

**DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL CATALIZADOR Ru-Sn/ $\gamma$ -  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EN LA HIDROGENACIÓN DE ÉSTERES PROVENIENTES DEL  
ACEITE DE PALMA PARA LA OBTENCIÓN DE ALCOHOLES  
INSATURADOS**

**CRISTINA ÁLVAREZ ROSALES  
LAURA ISABEL PEÑA PEÑA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS  
BUCARAMANGA, 2005**

**DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL CATALIZADOR Ru-Sn/ $\gamma$ -  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EN LA HIDROGENACIÓN DE ÉSTERES PROVENIENTES DEL  
ACEITE DE PALMA PARA LA OBTENCIÓN DE ALCOHOLES  
INSATURADOS**

**CRISTINA ÁLVAREZ ROSALES  
LAURA ISABEL PEÑA PEÑA**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero (a) Químico (a)

Director: Prof. ARISTÓBULO CENTENO  
Ingeniero Químico M. Sc. PhD.

Codirectora: Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO  
Ingeniera Química M. Sc. PhD.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS  
BUCARAMANGA, 2005**

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	13
1. MARCO TEÓRICO	16
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
2.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	29
2.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO	31
2.3. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DEL EXPERIMENTO	32
2.4. EVALUACIÓN CATALÍTICA	32
2.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN	34
2.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES EVALUADOS	35
2.7. EXPRESIÓN DE RESULTADOS	35
3. RESULTADOS	37
3.1. CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO	37
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS	37
3.3. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO	38
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	45
5. CONCLUSIONES	51
BIBLIOGRAFÍA	52

## LISTA DE FIGURAS Y ESQUEMAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Reacción de transesterificación en fase homogénea de los triglicéridos presentes en el aceite de palma.	18
<b>Figura 2.</b> Variación de la concentración de la mezcla de ésteres metílicos sometidos a hidrogenación y de los productos de reacción identificados en presencia del catalizador 5Ru-3.5Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	39
<b>Figura 3.</b> Variación de la concentración de la mezcla de ésteres metílicos sometidos a hidrogenación y de los productos de reacción identificados en presencia del catalizador 5Ru-1.5Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	40
<b>Figura 4.</b> Variación de la concentración de la mezcla de ésteres metílicos sometidos a hidrogenación y de los productos de reacción identificados en presencia del catalizador 4Ru-2Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	40
<b>Figura 5.</b> Variación de la concentración de la mezcla de ésteres metílicos sometidos a hidrogenación y de los productos de reacción identificados en presencia del catalizador 2Ru-2Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	41
<b>Figura 6.</b> Variación de la concentración de la mezcla de ésteres metílicos sometidos a hidrogenación y de los productos de reacción identificados en presencia del catalizador 1Ru-2Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	42
<b>Figura 7.</b> Porcentaje de conversión de linoleato de metilo para los sistemas catalíticos Ru-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> evaluados en la hidrogenación de ésteres metílicos.	43

<b>Esquema 1.</b> Mecanismo de hidrogenación del oleato de metilo hacia alcohol oleico en presencia de catalizadores metal noble – estaño.	24
<b>Esquema 2.</b> Esquema de reacción de hidrogenación del metil oleato.	26
<b>Esquema 3.</b> Diagrama de bloques de la metodología de trabajo.	28
<b>Esquema 4.</b> Esquema de reacción de hidrogenación del metil linoleato.	46

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Composición del aceite de mesocarpio.	17
<b>Tabla 2.</b> Nomenclatura y composición porcentual nominal de los óxidos metálicos presentes en los catalizadores preparados.	29
<b>Tabla 3.</b> Análisis textural de la alúmina calcinada.	30
<b>Tabla 4.</b> Condiciones de operación del equipo utilizadas en los ensayos preliminares.	32
<b>Tabla 5.</b> Condiciones de operación del sistema de evaluación catalítica para la serie de catalizadores bimetálicos Ru-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la hidrogenación de ésteres metílicos.	34
<b>Tabla 6.</b> Porcentaje de óxidos de metales en los sistemas catalíticos evaluados medido por absorción atómica.	37
<b>Tabla 7.</b> Influencia del porcentaje másico de los metales en la actividad y selectividad del sistema catalítico Ru-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a las 16 horas en la hidrogenación de ésteres metílicos.	44
<b>Tabla 8.</b> Porcentaje de pérdida de masa de productos de reacción en la evaluación de los sistemas catalíticos Ru-Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	44

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>ANEXO A.</b> Descripción del equipo de evaluación catalítica.	56
<b>ANEXO B.</b> Resultados de espectrofotometría de masas.	60
<b>ANEXO C.</b> Resultados de cromatografía de gases.	66

**TÍTULO. DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL CATALIZADOR Ru-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EN LA HIDROGENACIÓN DE ÉSTERES PROVENIENTES DEL ACEITE DE PALMA PARA LA OBTENCIÓN DE ALCOHOLES INSATURADOS.\***

**CRISTINA ALVAREZ ROSALES y LAURA ISABEL PEÑA PEÑA. \*\***

**Palabras claves:** ésteres metílicos, alcoholes insaturados, hidrogenación selectiva, catalizadores rutenio-estaño-alúmina.

**RESUMEN**

El desempeño de los catalizadores bimetálicos rutenio-estaño soportados en alúmina en la hidrogenación selectiva de los ésteres metílicos provenientes del aceite de palma para la obtención de alcoholes grasos insaturados se llevó a cabo, en un reactor batch de acero inoxidable a 6.2 MPa y 250°C. Los catalizadores rutenio-estaño soportados en alúmina fueron preparados por el método de impregnación seca convencional.

Este trabajo presenta el estudio del efecto de la variación del porcentaje másico de los metales y las condiciones de activación y reacción, en la actividad y selectividad del catalizador. Cuando el porcentaje de rutenio es el más alto, se obtienen los máximos porcentajes de conversión de oleato y linoleato de metilo (60.38% y 73.18%) respectivamente; de la misma forma, al aumentar el porcentaje de estaño, la actividad del catalizador disminuye considerablemente. De acuerdo a los resultados obtenidos, las especies de estaño en la superficie del sólido cambiaron la velocidad de formación directa del alcohol oleico y la velocidad de hidrogenación del linoleato de metilo; mostrando que la hidrogenación del enlace C=C primó sobre la reducción del enlace C=O, lo que indica que el catalizador evaluado no fue selectivo hacia la formación de alcoholes insaturados a los niveles de estaño manejados.

Cuando se incrementó el contenido de estaño, la transesterificación entre el oleato de metilo y el alcohol oleico y entre el estearato de metilo y el alcohol esteárico pudo haber ocurrido, disminuyendo la velocidad de formación directa de los alcoholes de interés. El hecho de que no se reporte la identificación de los respectivos ésteres pesados, puede deberse a su adsorción en la superficie del catalizador o, a la limitada sensibilidad del equipo utilizado para la caracterización de los productos de reacción.

\*Trabajo de Grado.

\*\*Facultad de Ingenierías Físico-químicas, Escuela de Ingeniería Química, Aristóbulo Centeno.

**TITLE. DETERMINATION OF THE PERFORMANCE OF Ru-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYST ON THE HYDROGENATION OF METHYL ESTERS COMING FROM PALM OIL INTO UNSATURATED ALCOHOLS.\***

**CRISTINA ALVAREZ ROSALES and LAURA ISABEL PEÑA PEÑA. \*\***

**Key words:** methyl esters, unsaturated alcohols, selective hydrogenation, catalysts ruthenium-tin-alumina.

**ABSTRACT**

The performance of bimetallic ruthenium-tin supported alumina catalysts for the selective hydrogenation of methyl esters issued from palm oil to unsaturated alcohols has been investigated in a stainless steel batch reactor at 250°C and 6.2 MPa. Ruthenium-tin supported alumina catalysts prepared by conventional dry impregnation have been used. This paper reports investigations on the effects of atomic ratio of the metals, activation and reaction conditions on the activity and selectivity of the catalyst.

When the percentage of ruthenium is the highest, the maximum methyl oleate and methyl linoleate conversions are obtained (60.38% and 73.18%) respectively; in the same way, when the amount of tin is increased, the activity of the catalyst decreases considerably. According to the obtained results, the tin species located at the solid surface changed the rate of the direct formation of oleyl alcohol and the rate of the hydrogenation of the methyl linoleate; showing that the hydrogenation of the C=C bond was much faster than the reduction of the C=O bond, what indicates that the catalyst was not selective toward formation of unsaturated alcohols.

When the amount of tin was increased, the transesterification reaction between the methyl oleate and the oleyl alcohol and between the methyl stearate and the stearyl alcohol could occur, decreasing the rate of the direct formation of the unsaturated alcohols. The identification of these heavy esters has not reported; it could be due to their adsorption on the surface of the catalyst or it could be possible that these compounds have not been analyzed with the analytical procedures described in this experimental part.

\*Trabajo de Grado.

\*\*Facultad de Ingenierías Físico-químicas, Escuela de Ingeniería Química, Aristóbulo Centeno.

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen a:

- Los calificadores, por sus aportes y apreciaciones.
- Centro de Investigación en Catálisis y todos sus integrantes.
- Dra. Elena Stashenko y William Salgar, Laboratorio de Cromatografía.
- Ing. Olger Mendoza, Grupo de Biohidrometalurgia.
- Qco. Fabián Castellanos, Centro de Desarrollo Productivo de Alimentos.
- Luis Eduardo Carreño y Wilson Eduardo Carreño, Técnicos del Laboratorio de Operaciones Unitarias.

## INTRODUCCIÓN

Colombia es el primer productor de palma de aceite en América Latina y el cuarto en el mundo, llegando a producir más de 540.000 toneladas de aceite de palma y exportando cerca de 100.000 toneladas al año (correspondientes al 25% de la producción total). Este gran potencial que posee nuestro país se está aprovechando muy poco; del 75% que se consume en el país, el 90% se utiliza en la industria alimenticia, jabones y detergentes, en la elaboración de grasas lubricantes y secadores metálicos, destinados a la producción de pintura, barnices y tintas. De continuarse con esta situación se perderá la posibilidad no solo 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 [1].

La idea es buscar un nuevo mercado para el aceite de palma; para ello la industria oleoquímica puede ser una gran alternativa, pues ofrece diversos productos básicos como, ácidos grasos y glicerina obtenidos por hidrólisis, metil ésteres por transesterificación y alcoholes grasos por medio de la hidrogenación de los anteriores. Así pues, la industria oleoquímica le permitirá a Colombia ser más competitivo en el mercado internacional con países como

Malasia, que hace 20 años comenzó a transformar el aceite de palma, y hoy en día no tiene problemas de comercialización [1, 2].

Una de las alternativas que actualmente se encuentra en investigación es la obtención de alcoholes grasos insaturados a partir de ácidos grasos y ésteres metílicos. De acuerdo a estudios realizados por diferentes autores en cuanto a la hidrogenación catalítica para la obtención de dichos compuestos, los resultados obtenidos con catalizadores como Pt/SiO<sub>2</sub> [3], Cu-Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4], Co-Sn/ZnO<sub>2</sub> [5], Cu-Ni/ZnO [6], entre otros, demuestran que tienen un buen desempeño hidrogenante y selectivo hacia los alcoholes grasos insaturados pero a condiciones muy altas de presión y temperatura.

Nace entonces la necesidad de explorar el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos capaces de promover la obtención de alcoholes grasos insaturados a partir de los ésteres metílicos provenientes del aceite de palma, de manera selectiva y que muestren buenos resultados a condiciones moderadas de presión y temperatura.

Para ello, se propone el uso de un catalizador bimetálico formado por un metal noble (Rutenio) y un promotor (Estaño). Este catalizador debe contar con un soporte con suficiente área superficial (Alúmina) para favorecer la dispersión del metal dentro de los ésteres metílicos. Se espera entonces lograr una doble función; la activación del hidrógeno por parte del metal noble y la activación selectiva del grupo carbonilo por parte del promotor. Así pues, se pretende

analizar el efecto de la composición de los metales del catalizador Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre la actividad del mismo, en la hidrogenación de los ésteres metílicos provenientes del aceite de palma y su selectividad hacia la formación de alcoholes grasos insaturados.

## 1. MARCO TEÓRICO

El aceite de palma es un alimento natural que se viene consumiendo desde hace más de 5000 años. El aceite de palma contiene iguales proporciones de ácidos grasos no saturados como el ácido oleico, el ácido linoléico y el linolénico, y saturados como el ácido palmítico y el ácido esteárico. Los aceites mono y poliinsaturados son por naturaleza menos estables que los saturados, pero a menudo se pueden hacer estables a través de la hidrogenación [2].

Aunque el cultivo de la palma es muy importante en algunos países como Malasia, Sumatra, Congo, África Occidental, Nigeria y se constituyen en los principales productores mundiales, la expansión del cultivo en Colombia ha mantenido un crecimiento sostenido. A mediados de la década de 1960 existían 18.000 hectáreas en producción y hoy existen más de de 150.000 hectáreas en 54 municipios del país distribuidos en cuatro zonas productivas: Norte (Magdalena, norte del Cesar, Atlántico, Guajira); Central (Santander, Norte de Santander, sur del Cesar, Bolívar); Oriental (Meta, Cundinamarca, Casanare, Caquetá); Occidental (Nariño) [7].

Colombia es el primer productor de palma de aceite en América Latina y el cuarto en el mundo. Tiene como fortaleza un gremio que cuenta con sólidas

instituciones, ya que desde 1962 fue creada la Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite [2].

Los principales productos de la palma africana de aceite [7] son los que se obtienen por medio de la elaboración de los frutos: el aceite de la pulpa, el aceite de la almendra o palmaste, las fibras de palma, que son el residuo de la extracción del aceite del mesocarpio, y la torta, que es el residuo de la extracción del aceite de la almendra.

El aceite del mesocarpio tiene la composición siguiente:

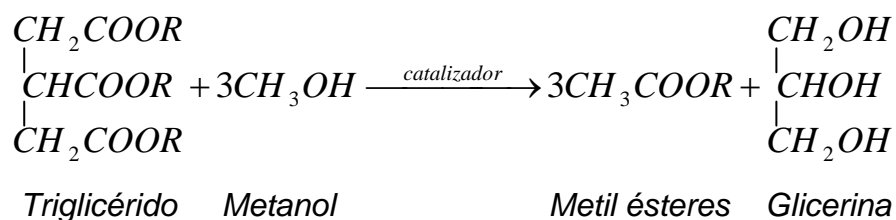
<b>ÁCIDO</b>	<b>COMPOSICIÓN (%)</b>
Mirístico	1.1 - 2.5
Palmítico	34.3 - 41.7
Esteárico	3.5 - 6
Oleico	38.4 - 50
Linoleico	7.5 - 10.9

**Tabla 1.** Composición del aceite de mesocarpio.

La característica principal del aceite de palma es la presencia en su parte insaponificable de un elevado porcentaje de carotenoides ( $\beta$ -caroteno 60-70%,  $\alpha$ -caroteno 30-40%,  $\lambda$ -caroteno indicios). Estos porcentajes son más o menos elevados según la variedad, el clima, la insolación, el método de extracción del aceite, etc. En general, los productos que se obtienen del aceite de palma son

muy nutritivos, ya que por su elevado contenido en caroteno (al cual se debe su color anaranjado), es una fuente extraordinaria de vitamina A [7].

