sistema de alimentación: Permite la entrada de gases reactivos. Consta de dos líneas que van conectadas en un extremo a los cilindros de gases (Hidrogeno y Nitrógeno) cada una de ellas esta constituida por una válvula on-off (V₁ y V₂), un filtro (F₁, F₂) y una válvula en cheque (V₃, V₄); en el otro extremo se une una te al reactor (V₆). Además tiene un sistema de purga que va en la línea de salida de productos con su respectiva válvula de cheque (V₅)

Sistema de salida de los productos: se divide en dos partes; toma de productos líquidos y evacuación de productos gaseosos.

La línea de salida de productos líquidos esta constituida por una válvula de aguja (V₉) que va después de la válvula de salida del reactor (V₇), un enfriador (C1) y una válvula on-off (V₁₀)

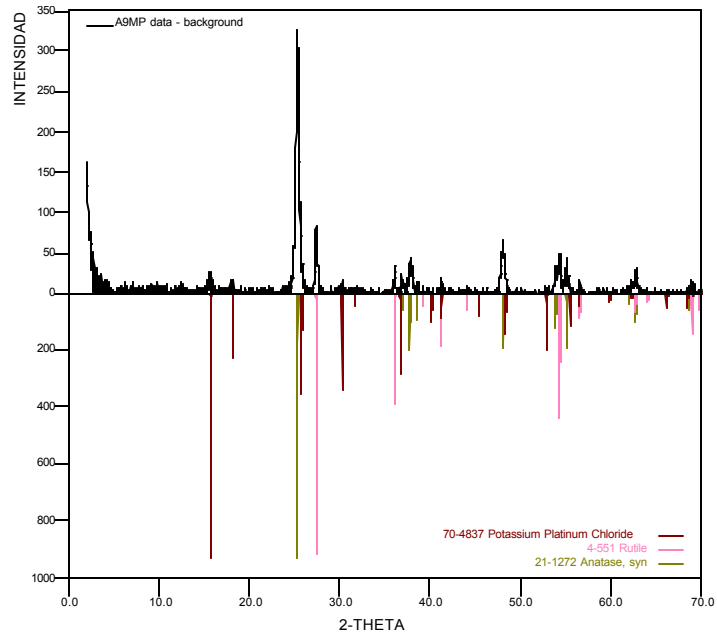
La línea de evacuación de productos gaseosos esta constituida por una válvula de aguja (V11) además de la del reactor (V8) que sirve para regular el flujo y presión, un filtro (F4) para retener impurezas y un frasco lavador de gases

El reactor cuenta además con un horno (H₁) conectado a un controlador de temperatura, dentro del cual se introduce un recipiente en acero inoxidable de 500 mL. la agitación de la mezcla de reacción es realizada por un agitador mecánico (A₁) y la temperatura es registrada por una termocupla tipo J.

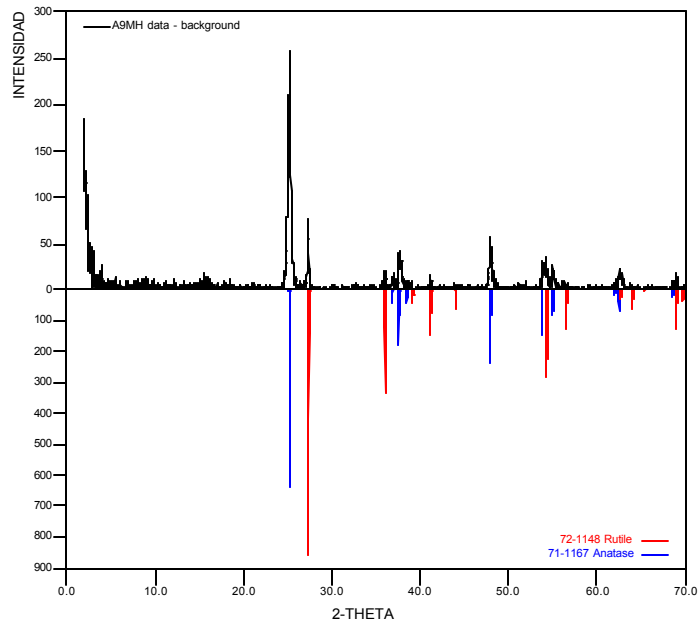
El paso de los productos líquidos despojados de material sólido es regulado por un filtro con temperatura máxima de operación de 482° C y presión máxima de 6000 psi