Una transformación primaria a nivel industrial del aceite de palma tiene como productos los oleoquímicos básicos; entre los cuales se encuentran los ácidos grasos y glicerina, los ésteres metílicos y los alcoholes grasos. Los ácidos grasos y glicerina son obtenidos por hidrólisis usando vapor de agua a temperaturas del orden de 260°C y presiones hasta 60 bares. La obtención de los *ésteres metílicos* o Biodiesel es un proceso netamente catalítico. Biodiesel es el nombre que se le da a los combustibles producidos a partir de la transesterificación de aceites y grasas de cualquier tipo, ya sean de origen animal o vegetal. Desde el punto de vista químico, los aceites vegetales son triglicéridos, es decir tres cadenas moleculares largas de ácidos grasos unidas a un alcohol trivalente, el glicerol. Si el glicerol es reemplazado por metanol, se obtienen tres moléculas más cortas del ácido graso metiléster. Por lo tanto en la reacción de transesterificación, una molécula de un triglicérido reacciona con tres moléculas de metanol o etanol para dar tres moléculas de monoésteres y una de glicerina (ver **Figura 1**) [8].



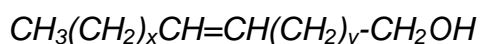
**Figura 1.** Reacción de transesterificación en fase homogénea de los triglicéridos presentes en el aceite de palma.

Generalmente la producción de los ésteres metílicos de ácidos grasos se hace en fase homogénea con metanol utilizando como catalizador ácido sulfúrico, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Estos ésteres metílicos son intermediarios para la producción de varios productos industriales tales como el metil ester alfa sulfonado como surfactante aniónico, ingrediente activo para limpieza y lavado; jabones de cocina, lavandería y blancos; lubricantes e impermeabilizantes y biodiesel [8].

Otro de los oleoquímicos básicos son los alcoholes grasos; la mayoría de los alcoholes grasos comerciales son producidos por la reducción de ácidos grasos, los cuales son obtenidos a partir de triglicéridos presentes en muchas grasas naturales y aceites; éstos también son obtenidos por hidrogenólisis de triglicéridos, ésteres grasos o ácidos grasos; las condiciones de operación son de 200-300 atm de presión y temperaturas cercanas a los 300°C [9].

Otra de las alternativas que actualmente se encuentra en investigación es la obtención de estos alcoholes a partir de la *hidrogenación catalítica* de los ésteres metílicos. El término *hidrogenación catalítica* hace referencia específicamente a la reacción química de una sustancia con hidrógeno molecular, en presencia de un catalizador. En la gran mayoría de reacciones de hidrogenación la función del catalizador es ayudar a que el hidrógeno gaseoso se combine químicamente de manera selectiva con una determinada sustancia y en una determinada posición de la estructura molecular [10].

Los alcoholes grasos [9] son predominantemente alcoholes de cadena lineal, usualmente con un número par de átomos de carbono. Algunos alcoholes grasos tienen un doble enlace (monoinsaturados). Su fórmula general es:



Este doble enlace puede encontrarse en diferentes posiciones: En la posición C6 (cis-6-octadecen-1-ol), en la posición C9 (cis-9-octadecen-1-ol o alcohol oleico) o en la posición C11 (cis-11-octadecen-1-ol). Otros alcoholes grasos tienen más de un doble enlace (poliinsaturados); el alcohol linoléico presenta dos insaturaciones en las posiciones C9-C12 y el alcohol linolénico tres insaturaciones en las posiciones C9-C12 y C15 [9].

Diferentes procesos han sido descritos para la hidrogenación de ácidos o ésteres carboxílicos orgánicos para producir alcoholes alifáticos; dicha hidrogenación es llevada a cabo utilizando catalizadores de cromito de cobre a condiciones severas de presión (20-30 MPa) y temperatura (200-350°C) [11]. Yoshino *et. al.* [12] reportaron que un catalizador a base de renio y osmio con tiofeno como aditivo podría hidrogenar los ácidos hexanoico y decanoico a sus correspondientes alcoholes a presiones de hidrógeno de 2.5-10 MPa y temperaturas de 100-130°C.

Los alcoholes grasos (principalmente saturados) son obtenidos por hidrogenólisis de metil ésteres de ácidos grasos mediante el uso de

catalizadores de cromito de zinc; pero debido a la baja actividad de estos materiales se requiere también de condiciones severas de reacción [5]. El uso de renio como excelente catalizador para la hidrogenación de ácidos grasos de cadena larga a 16.3-26.8 MPa de presión y 137-265°C fue reportado por Broadbent *et. al.* [13]. Otras combinaciones, consistentes en paladio-renio [14] y rodio-estaño [15], también han sido estudiadas en reacciones similares.

Por otro lado, existen muy pocas propuestas para la hidrogenación selectiva de compuestos orgánicos que contienen diferentes grupos funcionales insaturados; recientemente, ha habido un gran interés en la activación del grupo carbonilo preservando el doble enlace C=C de las moléculas ácido/éster con el fin de obtener alcoholes grasos insaturados, específicamente el oleico y el linoleico. Pero se sabe que la hidrogenación del enlace olefínico es mucho más rápida y frecuente que la del enlace carbonilo, debido a la conjugación del enlace C=C con el grupo carbonilo; este último disminuye la densidad electrónica del enlace olefínico y lo hace susceptible de ser atacado por nucleófilos [16].

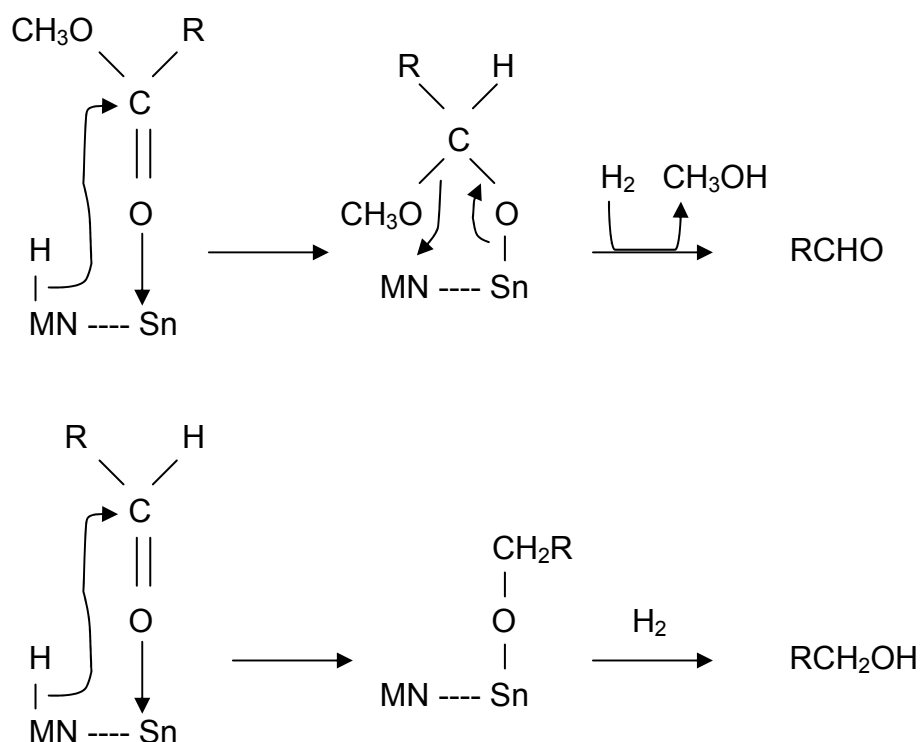
Para obtener entonces los alcoholes grasos, es necesaria la activación del grupo carbonilo sin la reducción del enlace olefínico; esta selectividad normalmente se logra con el uso de catalizadores de doble función. En dichos catalizadores, los centros activos deben ser selectivos hacia la activación del grupo carbonilo; y a su vez, deben tener la capacidad de activar simultáneamente el hidrógeno. Los sólidos más utilizados en la hidrogenación de enlaces olefínicos son los catalizadores másicos como el níquel Raney y los

monometálicos del grupo VIII B (Pt, Pd, Ru, etc.) soportados en óxidos reducibles como TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, carbón activado, entre otros, mientras que la hidrogenación selectiva de compuestos carbonílicos  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados requiere sistemas catalíticos más complejos que los catalizadores monometálicos [17].

Con el fin de mejorar la actividad, selectividad y estabilidad de los sistemas catalíticos anteriormente mencionados en las reacciones de hidrogenación, diferentes autores han estudiado la adición de un metal de transición (Sn, Ge, Fe, etc.) o promotor a la fase activa del catalizador (metal noble del grupo VIII B) [18]. Urresta *et. al.* [6], mostraron el estudio de la reacción de hidrogenación del aceite de palma utilizando un proceso catalítico heterogéneo con sólidos tipo Cu-Ni soportados en ZnO a 40 bar de presión y 200°C de temperatura. Thin-Sue Tang *et. al.* [19] reportaron el desarrollo de un catalizador rutenio-estaño/alúmina, preparado por diferentes métodos como sol-gel, impregnación secuencial y combinaciones de ambos; en la hidrogenación selectiva del ácido oleico a baja presión (5.6 MPa) y a 250°C de temperatura con excelentes rendimientos hacia el 9-octadecen-1-ol. Así mismo, reportaron el uso del catalizador renio-estaño, el cual pudo hidrogenar también el ácido oleico a 5.6 MPa y 250°C con rendimientos apreciables hacia el correspondiente alcohol insaturado, mostrando que la inclusión de estaño en el sistema catalítico modifica la actividad y selectividad del catalizador final. Mendes *et. al.* [18], estudiaron el desempeño de catalizadores a base de rutenio para la hidrogenación selectiva en fase líquida del ácido oleico hacia alcoholes

insaturados; evaluaron la influencia del método de preparación y la naturaleza de los soportes en el comportamiento de dichos catalizadores en términos de su actividad y selectividad hacia la formación de los alcoholes insaturados. De Oliveira *et. al.* [5], hidrogenaron metil oleato (metil-9-octadecenoato) para obtener alcohol oleico (metil-9-octadecen-1-ol) en presencia de catalizadores Co-Sn soportados en ZnO<sub>2</sub>, demostrando que el óxido de zinc es capaz de activar el grupo carbonilo y que la selectividad hacia la formación del alcohol insaturado aumenta significativamente cuando se adiciona estaño al cobalto.

El buen desempeño de estos sistemas catalíticos generalmente se atribuye a la presencia de cationes promotores como el Sn<sup>+n</sup> (ácido de Lewis) en la superficie del metal, los cuales activan el enlace C=O a través de la interacción con el par de electrones libre del oxígeno del grupo carbonilo; esta interacción permite la transferencia de hidrógeno desde el sitio metal noble-H adjunto hacia el carbono del grupo carbonilo [18]. En el **Esquema 1** se presenta el mecanismo de hidrogenación del oleato de metilo hacia alcohol oleico en presencia de catalizadores metal noble-estaño [17], donde el estaño interacciona con el metal noble favoreciendo la adsorción del oxígeno del enlace C=O del metil éster, causando una polarización del enlace carbonilo. El hidrógeno activado sobre el metal noble ataca el átomo de carbón del grupo carbonilo para obtener un acetal de estaño. Este acetal es convertido a un aldehído, el cual es rápidamente hidrogenado hacia el correspondiente alcohol bajo presiones altas de hidrógeno.



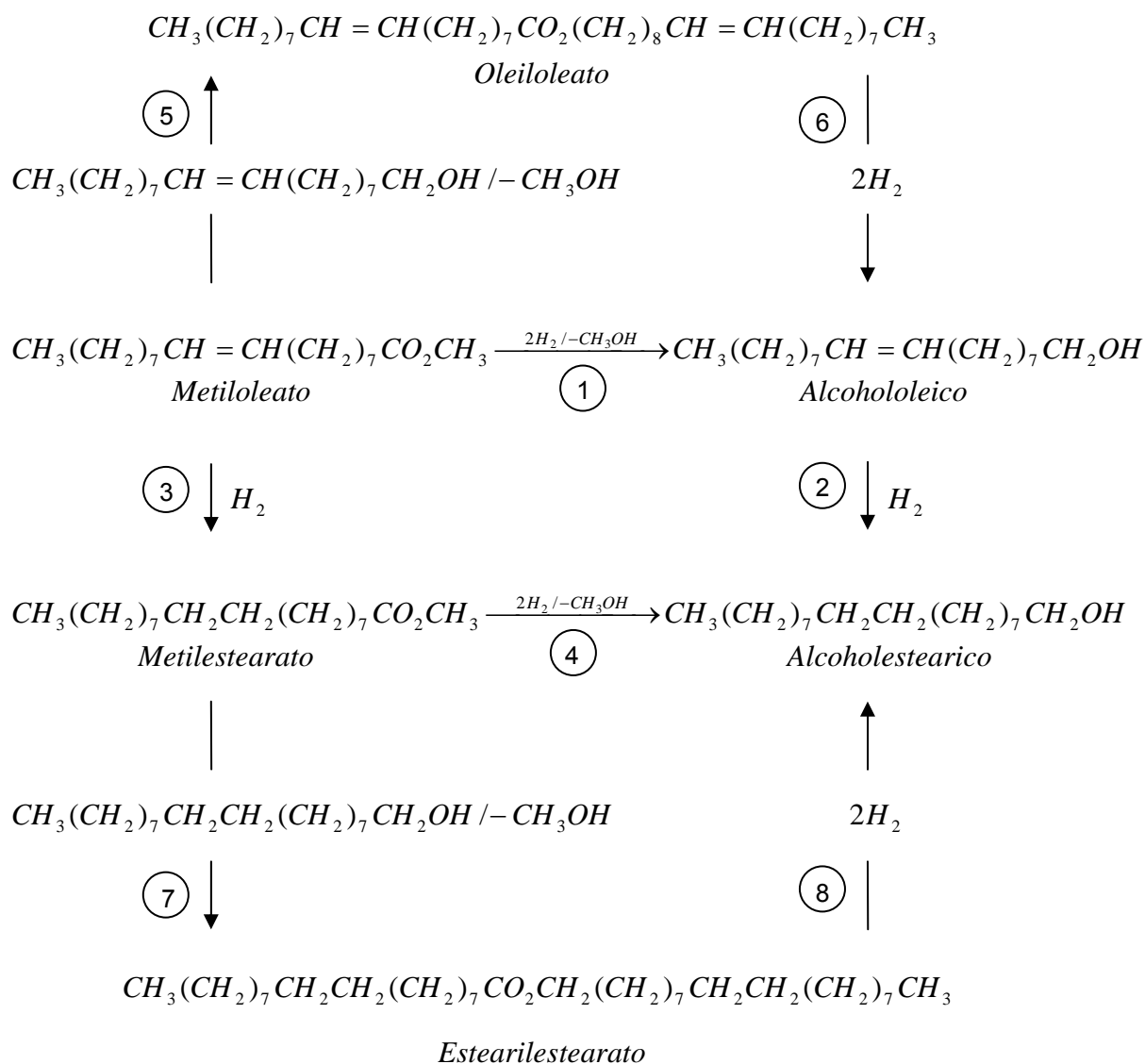
**Esquema 1.** Mecanismo de hidrogenación del oleato de metilo hacia alcohol oleico en presencia de catalizadores metal noble – estaño.

Como se mencionó anteriormente, ha sido objeto de estudio de diferentes autores la activación del grupo carbonilo sin la activación del enlace C=C, y es por esto, que los trabajos se han enfocado hacia la búsqueda de catalizadores bimetalicos. Pouilloux, Autin, y Barrault [20] hidrogenaron selectivamente metil ésteres hacia los respectivos alcoholes insaturados, estudiando la relación entre la composición de catalizadores Co-Sn y sus propiedades catalíticas,

demostrando que la adición de un segundo metal (Sn) mejora la selectividad de dichos catalizadores hacia la hidrogenación del enlace C=O.

Pouilloux *et. al.* [17] han demostrado que la reacción de hidrogenación del metil oleato hacia el alcohol oleico es bastante compleja (**Esquema 2**). Se puede resaltar en este esquema de reacción, que dos compuestos primarios (alcohol oleico y metil estearato) (pasos 1 y 3) pueden obtenerse a partir del metil oleato. Además, la hidrogenación consecutiva de estos dos compuestos puede ocurrir en forma de alcohol saturado (alcohol esteárico) (pasos 2 y 4).

También se puede apreciar la formación del oleil oleato como éster pesado debido a la transesterificación entre el metil oleato y el alcohol oleico ya formado (paso 5); estos ésteres son adsorbidos en la superficie del catalizador y su velocidad de hidrogenólisis comparada con la velocidad de otras reacciones es uno de los pasos limitantes del proceso, disminuyendo el rendimiento hacia el alcohol al menos en el comienzo de la reacción [5].



**Esquema 2.** Esquema de reacción de hidrogenación del metil oleato.

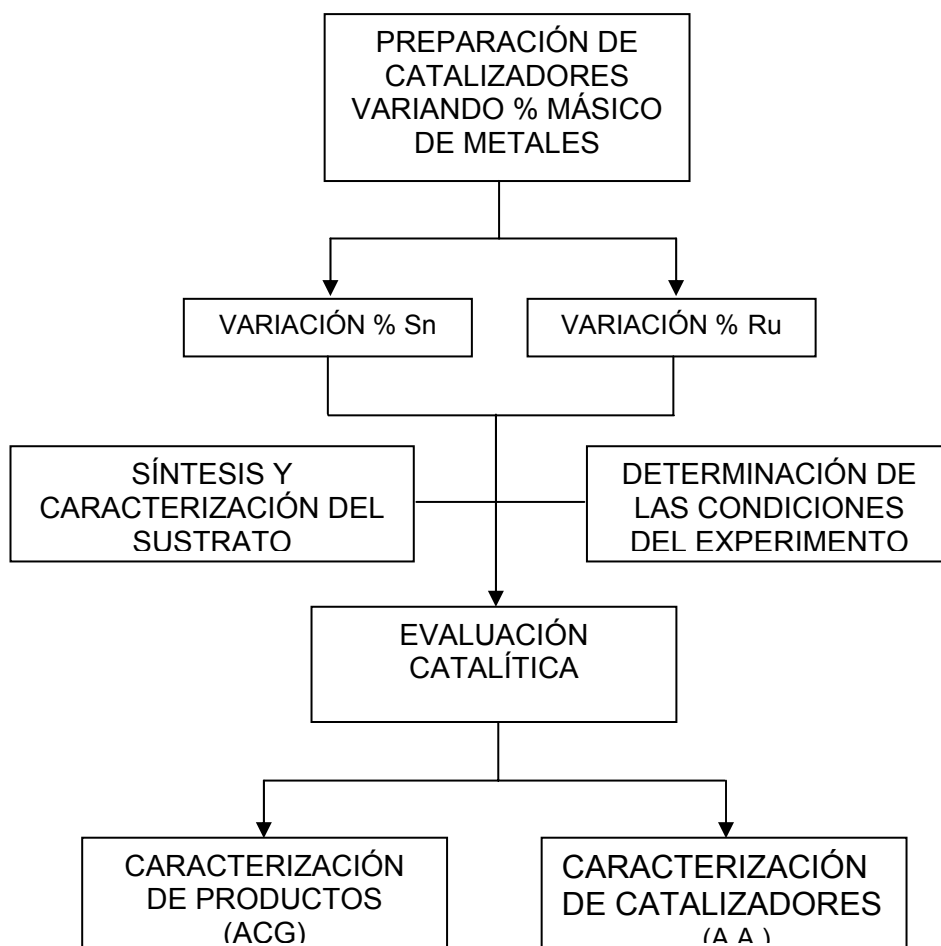
Por lo tanto, en este trabajo de grado se plantea el estudio del comportamiento del catalizador bimetalico formado por un metal noble (Rutenio) y un promotor (Estaño), en la hidrogenación selectiva de los ésteres metílicos provenientes del aceite de palma para la obtención de alcoholes grasos insaturados. Se

propone también, el uso de un soporte con suficiente área superficial para favorecer la dispersión del metal dentro de los ésteres metílicos; el cual puede contribuir a la actividad catalítica, dependiendo de la reacción y de las condiciones de operación y también puede ayudar a estabilizar la estructura activa del catalizador. Teniendo en cuenta estas necesidades, se seleccionó la alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) como soporte, ya que tiene una gran área superficial, es estructuralmente estable, puede ser preparada con una amplia variedad de tamaños de poro y distribuciones de tamaño de poro y es relativamente estable por encima del intervalo de temperatura de interés para la mayoría de las reacciones catalíticas de hidrogenación [21].

Así pues, se pretende evaluar el efecto de la naturaleza y composición de los metales del catalizador  $\text{Ru-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en la hidrogenación de los ésteres metílicos provenientes del aceite de palma y su selectividad hacia la formación de alcoholes insaturados.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el **Esquema 3** se presenta un resumen en forma de diagrama de bloques de las distintas etapas en que se llevó a cabo la experimentación. Posteriormente se describirá cada uno de los elementos constituyentes.



**Esquema 3.** Diagrama de bloques de la metodología de trabajo.

## 2.1. Preparación de catalizadores

Se prepararon un catalizador monometálico Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una serie de catalizadores bimetálicos Ru-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, variando el porcentaje másico de los metales constituyentes, con el fin de evaluar su comportamiento en la hidrogenación de ésteres metílicos. En la **Tabla 2** se presenta la nomenclatura de los catalizadores preparados, en la cual el número escrito antes de cada metal indica el porcentaje nominal de cada óxido. El compuesto escrito a la izquierda es el primero en impregnarse.

CATALIZADOR NOMINAL	% RuO <sub>2</sub>	%SnO <sub>2</sub>
5Ru/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	
5Ru-1.5Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	1.5
5Ru-3.5Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	3.5
4Ru-2Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	2
2Ru-2Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	2
1Ru-2Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2

**Tabla 2.** Nomenclatura y composición porcentual nominal de los óxidos metálicos presentes en los sistemas catalíticos.

El catalizador 5Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (entre 1 y 4.5 gramos como se muestra en la **Tabla 4**) fue preparado por impregnación seca, de la siguiente manera: la alúmina utilizada como soporte ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Procatalyse) fue macerada y tamizada a un tamaño de partícula de 300-600  $\mu$ m (Nº de malla 30-50) y posteriormente secada durante 12 horas a 120°C con una velocidad de calentamiento de 2°C/min con un flujo de aire de 50 ml/min. Por último se llevó a un proceso de

calcinación a 400°C por 5 horas con una velocidad de calentamiento de 8°C/min, manteniendo el mismo flujo de aire. La alúmina ya calcinada presenta las características descritas en la **Tabla 3**.

Área superficial	232 m <sup>2</sup> /g
Volumen total de poro	0.7 cm <sup>3</sup> /g
Diámetro promedio de poro	93 Å

**Tabla 3.** Análisis textural de la alúmina calcinada.

La alúmina calcinada fue impregnada con una solución acuosa de RuCl<sub>3</sub>·1/2H<sub>2</sub>O; la mezcla formada fue secada y calcinada a las mismas condiciones utilizadas anteriormente, para formar el respectivo óxido de rutenio.

Para la preparación de los catalizadores bimetálicos (5 gramos) se siguió el mismo método de impregnación seca descrito anteriormente. Una vez impregnado el rutenio, se prosiguió con la impregnación del estaño, para el cual se utilizó SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O como sal precursora. Primero se prepararon 2 catalizadores en los cuales se dejó fija la concentración del óxido de rutenio y se varió la del óxido de estaño; y a continuación se dejó fijo el porcentaje de SnO<sub>2</sub> y se varió el porcentaje de RuO<sub>2</sub> entre 1 y 4% (ver **Tabla 2**).

## 2.2. Síntesis y caracterización del sustrato

Se prepararon los ésteres metílicos mediante una esterificación [9] de los ácidos grasos presentes en el aceite de palma, el cual fue suministrado por *Saceites S.A.* El procedimiento se inició filtrando y calentando el aceite con el fin de eliminar residuos y agua. Se utilizó una solución de metanol de concentración 1N con KOH como catalizador. Para obtener dicho metóxido de potasio, se adicionaron 2.6 g de KOH a 54 ml de metanol, agitando uniformemente hasta obtener una solución transparente. Una vez completada la reacción del metóxido de potasio, se procedió a mezclarla con 200 ml de aceite y se agitó durante 6 horas sin calentamiento. Al término de la agitación, se dejó en reposo por 24 horas en un embudo de separación hasta obtener dos fases completamente definidas; la inferior, compuesta por glicerina y la superior, compuesta por los metil ésteres. Luego se procedió a separar la fase de interés, a la cual se le realizó un lavado con agua destilada equivalente al 30% en volumen del éster con el fin de eliminar el exceso de KOH; esta mezcla se dejó decantar durante 4 horas; posteriormente, se llevó a ebullición la fase más clara hasta eliminar las últimas trazas de metanol y agua. Una vez obtenidos los ésteres, se analizaron mediante la técnica de cromatografía de gases, para lo cual se utilizó un cromatógrafo serie HP 6890, con un detector de ionización de llama (FID), una columna DB - WAX de 30 m x 0,320 mm x 0,25  $\mu\text{m}$  nominal y la siguiente programación para el horno: Calentamiento inicial a 180°C por tres minutos, velocidad de calentamiento de 8°C/min hasta 220°C, temperatura que se mantuvo hasta completar 22 minutos del tiempo de corrida. La identificación de los ésteres metílicos se hizo por comparación con patrones.

### 2.3. Determinación de las condiciones del experimento

Con el fin de determinar las condiciones de operación, se llevaron a cabo 9 ensayos variando la relación sustrato-solvente, temperatura, presión, cantidad de catalizador y tiempo, de acuerdo a intervalos reportados en la literatura [5, 11, 17, 18, 20]. En la **Tabla 4** se presentan las condiciones empleadas.

Ensayo	Relación sustrato/solvente (%v/v)	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Cantidad *catalizador (g)	Tiempo (h)
1	50/50	250	5.1	1	8
2	20/80	250	5.1	1	8
3	15/85	250	5	1	8
4	15/85	250	6.2	1	8
5	15/85	250	6.2	1	12
6	15/85	270	6.2	2	16
7	10/90	270	6.2	2	16
8	10/90	300	8.3	4.5	16
9	8/92	250	6.2	4.5	22

**Tabla 4.** Condiciones de operación del equipo utilizadas en los ensayos preliminares. \*El catalizador utilizado fue 5Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2.4. Evaluación catalítica

Se preparó una carga modelo de 375 ml (3/4 partes de la capacidad del reactor) formada por los metil ésteres preparados anteriormente y ciclohexano como solvente, en las proporciones mostradas en la **Tabla 4**. Teniendo en cuenta que los catalizadores deben ser activados inmediatamente antes de cada reacción con el fin de reducir el metal, se procedió a secar el catalizador en un

sistema independiente al de reacción provisto de un horno de calcinación, a 120°C por una hora con un flujo de nitrógeno de 30 ml/min y luego se redujo a 400°C por 4 horas utilizando para ello un flujo de hidrógeno de 50 ml/min, y por último, se limpió la superficie del catalizador con un flujo de nitrógeno durante 30 minutos. Después de la activación el catalizador fue adicionado rápidamente a la carga modelo evitando al máximo el contacto con el aire. A continuación, la evaluación se realizó en un reactor tipo batch de alta presión y alta temperatura de 500 ml de capacidad, construido totalmente en acero inoxidable 316, el cual opera en forma discontinua para la fase líquida; este reactor está provisto de un controlador PID. La cantidad del catalizador monometálico evaluado se varió entre 1 y 4.5 g. Luego de cargado el reactor a condiciones ambientales, se purgó cuatro veces con nitrógeno a 120 psi, y a continuación se incrementó la temperatura lentamente hasta la temperatura deseada. Al obtener dicha temperatura, se inyectó hidrógeno hasta llegar a la presión requerida. El tiempo total de reacción se reporta también en la **Tabla 4**, dentro del cual se tomó una muestra inicial una vez alcanzadas las condiciones de trabajo; y luego, a intervalos de 2 horas hasta completar el tiempo de reacción. La descripción de la evaluación catalítica se presenta en el **Anexo A**.

Para la evaluación de los catalizadores bimetálicos, se utilizó el procedimiento descrito anteriormente con las condiciones de operación descritas en la **Tabla 5**. Para esta serie de catalizadores bimetálicos se tomó una muestra inicial una vez alcanzadas las condiciones de trabajo, y luego cada dos horas a partir de las 16 horas de reacción.

VARIABLE	VALOR
Relación sustrato/solvente	8/92 % v/v
Temperatura	250 °C
Presión	6.2 MPa
Cantidad de catalizador	4.8 g
Tiempo de reacción	22 h

**Tabla 5.** Condiciones de operación del sistema de evaluación catalítica para la serie de catalizadores bimetálicos Ru-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación de ésteres metílicos.

## 2.5. Caracterización de los productos de reacción

Para cada una de las reacciones, se tomó una muestra una vez alcanzadas las condiciones de trabajo de temperatura y presión, y muestras cada dos horas a partir de las 16 horas de reacción. Dichas muestras fueron evaluadas cualitativa y cuantitativamente. Ambos análisis se realizaron en el mismo equipo de cromatografía de gases usado para el análisis de los ésteres metílicos descrito en el numeral 2.2., con la siguiente programación para el horno: temperatura inicial de 180°C, velocidad de calentamiento de 6°C/min hasta alcanzar una temperatura de 220°C, temperatura que se mantuvo por 5 minutos completando el tiempo de corrida. La identificación de los productos de reacción se realizó con una analogía entre los espectros obtenidos por cromatografía y los obtenidos por espectrofotometría de masas; este último análisis se realizó en el Laboratorio de Cromatografía de la Universidad Industrial de Santander (ver **Anexo B**). Una vez identificados los productos de reacción, se procedió a la cuantificación de los mismos. Para ello, se adicionó igual cantidad de un compuesto inerte (hexadecano) de concentración

conocida a cada una de las muestras extraídas a lo largo de la reacción, suponiendo una relación proporcional entre el área del pico y la concentración, tanto del compuesto inerte como de la muestra.

## 2.6. Caracterización de los catalizadores evaluados

Todos los catalizadores evaluados fueron analizados mediante la técnica de Absorción Atómica. Este análisis se realizó con el fin de determinar el porcentaje real del contenido de metal en los catalizadores. Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer 2380. Para ello se pesó una cantidad específica de catalizador, se digirió con agua regia y se calentó hasta disolución total del sólido; el producto de esta disolución se aforó con agua destilada hasta obtener una solución de 100 ml.