ANEXO B

PERFIL DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL CATALIZADOR Pt-Sn/TiO₂ CON RELACIÓN MOLAR Sn/Pt = 2

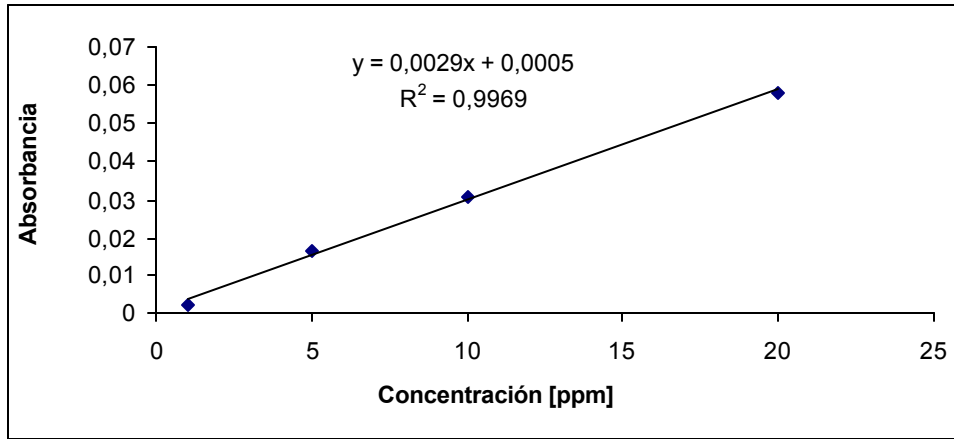


PERFIL DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL CATALIZADOR Pt-Sn/TiO₂ CON RELACIÓN MOLAR Sn/Pt = 5