## 2.7. Expresión de resultados

La actividad catalítica está evaluada en términos del porcentaje de conversión de los ésteres metílicos insaturados presentes en la mezcla reaccionante. Dicho porcentaje de conversión en un tiempo  $t$  se determinó como:

$$\% \text{Conversión} = \frac{C^0 - C^t}{C^0} * 100 \quad (1)$$

donde  $C^0$  es la concentración inicial y  $C^t$  es la concentración en un tiempo  $t$  de los ésteres metílicos insaturados de la mezcla reaccionante; expresadas como moles de soluto/litro de solución.

El porcentaje de selectividad hacia un producto Y se calculó de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\%Selectividad = \frac{(\%Y^t - \%Y^0)}{\sum_i (\%I^t - \%I^0)} * 100 \quad (2)$$

donde  $(\%Y^t - \%Y^0)$  es el porcentaje en peso de Y formado durante t horas de reacción, y  $\sum_i (\%I^t - \%I^0)$  es el porcentaje en peso de todos los productos I detectados formados durante t horas de reacción.

El porcentaje de pérdida de masa se calculó de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\%Pérdidademasa = \frac{m^0 - m^f}{m^0} * 100 \quad (3)$$

donde  $m^0$  es la masa total al inicio de la reacción y  $m^f$  la masa total al final de la reacción.

### 3. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización del sustrato y de la caracterización y evaluación de los sistemas catalíticos Ru-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 3.1. Caracterización del sustrato

En el **Anexo C** se presentan los cromatogramas tipo tanto del patrón de ésteres metílicos utilizados para la identificación, como de la mezcla de ésteres metílicos obtenidos experimentalmente.

#### 3.2. Caracterización de los sistemas catalíticos

En la **Tabla 6** se presenta la caracterización por absorción atómica de los catalizadores evaluados.

CATALIZADOR	% RuO <sub>2</sub>	%SnO <sub>2</sub>
<b>NOMINAL</b>		
5Ru-1.5Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.58	1.20
5Ru-3.5Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.75	3.13
4Ru-2Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.50	1.75
2Ru-2Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.33	1.7
1Ru-2Sn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.83	1.81

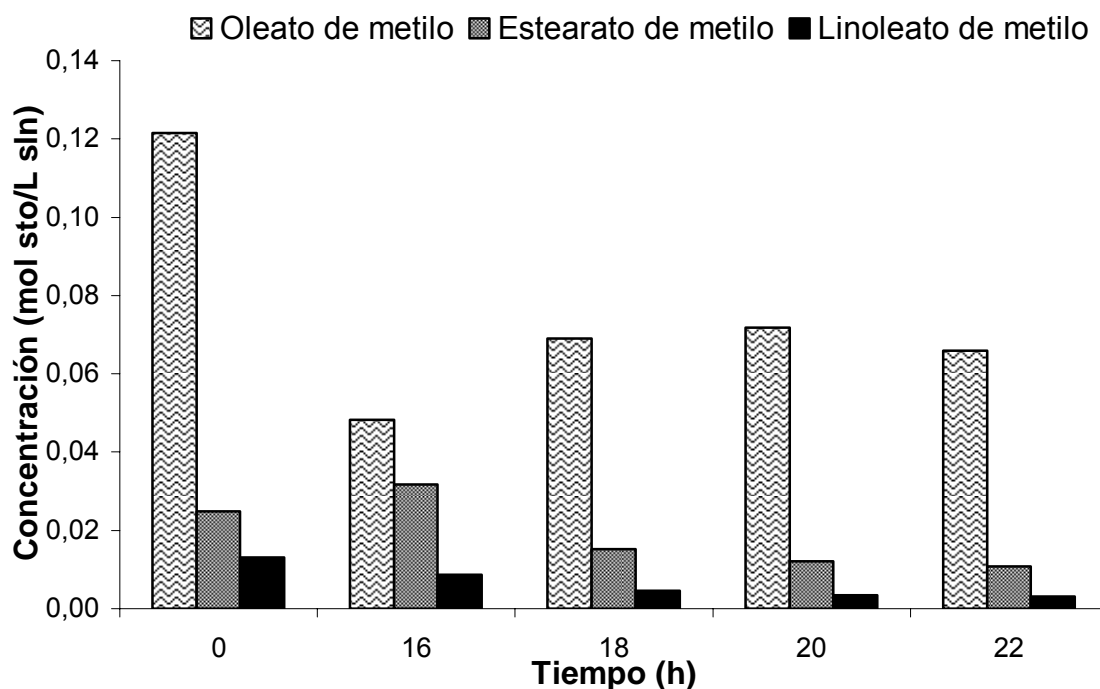
**Tabla 6.** Porcentaje de óxidos de metales en los sistemas catalíticos evaluados medido por absorción atómica.

Los valores reportados mediante la técnica de absorción atómica, se aproximan a los porcentajes nominales establecidos inicialmente.

### **3.3. Comportamiento catalítico**

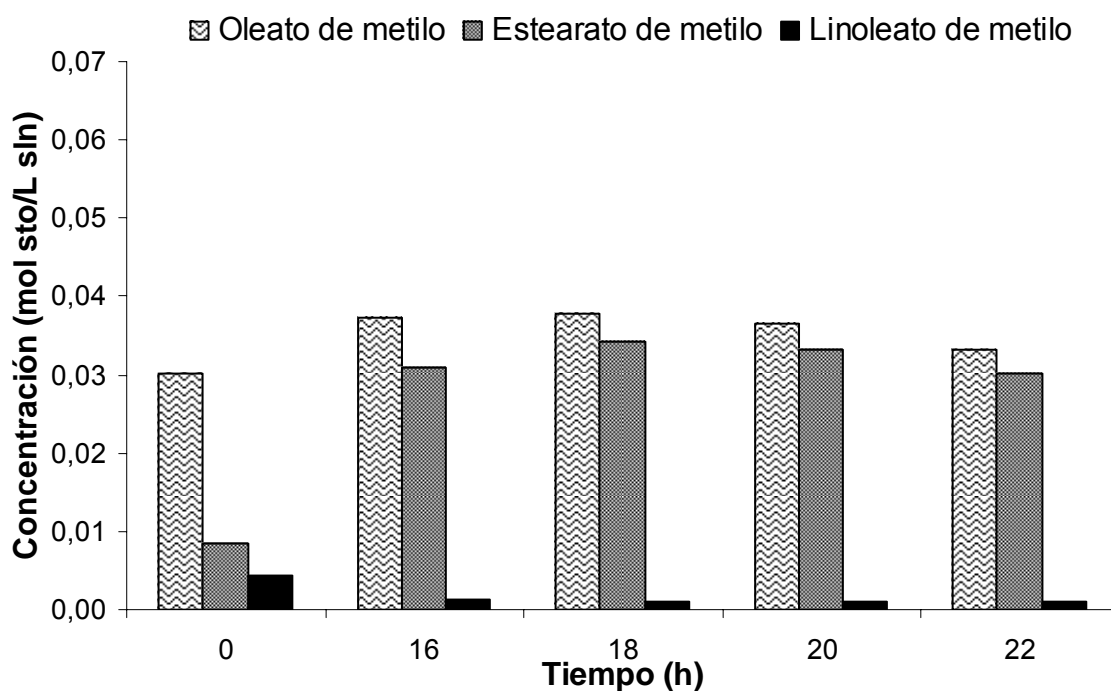
En las **Figuras 2 - 6** se presenta la variación de la concentración de la mezcla de ésteres metílicos sometidos a hidrogenación en función del tiempo de reacción y de los productos de reacción identificados para cada uno de los catalizadores evaluados. Los compuestos que presentaron un cambio significativo en su concentración a lo largo de la reacción fueron el oleato de metilo y el estearato de metilo, los cuales se consideraron como los productos de reacción.

En la **Figura 2** se muestra el desempeño catalítico en función del tiempo para el catalizador  $5\text{Ru}-3.5\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; en esta figura se observa la producción de oleato de metilo y estearato de metilo, así como el consumo tanto del oleato como del linoleato de metilo. La aparición del estearato de metilo se aprecia a las 16 horas, tiempo en el que también se observa el consumo tanto del oleato como del linoleato de metilo. Entre las 16 y las 22 horas, se ve un consumo apreciable del linoleato de metilo proporcional al incremento del oleato de metilo. Así mismo se presenta una disminución en la concentración del estearato de metilo en este intervalo de tiempo.

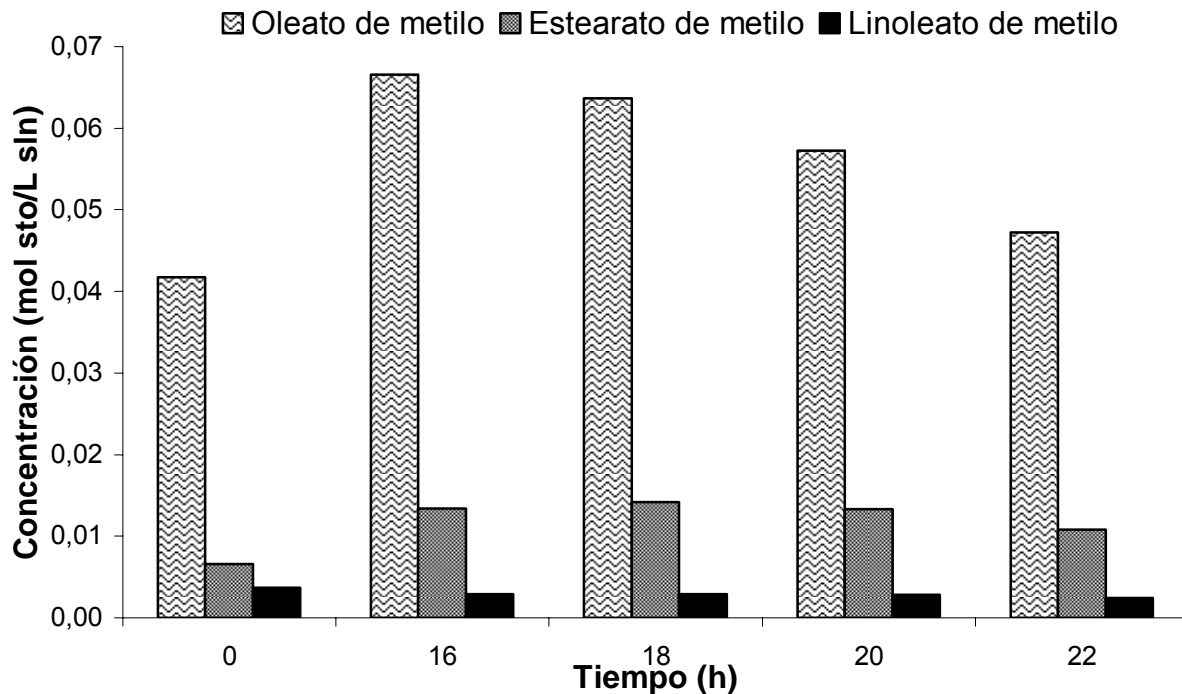


**Figura 2.** Variación de la concentración de la mezcla de ésteres metílicos sometidos a hidrogenación y de los productos de reacción identificados en presencia del catalizador 5Ru-3.5Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En las **Figuras 3 y 4** se presenta el comportamiento de los catalizadores 5Ru-1.5Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 4Ru-2Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente, en función del tiempo. A las 18 horas se aprecia una producción considerable de oleato de metilo, tiempo en el que el linoleato de metilo presenta decrecimiento en su concentración. Así mismo se observa en la **Figura 3** un aumento en la producción de estearato de metilo; comportamiento que también se refleja en la **Figura 4** pero en menor proporción. En el tiempo restante se observa una disminución tanto en la concentración del oleato como del estearato de metilo, además de una estabilización en la concentración del linoleato de metilo.

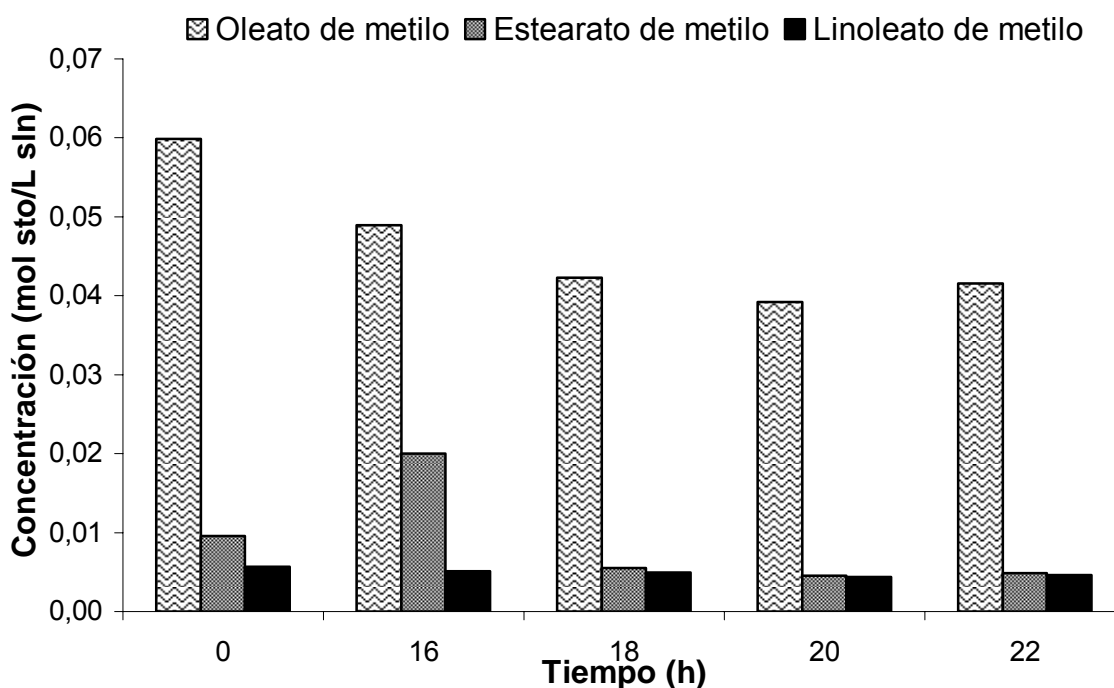


**Figura 3.** Variación de la concentración de la mezcla de ésteres metílicos sometidos a hidrogenación y de los productos de reacción identificados en presencia del catalizador 5Ru-1.5Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

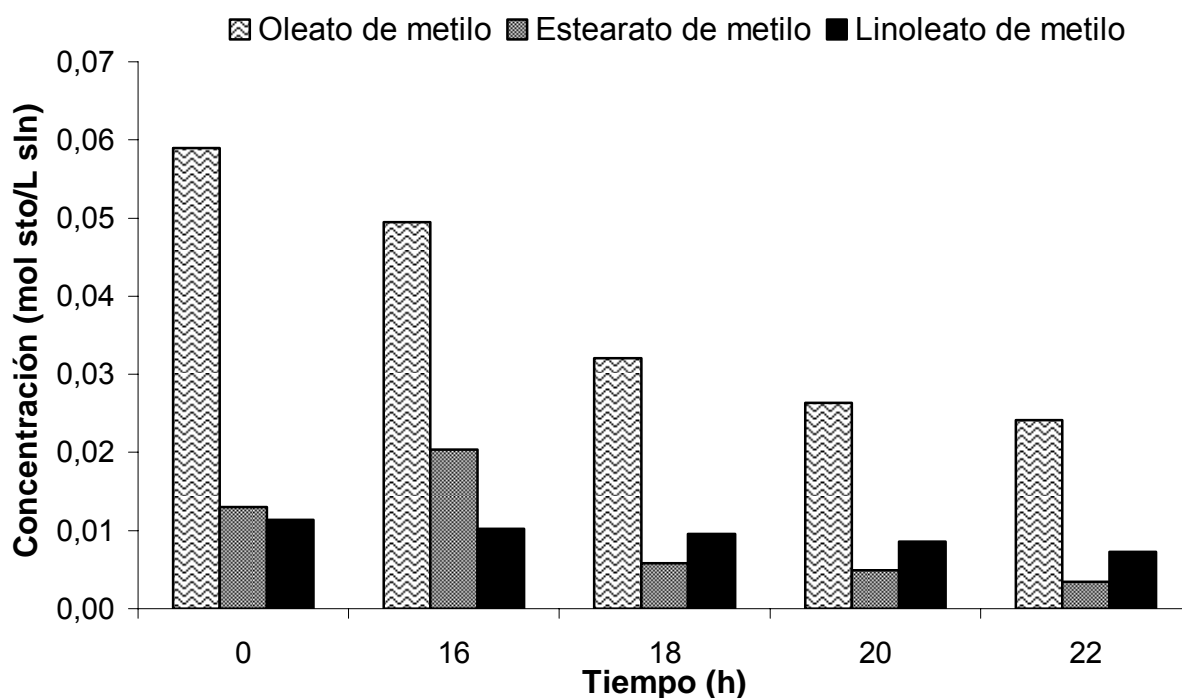


**Figura 4.** Variación de la concentración de la mezcla de ésteres metílicos sometidos a hidrogenación y de los productos de reacción identificados en presencia del catalizador 4Ru-2Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En las **Figuras 5 y 6** se muestra el desempeño de los catalizadores  $2\text{Ru}-2\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $1\text{Ru}-2\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente; en estas figuras se observa que la concentración del estearato de metilo aumenta simultáneamente con la disminución de la concentración del oleato y linoleato de metilo entre las primeras 16 horas; y posteriormente, una disminución y estabilización en la concentración de los productos de la reacción identificados.