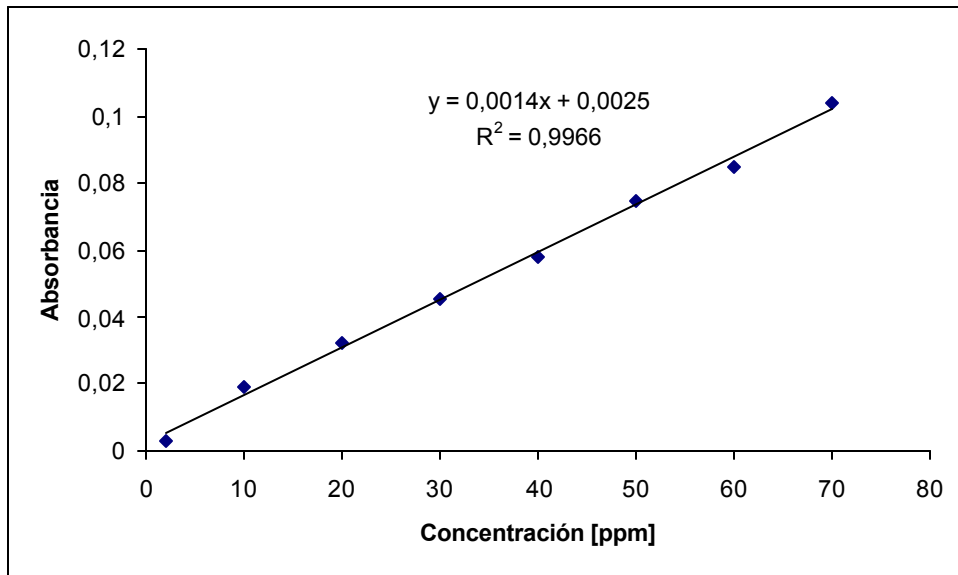


ANEXO C

CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LOS PATRONES DE PLATINO

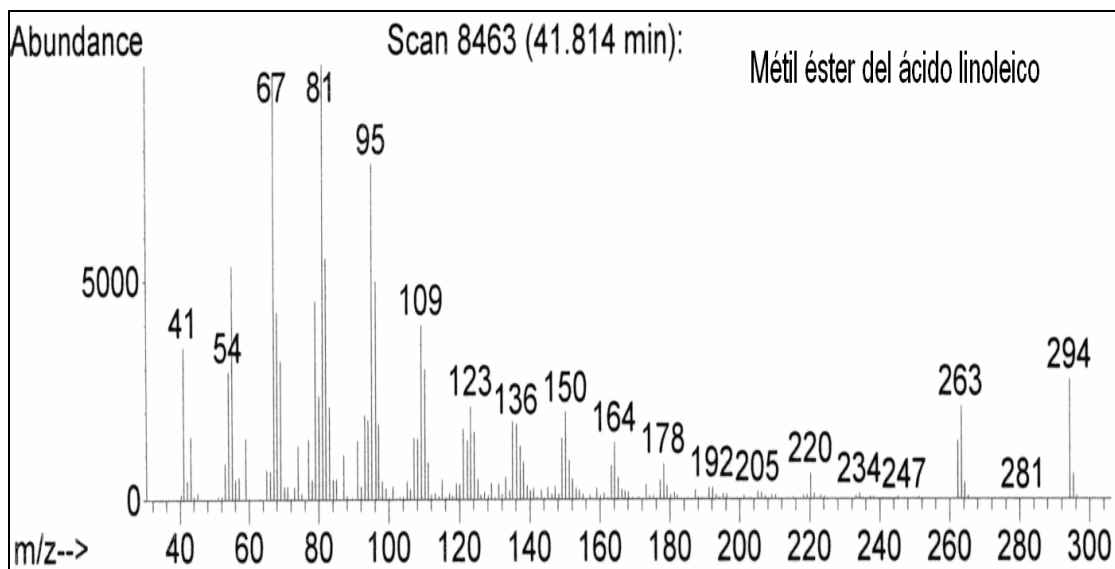
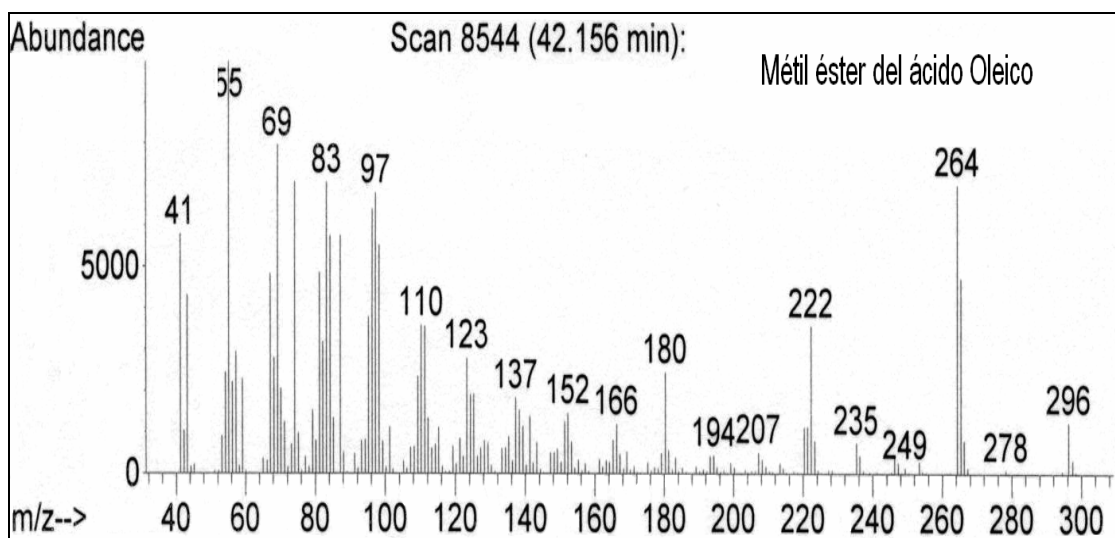


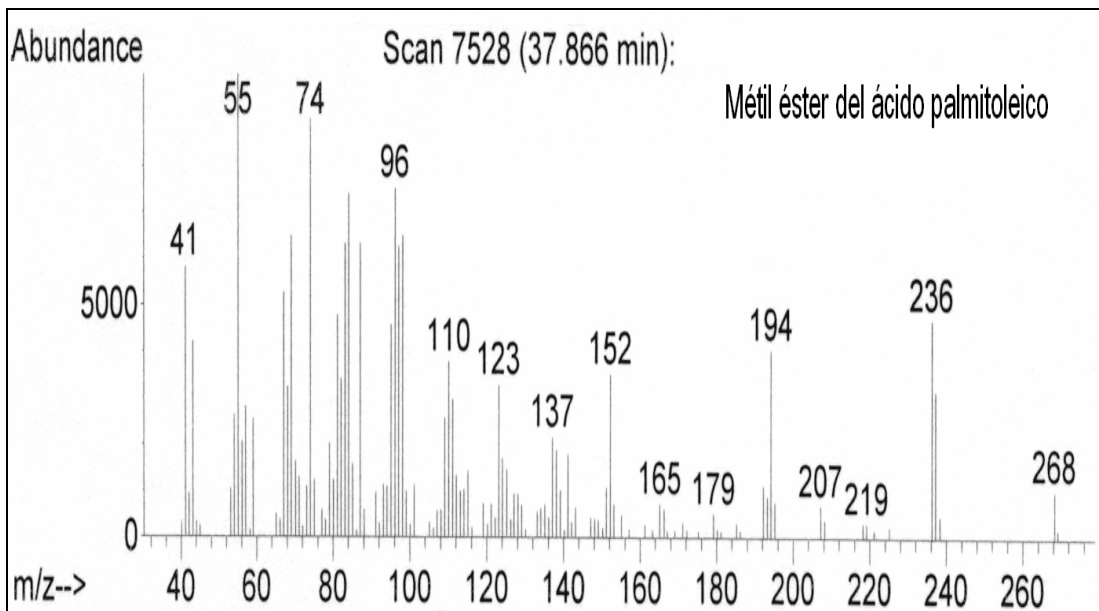
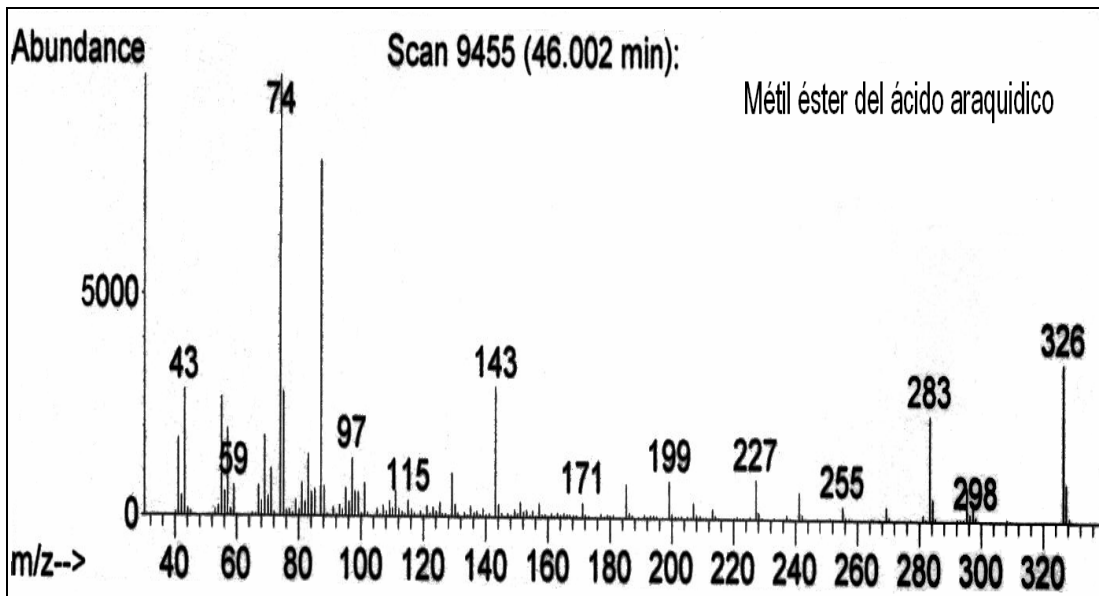
CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LOS PATRONES DE ESTAÑO