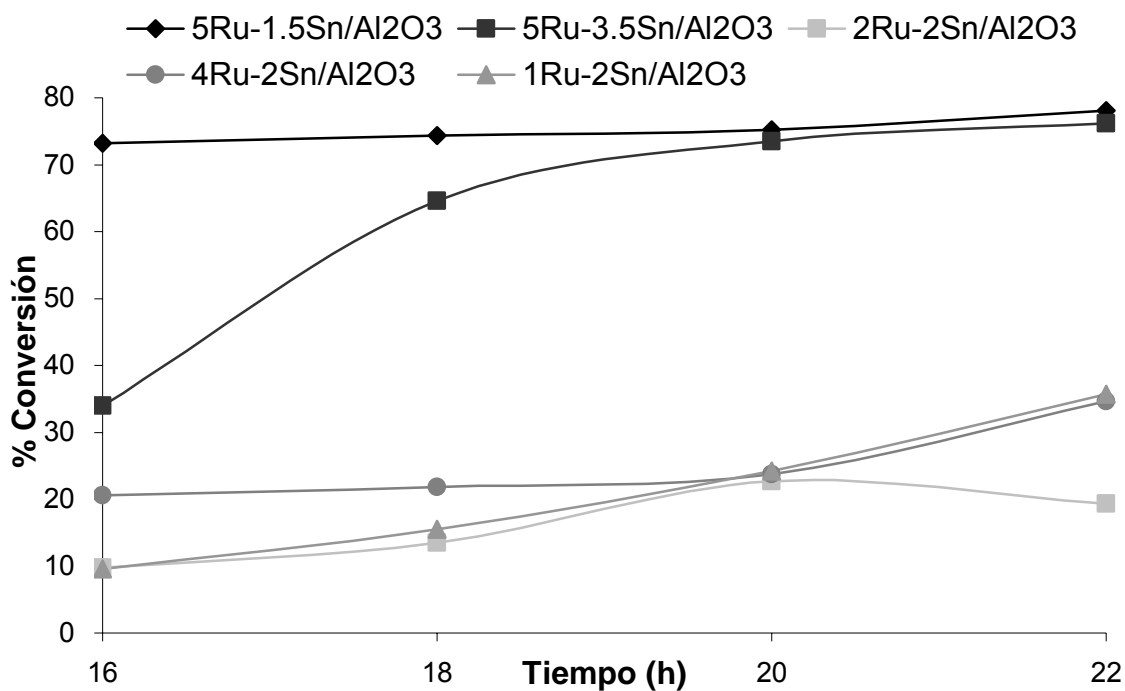


**Figura 5.** Variación de la concentración de la mezcla de ésteres metílicos sometidos a hidrogenación y de los productos de reacción identificados en presencia del catalizador  $2\text{Ru}-2\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 6.** Variación de la concentración de la mezcla de ésteres metílicos sometidos a hidrogenación y de los productos de reacción identificados en presencia del catalizador  $1\text{Ru}-2\text{Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

En la **Figura 7** se presenta el porcentaje de conversión del linoleato de metilo en función del tiempo de reacción para cada uno de los catalizadores evaluados, donde se observa una alta conversión para los catalizadores con un porcentaje de óxido de rutenio del 5% y conversiones relativamente bajas para aquéllos con un porcentaje de óxido de rutenio menor.



**Figura 7.** Porcentaje de conversión de linoleato de metilo para los sistemas catalíticos Ru-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evaluados en la hidrogenación de ésteres metílicos.

En la **Tabla 7** se presentan el porcentaje de conversión de los metil ésteres sometidos a hidrogenación y el porcentaje de selectividad de los productos de reacción identificados, en presencia de cada uno de los sistemas catalíticos evaluados.

Catalizador Nominal	% Conversión metil ésteres		% Selectividad metil ésteres	
	Oleato	Linoleato	Estearato	Oleato
5Ru-3.5Sn	60.38	33.93	100	-
5Ru-1.5Sn	-	73.18	76	24
4Ru-2Sn	-	20.6	21	79
2Ru-2Sn	18.28	9.72	100	-
1Ru-2Sn	16.01	9.54	100	-

**Tabla 7.** Influencia del porcentaje másico de los metales en la actividad y selectividad del sistema catalítico Ru-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a las 16 horas en la hidrogenación de ésteres metílicos.

En la **Tabla 8** se presenta el porcentaje de pérdida de masa de productos de reacción calculado de acuerdo al balance de masa total, para cada uno de los sistemas catalíticos evaluados.

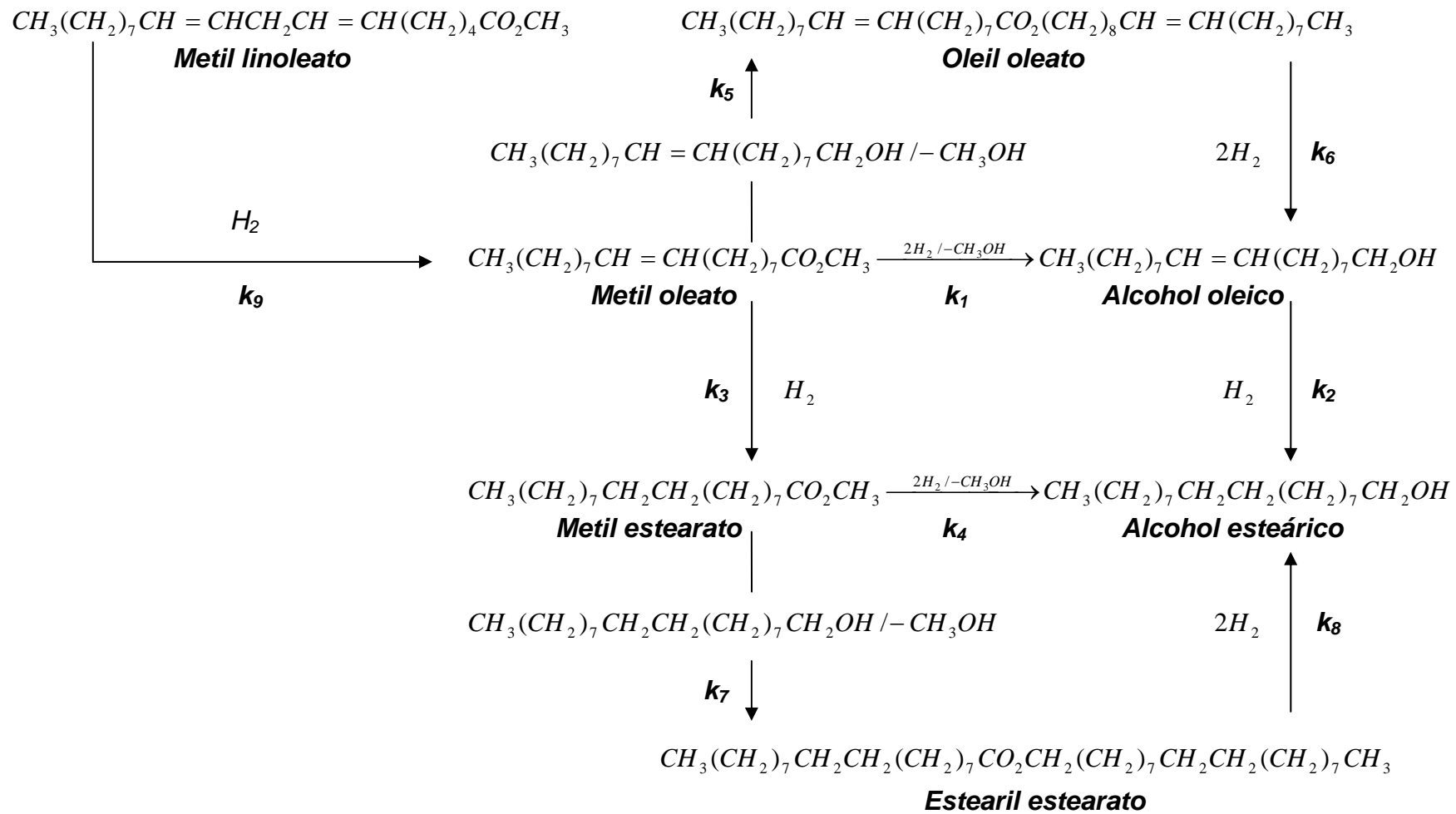
CATALIZADOR NOMINAL	% PÉRDIDA DE MASA
5Ru-3.5Sn	67
5Ru-1.5Sn	0
4Ru-2Sn	0
2Ru-2Sn	30
1Ru-2Sn	73

**Tabla 8.** Porcentaje de pérdida de masa de productos de reacción en la evaluación de los sistemas catalíticos Ru-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El análisis de resultados se enfocará hacia la influencia de la variación del porcentaje másico de los metales en el comportamiento catalítico del sistema Ru-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación de los ésteres metílicos provenientes del aceite de palma.

La mayoría de autores que han trabajado en esta reacción [5, 11, 17] plantean un esquema de reacción para la hidrogenación del oleato de metilo (ver **Esquema 2**), el cual se tuvo en cuenta para el análisis de los resultados obtenidos en este trabajo de grado. Sobre esta base y teniendo en cuenta que a diferencia de los autores, la materia prima que se utilizó fue distinta ya que en nuestro caso se partió de la mezcla de ésteres metílicos obtenidos de la transesterificación de los ácidos grasos presentes en el aceite de palma y ellos parten de los respectivos ésteres puros, se propone una modificación a dicho esquema de reacción (ver **Esquema 4**) para darle una explicación a nuestros resultados experimentales; en este esquema se hace un seguimiento tanto al linoleato de metilo como al oleato y estearato de metilo, teniendo en cuenta que son los productos que aparecen en mayor proporción en la mezcla y los que presentan cambios significativos en su concentración a lo largo de la reacción, como se mostró en los resultados experimentales.



**Esquema 4.** Esquema de reacción de hidrogenación del metil linoleato.

En este esquema se plantea la posibilidad de hidrogenación de uno de los enlaces olefínicos presentes en el linoleato de metilo para dar oleato de metilo (reacción 9) o hidrogenación del oleato de metilo para producir el correspondiente estearato (reacción 3). El comportamiento de los catalizadores en estas dos reacciones, permitirá hacer un análisis de la selectividad hacia la hidrogenación del grupo olefínico dependiendo de su posición dentro de la cadena o del tamaño de ésta. Otra probabilidad que se presenta en este esquema, es la producción de ésteres pesados producto de la transesterificación entre el alcohol esteárico y el estearato de metilo (reacción 7) y entre el alcohol oleico y el oleato de metilo (reacción 5), formando estearil estearato y oleil oleato, respectivamente.

Como se mencionó en el capítulo anterior, la adición de estaño a catalizadores monometálicos de rutenio inhibe la adsorción del enlace olefínico y favorece la activación del grupo carbonilo. Así mismo, Pouillioux y *et. al.* [17] afirman que la disminución de la velocidad de hidrogenación es el resultado de la inhibición de la adsorción del hidrógeno por el cubrimiento parcial de las partículas de rutenio con las especies de estaño. En nuestro estudio se analizó el aumento en el contenido de estaño con relación al porcentaje de rutenio y su efecto en la hidrogenación de la mezcla de ésteres metílicos presentes en el aceite de palma (ver **Esquema 4**).

En primera instancia se analizó el efecto de los porcentajes máxicos de los metales en la actividad del sistema catalítico propuesto. Diferentes autores [5,

11, 17] coinciden en que la adición de estaño lleva a una disminución de la actividad del rutenio. En la **Tabla 7** se observa claramente que cuando el porcentaje de  $\text{RuO}_2$  es el más alto (5%) se obtienen los máximos porcentajes de conversión de oleato y linoleato de metilo (60.38% y 73.18%), respectivamente; lo cual se explica considerando la gran capacidad de hidrogenación del rutenio, en este caso del enlace olefínico [18]. De la misma forma se aprecia que al aumentar el porcentaje de  $\text{SnO}_2$  con relación al  $\text{RuO}_2$ , la actividad del catalizador disminuye considerablemente, tal como ha sido mencionado por los autores anteriormente citados.

Por otro lado, cuando el porcentaje de  $\text{SnO}_2$  es bajo con relación al porcentaje de  $\text{RuO}_2$ , se observa producción tanto de estearato como de oleato de metilo (ver **Figuras 3 y 4**) debido a la conversión del linoleato de metilo. De acuerdo a estos resultados, se puede asumir que las especies de estaño en la superficie del sólido cambian (**Esquema 4**): la velocidad de formación directa del alcohol oleico ( $k_1$ ) y la velocidad de hidrogenación del linoleato de metilo ( $k_9$ ); lo que indica que la hidrogenación del enlace  $\text{C}=\text{C}$  ( $k_9$ ) prima sobre la reducción del enlace  $\text{C}=\text{O}$  ( $k_1$ ). Esto podría deberse a que el contenido de estaño no es suficiente para la activación del enlace  $\text{C}=\text{O}$  y que las especies de estaño podrían estar sobre las partículas de rutenio y/o dispersas sobre el soporte con o sin interacción con las partículas de rutenio [11, 17]. Así mismo, dependiendo de la localización de las especies de estaño, el estado de oxidación del estaño varía y las asociaciones entre las partículas de estaño y rutenio pueden o no ocurrir [17].