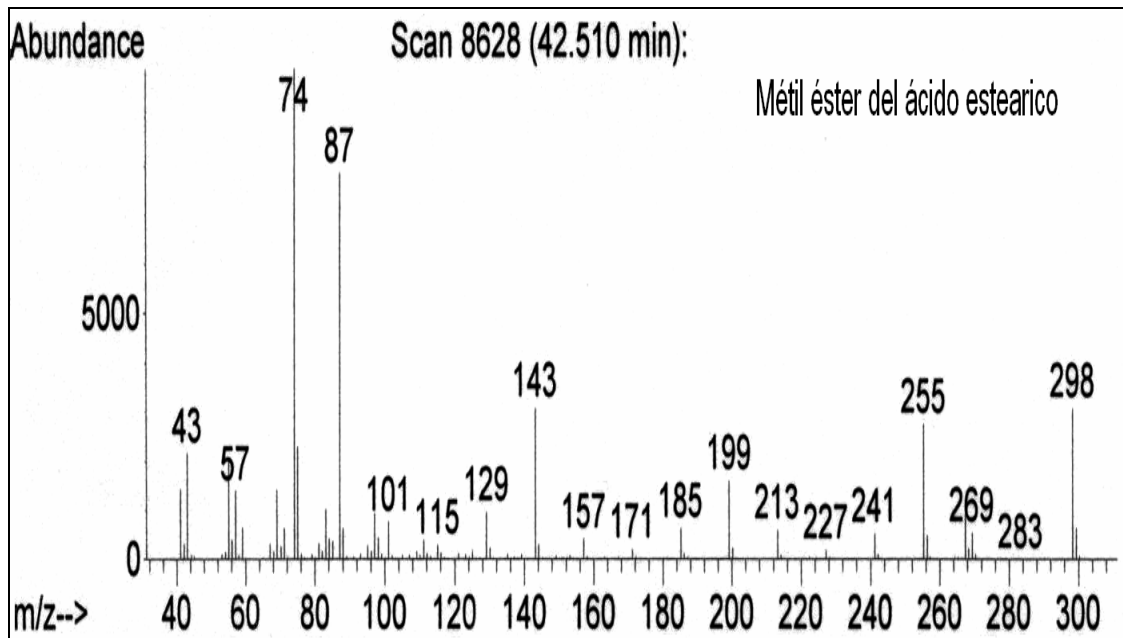
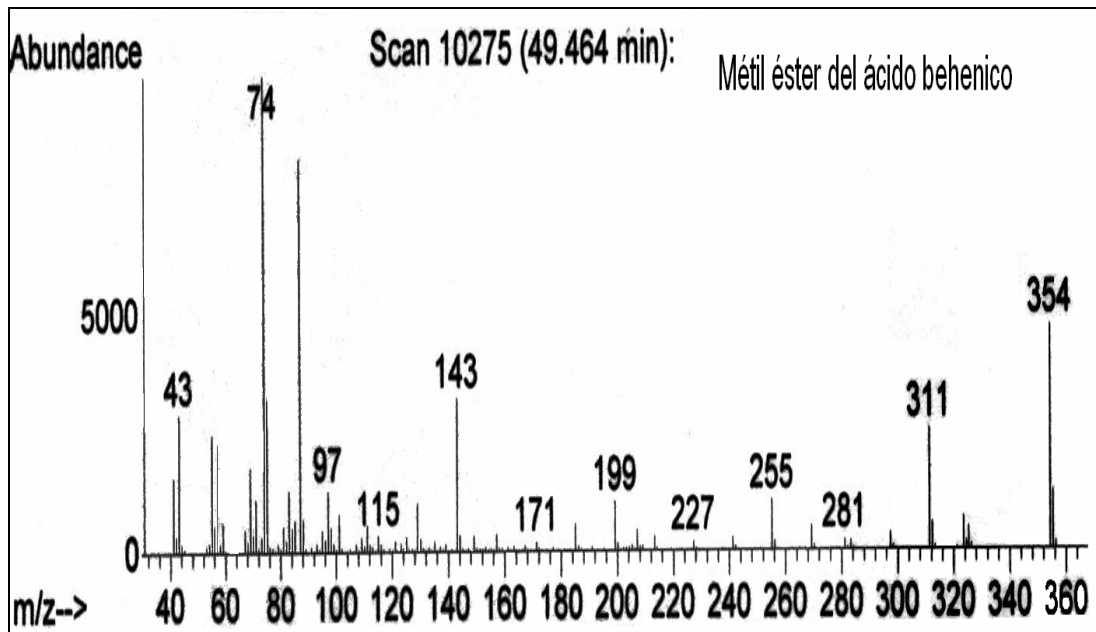


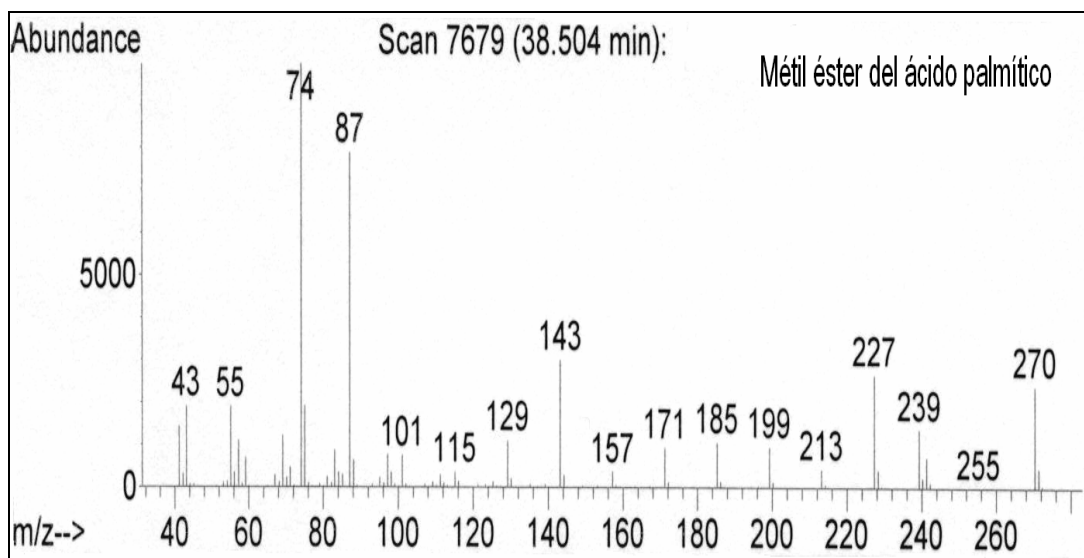
ANEXO D

ESPECTROS DE MASAS DE LOS ESTERES METILICOS PRODUCTO DE LA ESTERIFICACION DEL ACIDO OLEICO









ANEXO E

ESPECTRO DE MASAS OBTENIDO PARA EL PATRON DEL OLEÍL ALCOHOL
(ALDRICH) AL 85 %