Según el esquema de reacción propuesto, las reacciones 5 y 7 pueden ocurrir para formar ésteres pesados, oleil oleato y estearil estearato, respectivamente. Las reacciones de transesterificación anteriormente mencionadas, normalmente se realizan con el uso de catalizadores básicos o ácidos homogéneos (con promotores como cloruro de estaño y óxidos de estaño) [17]; por consiguiente, dichas reacciones pueden favorecerse con el sistema catalítico empleado en este trabajo de grado; alúmina como soporte del catalizador y/o las especies de estaño como promotores.

Pouillieux *et. al.* [17] observaron que el alcohol oleico formado puede reaccionar con el metil oleato para formar oleil oleato, el cual disminuye el rendimiento del alcohol al menos en el comienzo de la reacción; y sugieren que las especies de estaño dispersas sobre la alúmina favorecen la reacción de transesterificación, y que la velocidad de hidrogenación del éster pesado ( $k_6$ ) es el paso limitante en todo el proceso, debido a un cubrimiento significativo del rutenio por los óxidos de estaño cuando se incrementa la cantidad de estaño. Así mismo, reportaron este comportamiento para la transesterificación entre el alcohol esteárico y el metil estearato.

La hipótesis mencionada anteriormente donde se plantea la formación de ésteres pesados, se propone en nuestro trabajo de acuerdo al siguiente razonamiento.

Cuando se incrementa el contenido de SnO<sub>2</sub> con relación al porcentaje de RuO<sub>2</sub>, se aprecia un consumo considerable de estearato de metilo después de las 16 horas de reacción; comportamiento que presentan los sistemas catalíticos 5Ru-3.5Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2Ru-2Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 1Ru-2Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver **Figuras 2, 5 y 6**), lo que probablemente indica la formación del estearil estearato. Así mismo, las **Figuras 5 y 6** muestran un consumo apreciable de oleato de metilo en este mismo intervalo de tiempo, indicando la posible formación de oleil oleato. Este último comportamiento no se observa cuando se usa el catalizador 5Ru-3.5Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; por el contrario, se destaca un incremento en la producción de oleato de metilo debido al alto porcentaje de conversión que presenta el linoleato de metilo después de las 16 horas (ver **Figuras 2 y 7**).

El hecho de que no se reporte la identificación de los respectivos ésteres pesados, puede deberse a su adsorción en la superficie del catalizador o, a la limitada sensibilidad del equipo utilizado para la caracterización de los productos de reacción. Estas dos razones pueden justificarse con el balance de masa total, el cual indica una pérdida de masa (ver **Tabla 8**), en la evaluación de los tres sistemas catalíticos anteriormente mencionados. Caso contrario, ocurre en la evaluación de los catalizadores 5Ru-1.5Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 4Ru-2Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pues no se observa variación significativa en la concentración de estearato de metilo y el balance de masa total se conserva (ver **Figuras 3 y 4**), lo que indica que no hay formación de ésteres pesados en este caso.

## 5. CONCLUSIONES

El sistema catalítico Ru-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación de la mezcla de los ésteres metílicos provenientes del aceite de palma, no fue selectivo hacia la formación de alcoholes grasos insaturados, debido a que la velocidad de hidrogenación del enlace olefínico fue más rápida que la activación del enlace carbonilo.

Por un lado, cuando el contenido de óxido de estaño fue bajo con relación al óxido de rutenio, aparentemente el contenido de estaño no fue suficiente para producir la activación del enlace C=O debido a que dichas especies pudieron haber estado dispersas sobre el soporte sin interacción con las partículas de rutenio.

Por otro lado, cuando se incrementó el contenido de estaño, la transesterificación entre el oleato de metilo y el alcohol oleico y entre el estearato de metilo y el alcohol esteárico pudo haber ocurrido, debido probablemente a un cubrimiento significativo del rutenio por los óxidos de estaño, disminuyendo la velocidad de formación directa de los alcoholes de interés.

## BIBLIOGRAFÍA

1. CENIPALMA, Corporación Centro de Investigación en Palma de Aceite.  
[www.cenipalma.org](http://www.cenipalma.org).
2. FEDEPALMA, Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite.  
[www.fedepalma.org](http://www.fedepalma.org).
3. SINGH, U. K. and VANNICE, M. A. *Liquid Phase Hydrogenation of Citral over Pt/SiO<sub>2</sub> Catalysts*. Journal of Catalysis, Vol. 191, 2000, p. 165-180.
4. RIEKE, R. D.; THAKUR, D. S. and ROBERTS, B. D. *Fatty Methyl Ester Hydrogenation to Fatty Alcohol Part II. Process issues*. Journal of American Oil Chemists Society, Vol. 74, 1997, p. 341-345.
5. DE OLIVEIRA, K., POUILLOUX, Y, and BARRAULT. *Selective Hydrogenation of Methyl Oleate into Unsaturated Alcohols in the Presence of Cobalt-Tin Supported over Zinc Oxide Catalysts*. Journal of Catalysis, Vol. 204, 2001, p. 230-237.

6. URRESTA, J.; RAMÍREZ, A.; ZULUAGA, P.; LEDESMA, C. y BOLAÑOS, A. *Hidrogenación Catalítica del Aceite de Palma con Sistemas Bimetálicos Tipo Cu-Ni Soportados en ZnO*. Laboratorio de investigación en Catálisis, Departamento de Química, Universidad del Cauca, 2001.
7. MAZZANI, Bruno. *Plantas Oleaginosas*. Salvat Editores S.A., Barcelona, 1963, p. 390-403.
8. LYONS, Lisbeth; PEÑA, Carlos; BULA, Antonio; CORREDOR, Lesme y AVILA, Adrián. *Proceso de Obtención de Etil Ester a partir de Diferentes Aceites Vegetales y su Uso en Motores Diesel*. Trabajo de Maestría (Ingeniería Mecánica), Universidad de Antioquia, 2002.
9. Encyclopedia of industrial chemical analysis, Vol. 4, 562-575.
10. PINZÓN, María Helena y RAMÍREZ, Jesús. *Montaje y Puesta en Marcha de un Reactor para Hidrogenación: Hidrogenación Catalítica del Aceite Esencial de Cáscara de Naranja*. Trabajo de grado (Ingeniería Química), Universidad Industrial de Santander, 1995.
11. POUILLOUX, Y., AUTIN, F., GUIMON, C. and BARRAULT, J. *Hydrogenation of Fatty Esters over Ruthenium-Tin Catalysts:*

- Characterization and Identification of Active Centers. *Journal of Catalysis*, Vol. 176, 1998, p. 215- 224.
12. YOSHINO, K., KAJIWARA, Y., TAKAISHI, N., INAMOTA, Y. and TSUJI, J. *Journal of American Oil Chemists Society*, Vol. 67, 1990.
13. BROADBENT, H.S., CAMPBELL, G.C., BARTLEY, W.J. and JOHNSON, J.H. *Journal of American Oil Chemists Society*, Vol. 24, 1959.
14. SNAPPE, R. and BOURNONVILLE, J.P. West German Patent 32174299.2, 1982.
15. TRAVERS, C., BOURNONVILLE, J.P. and MARTINO, P. 8<sup>th</sup> International Conference on Catalysis. 3, 86.
16. MORRISON, Robert and BOYD, Robert. *Química Orgánica*. 5<sup>a</sup> edición. McGraw-Hill, México, 1998, p. 361-364.
17. POUILLOUX, Y., PICCIRILLI, A., and BARRAULT, J. *Selective Hydrogenation into Oleyl Alcohol of Methyl Oleate in the Presence of Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 108, 1996, p. 161-166.

18. MENDES, M.J.; SANTOS, O.A.; JORDAO, E. and SILVA, A.M. *Hydrogenation of Oleic Acid over Ruthenium Catalysts*. Applied Catalysis A: General, Vol. 217, 2001, p. 253-254.
19. TANG, T.S., CHEAH, K.Y., MIZUKAMI, F., NIWA, S.I., and TOBA, M. *Hydrogenation of 9-Octadecenoic Acid by Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Effects of Catalyst Preparation Method*. Journal of American Oil Chemists Society, Vol. 71, 1994, p. 501-506.
20. 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*. Catalysis Today, Vol. 63, 2000, p. 87-100.
21. SATTERFIELD, Charles. *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. 2<sup>a</sup> edición. McGraw-Hill, New York, 1991.

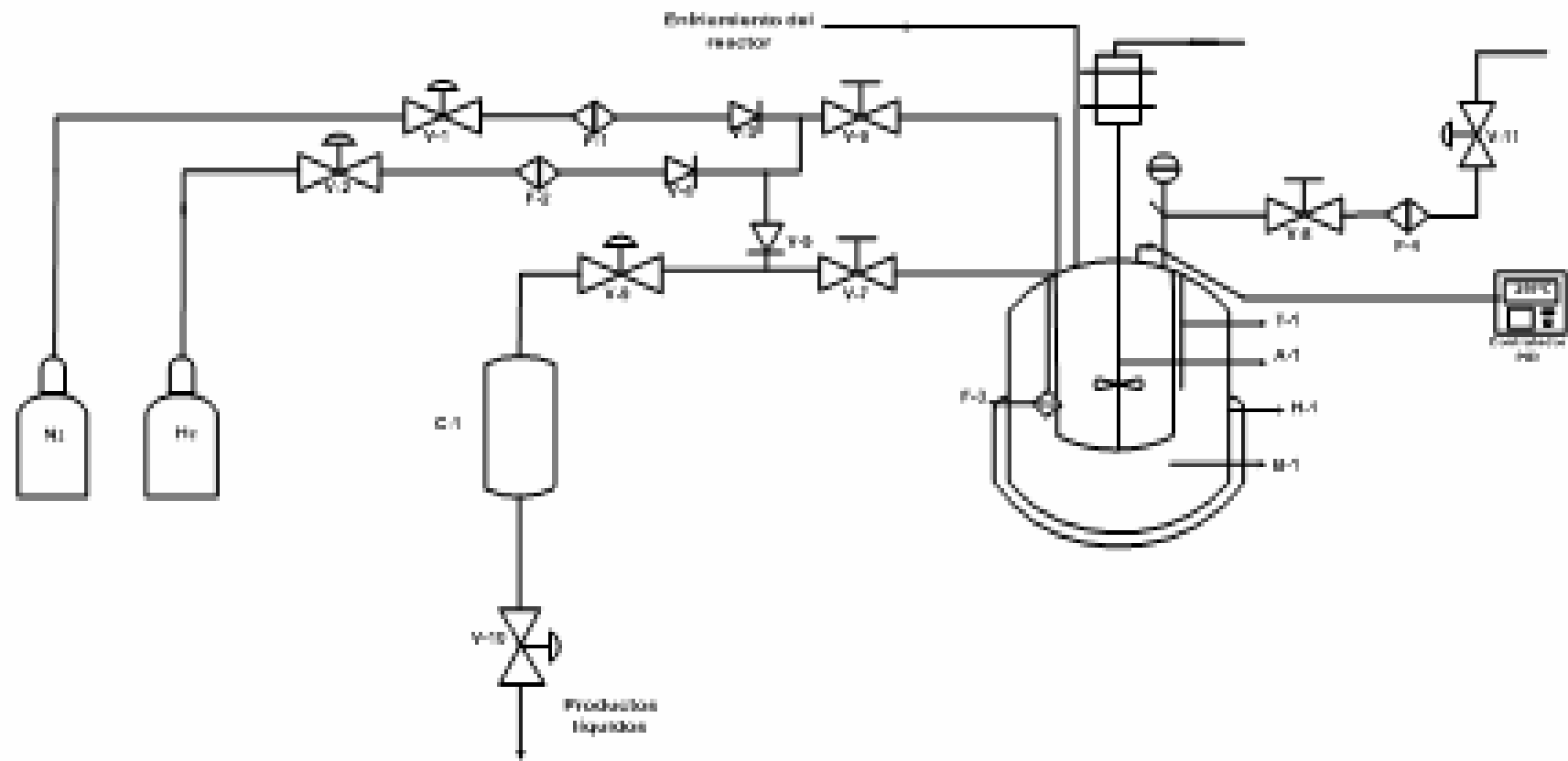
## ANEXO A. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE EVALUACIÓN CATALÍTICA

El equipo está conformado por tres sistemas de líneas distribuidas así: Sistema de alimentación, sistema de salida de productos que se divide en: Salida de productos líquidos y evacuación de productos gaseosos.

En la **Figura A** se muestra el esquema del equipo para la evaluación de catalizadores.

**Sistema de Alimentación:** Permite la entrada de gases reactivos, consta de dos líneas que van conectadas en un extremo a los cilindros de gases (Nitrógeno e Hidrógeno), cada una de ellas esta constituida por una válvula on-off ( $V_1, V_2$ ), un filtro ( $F_1, F_2$ ), y una válvula de cheque ( $V_3, V_4$ ); en su otro extremo se une mediante una te al reactor ( $V_6$ ). Además tiene un sistema de purga que va en la línea de salida de productos, con su respectiva válvula de cheque ( $V_5$ ).

**Sistema de Salida de los Productos:** Se divide en dos partes: Salida de productos líquidos y evacuación de productos gaseosos. La salida de productos en fase líquida está constituida por una válvula de aguja ( $V_9$ ), que va después de la válvula de salida del reactor ( $V_7$ ), un enfriador ( $C_1$ ) y una válvula on-off ( $V_{10}$ ).



**Figura A.** Esquema del equipo de evaluación catalítica.

Evacuación de gases: Contiene la válvula de aguja ( $V_{11}$ ) además de la del reactor ( $V_8$ ) que sirve para regular flujo y disminuir la presión, un filtro ( $F_4$ ) para retener impurezas y un frasco lavador de gases.

En las **Tablas 1A y 2A** se especifican cada uno de los accesorios del equipo empleado para la evaluación de los catalizadores.

Todas las líneas fueron construidas con tubing de  $\frac{1}{4}$  de pulgada en acero inoxidable 316, así como también los accesorios (racores, uniones, tes, codos, etc.).

<b>ELEMENTO</b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b>CARACTERÍSTICAS</b>
Válvulas	$V_6 - V_7 - V_8$	Presión Máxima 1.000 Psi
Recipiente	$B_1$	Capacidad: 500 ml
Termocupla	$T_1$	Tipo J
Horno	$H_1$	Conectado al controlador
Sistema Interno de Enfriamiento	$I_1$	En forma de U en acero Inoxidable 316
Manómetro	$M_1$	Tipo burdón. Carátula 4 1/2"
Agitador	$A_1$	Magnética
Anillo de Sello	$S_1$	Ubicado en el recipiente en SS-315
Válvula Solenoide	$V_{12}$	Presión máxima 180 Psi
Filtro	$F_3$	Temperatura de operación 482 °C Presión máxima: 6000 Psi
Motor Eléctrico	$Ma$	17.000 rpm Agitación Magnética

**Tabla 1A.** Partes del reactor "Batch" 4575 Parr Instrument.

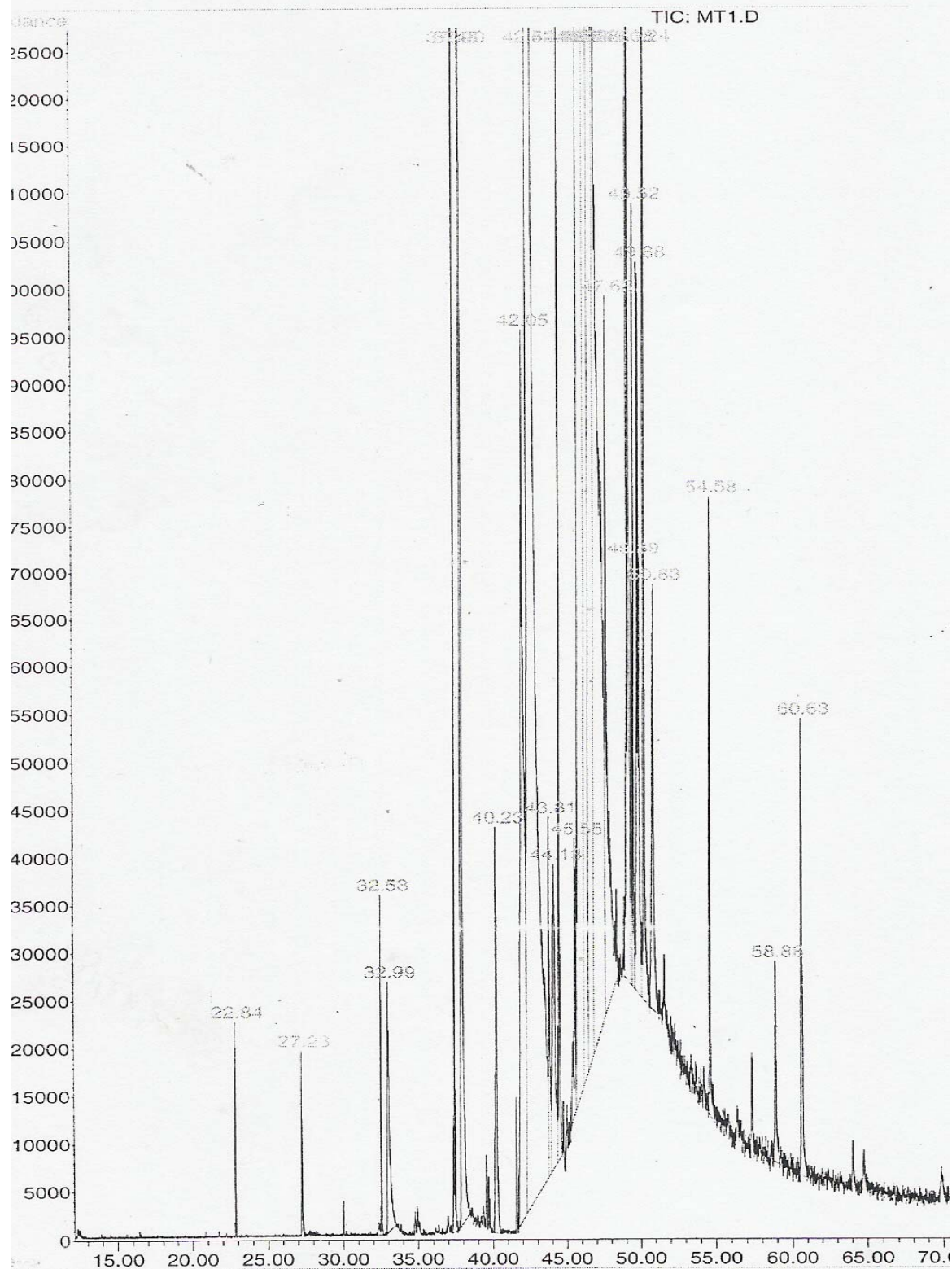
<b>ELEMENTO</b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b>CARACTERÍSTICAS</b>
Válvula de bola on-off	$V_1 - V_2 - V_{10}$	Temperatura de Operación: 10 °C - 65 °C
Filtro	$F_1 - F_2 - F_4$	Porosidad Media
Válvula de cheque	$V_3 - V_4 - V_5$	Presión Máx: 3.000 Psig
Válvula de aguja	$V_9 - V_{11}$	Presión Máx: 5.000 Psig
Sistema de enfriamiento de muestras	$C_1$	Carcaza: 2" Serpentín: 1/8"

**Tabla 2A.** Accesorios del equipo para evaluación de catalizadores.

## **ANEXO B. RESULTADOS DE ESPECTROFOTOMETRÍA DE MASAS**

Este anexo contiene el espectro de masas tipo de los productos de reacción en un tiempo determinado para cada sistema catalítico Ru-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evaluado.

e : D:\DATOSGC\261104\MT1.D  
rator : Elena E. Stashenko - UIS  
quired : 26 Nov 2004 23:36 using AcqMethod HIDR60  
rument : GC/MS Ins  
ple Name: mt1  
c Info :  
l Number: 7



Area Percent Report

Data File : D:\DATOSGC\261104\MT1.D  
 Acq On : 26 Nov 2004 23:36  
 Sample : mt1  
 Misc :

Vial: 7  
 Operator: Elena E. Stasher  
 Inst : GC/MS Ins  
 Multiplr: 1.00  
 Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: autoint1.e

Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\FORMAL60.M (Chemstation Integrator)  
 Title :

Signal : TIC

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	22.833	2238	2248	2285	BB 2	22018	503085	0.07%	0.023%
2	27.234	2795	2804	2832	BB	18664	574861	0.08%	0.026%
3	32.529	3442	3473	3497	BB	33683	913218	0.13%	0.041%
4	32.988	3519	3531	3596	BB 3	25492	2640495	0.37%	0.119%
5	37.444	4073	4094	4114	BB	197530	5549360	0.77%	0.249%
6	37.895	4141	4151	4216	BB	711953	25693054	3.56%	1.154%
7	40.230	4416	4446	4484	BB 4	32121	3245319	0.45%	0.146%
8	42.050	4630	4676	4706	PV 7	92693	14529769	2.01%	0.653%
9	42.525	4706	4736	4891	VV	7577918	721505867	100.00%	32.408%
10	43.807	4891	4898	4913	VV 5	34283	1828128	0.25%	0.082%
11	44.132	4913	4939	4965	VV 5	29651	3982749	0.55%	0.179%
12	44.480	4965	4983	5005	VV	137265	5138405	0.71%	0.231%
13	45.548	5082	5118	5126	PV 5	28362	1736336	0.24%	0.078%
14	46.079	5126	5185	5193	VV	6236051	482835685	66.92%	21.688%
15	46.229	5193	5204	5229	VV 3	6901062	590333979	81.82%	26.516%
16	46.538	5229	5243	5277	VV 2	5302649	269610663	37.37%	12.110%
17	46.878	5277	5286	5380	VV 2	205290	35031892	4.86%	1.574%
18	47.677	5380	5387	5485	VB 7	74094	8035074	1.11%	0.361%
19	49.181	5505	5577	5595	BV 3	142661	11132157	1.54%	0.500%
20	49.387	5595	5603	5611	VV 5	42878	1754122	0.24%	0.079%
21	49.521	5611	5620	5632	VV 2	81472	2620466	0.36%	0.118%
22	49.878	5632	5665	5689	VV 6	75495	7110354	0.99%	0.319%
23	50.234	5689	5710	5757	VV 2	600825	18780592	2.60%	0.844%
24	50.835	5757	5786	5835	PB 10	44277	3729478	0.52%	0.168%
25	54.587	6227	6260	6316	BB 2	63950	3080892	0.43%	0.138%
26	58.877	6734	6802	6854	BB 2	21025	1505631	0.21%	0.068%
27	60.626	6978	7023	7061	BB 2	46905	2909228	0.40%	0.131%

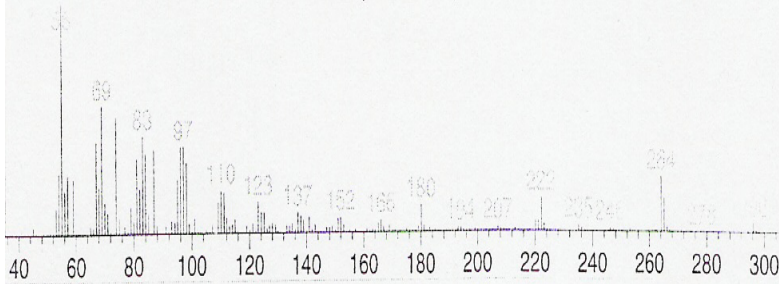
Sum of corrected areas: 2226310860

MT1.D FORMAL60.M Sat Nov 27 11:13:36 2004

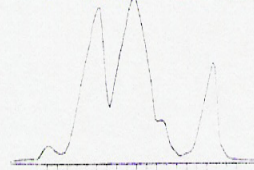
Library Search Report - Chemstation Integrator

Spectrum based on Apex

Scan 5204 (46.229 min): MT1.D

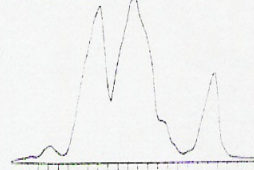


m/z 55.05 100.00%



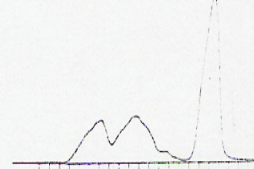
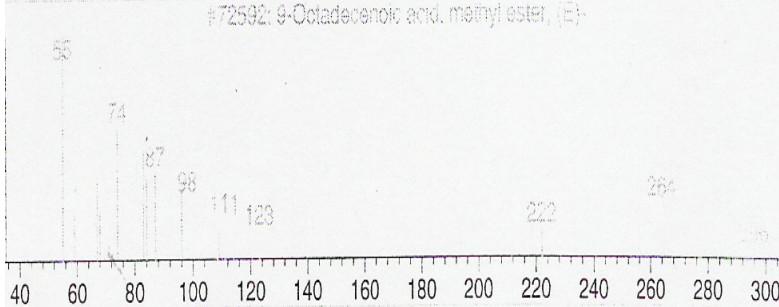
46.00 46.20 46.40 46.60

m/z 69.05 55.18%



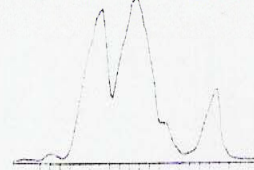
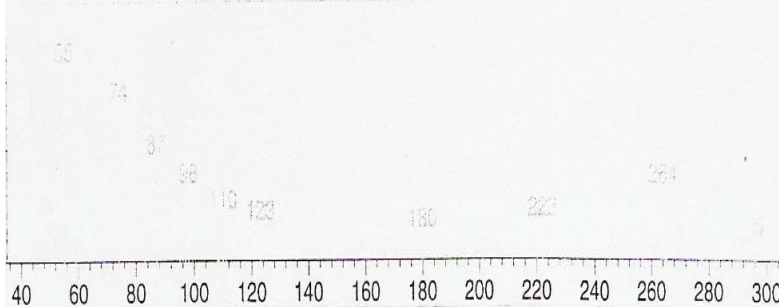
46.00 46.20 46.40 46.60

m/z 73.95 50.26%



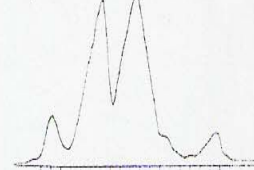
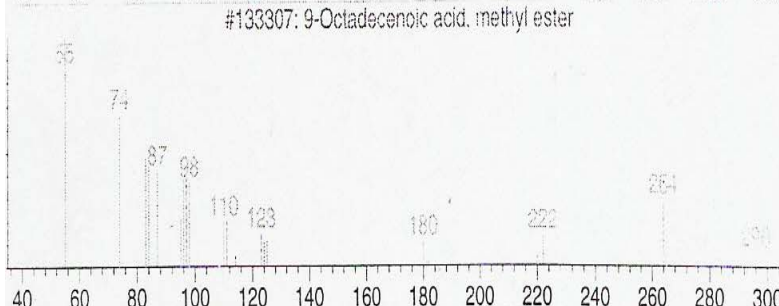
46.00 46.20 46.40 46.60

m/z 83.05 42.12%



46.00 46.20 46.40 46.60

m/z 67.05 39.60%



46.00 46.20 46.40 46.60

Number: 15 at 46.23 min Area: 590333979 Area % 26.52

best hits from each library. Ref# CAS# Qual

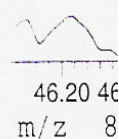
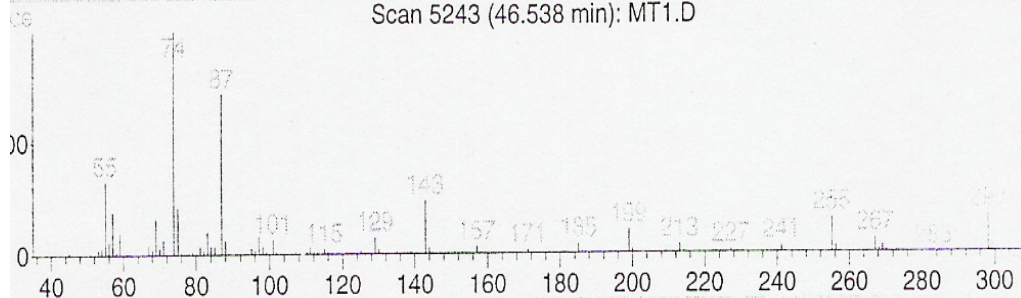
	Ref#	CAS#	Qual
18			
stadecenoic acid, methyl ester,	72592	001937-62-8	99
stadecenoic acid, methyl ester	133301	002462-84-2	99
stadecenoic acid, methyl ester	133307	000112-62-9	99
.L			
stadecenoic acid, methyl ester,	42144	001937-62-8	99
stadecenoic acid, methyl ester	42131	002345-29-1	99
stadecenoic acid, methyl ester	42155	057396-98-2	99

Library Search Report - Chemstation Integrator

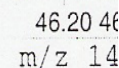
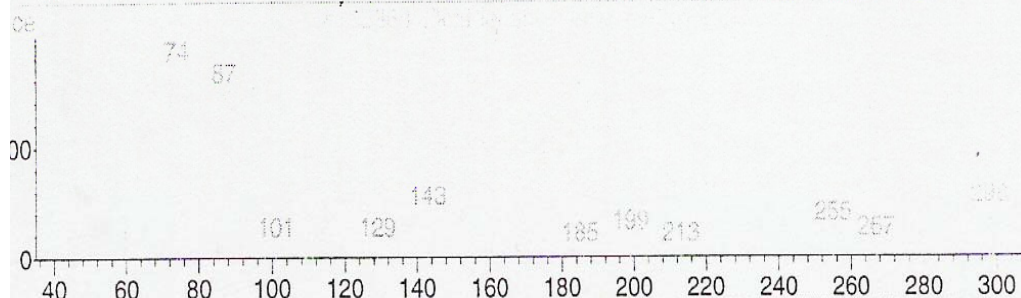
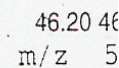
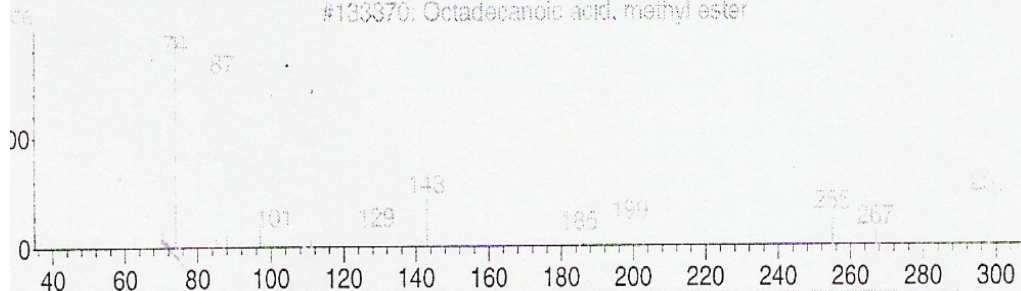
Mass Spectrum based on Apex

Scan 5243 (46.538 min): MT1.D

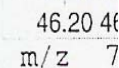
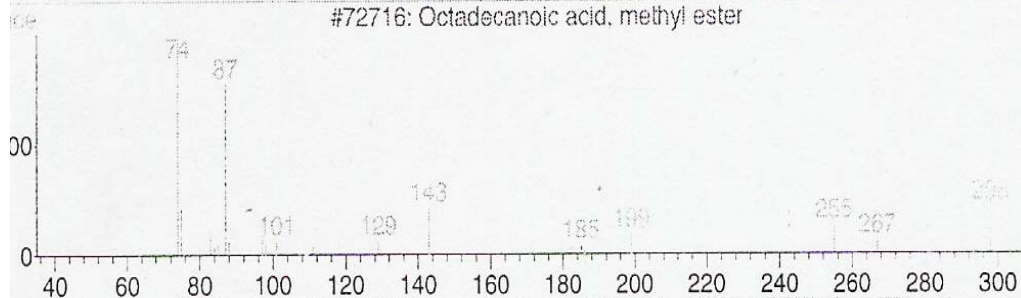
m/z 7



#133370: Octadecanoic acid, methyl ester



#72716: Octadecanoic acid, methyl ester



Number: 16 at 46.54 min Area: 269610663 Area % 12.11

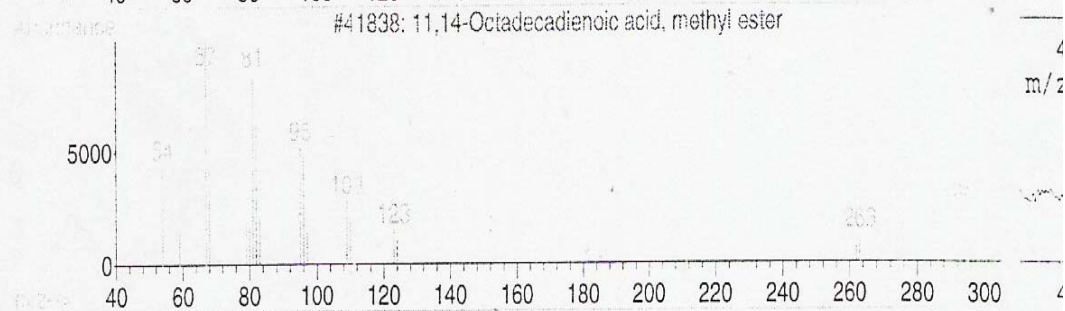
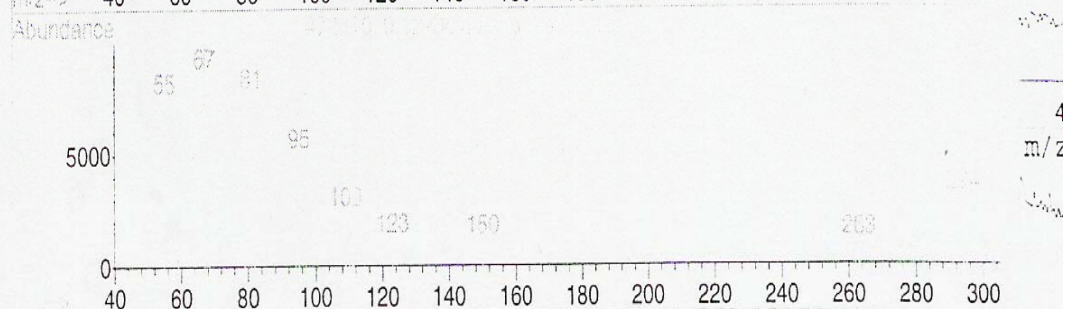
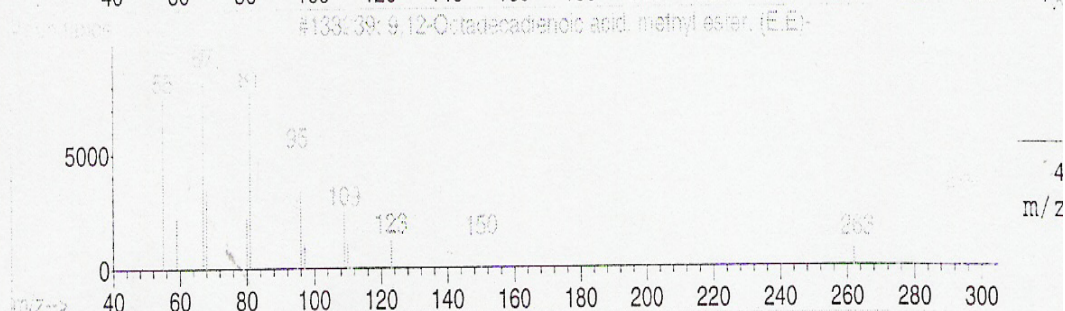
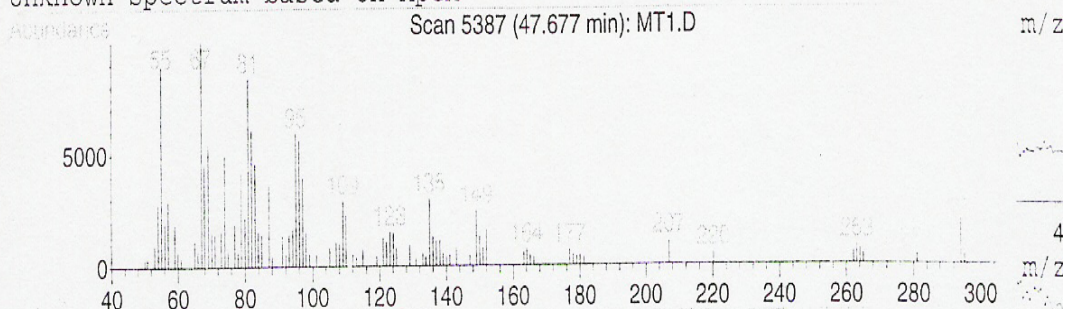
3 best hits from each library.

Ref# CAS# Qual

	Ref#	CAS#	Qual
138			
tadecanoic acid, methyl ester	133370	000112-61-8	99
tadecanoic acid, methyl ester	133368	000112-61-8	99
ptadecanoic acid, 16-methyl-, met	133411	005129-61-3	98
K.L			
tadecanoic acid, methyl ester	72716	000112-61-8	99
ptadecanoic acid, 16-methyl-, met	72713	005129-61-3	98
tadecanoic acid, methyl ester	72715	000112-61-8	96

Library Search Report - Chemstation integrator

Unknown Spectrum based on Apex



Peak Number: 18 at 47.68 min Area: 8035074 Area % 0.36

The 3 best hits from each library.

	Ref#	CAS#	Qual
-----			
wiley138			
1 9,12-Octadecadienoic acid, methyl e	133239	002566-97-4	98
2 8,11-Octadecadienoic acid, methyl e	71938	056599-58-7	96
3 8,11-Octadecadienoic acid, methyl e	133231	056599-58-7	96
NBS75K.L			
1 9,12-Octadecadienoic acid, methyl e	72610	002566-97-4	98
2 11,14-Octadecadienoic acid, methyl	41838	056554-61-1	97
3 8,11-Octadecadienoic acid, methyl e	72609	056599-58-7	96

## ANEXO C. RESULTADOS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES

Este anexo contiene los cromatogramas tipo tanto del patrón de ésteres metílicos (**Figura 1C**) como de la mezcla de ésteres metílicos obtenidos experimentalmente (**Figura 2C**). Para la identificación del correspondiente éster se tuvo en cuenta el orden de salida de cada uno de los ésteres presentes en el patrón.

PERFIL DE METIL ESTERES DE ÁCIDOS GRASOS

MUESTRA: patrones FAMES

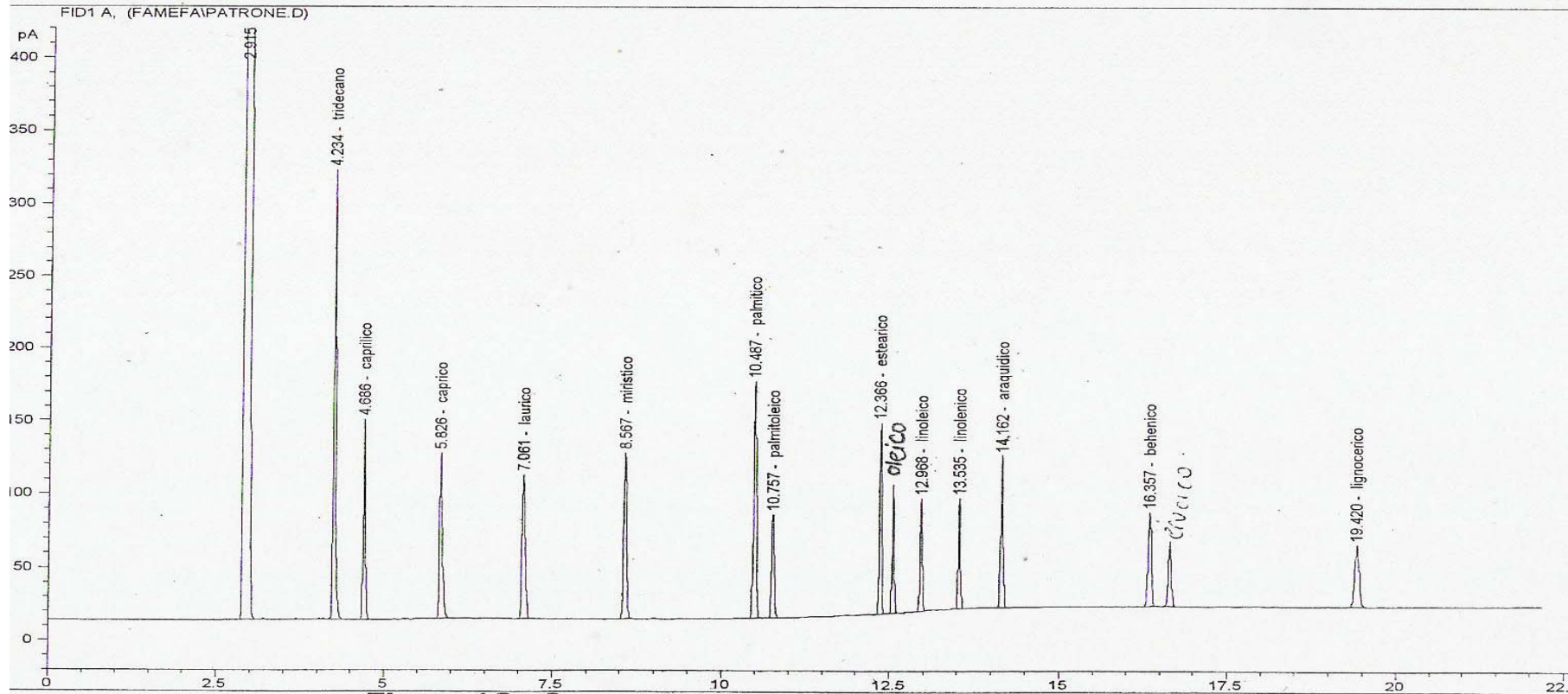
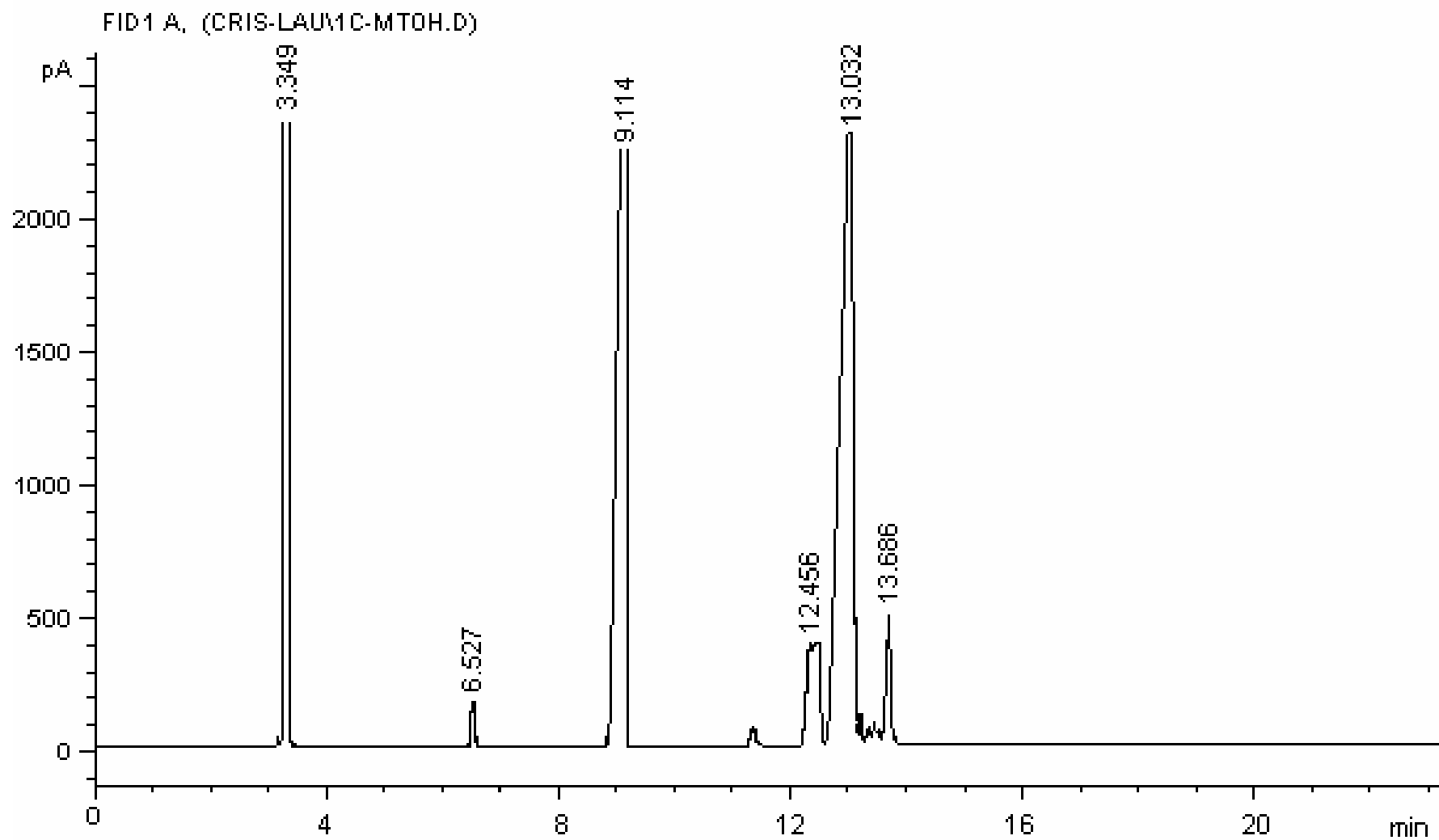


Figura 1C. Cromatograma tipo del patrón de ésteres metílicos.



**Figura 2C.** Cromatograma tipo de mezcla de ésteres metílicos obtenidos experimentalmente.