

Hidrogenación de Metil Oleato con Catalizadores de Ru-Sn/Al₂O₃: Método Sol-gel vs. Impregnación

David A. Echeverri, Luis A. Rios* y Juan M. Marin

Universidad de Antioquia, Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Sede de investigación Universitaria - lab. 329, A.A. 122, Medellín-Colombia (e-mail: larios@udea.edu.co)

Recibido May. 07, 2009; Aceptado May. 20, 2009; Versión Final recibida Jul. 17, 2009

*autor a quien debe ser dirigida la correspondencia

Resumen

En este trabajo se evalúa el efecto del método de preparación, sol-gel e impregnación, sobre la conversión y selectividad a alcohol oleílico en la hidrogenación de metil oleato comercial con catalizadores de Ru-Sn/Al₂O₃ a 270°C y 5 MPa. Los catalizadores se caracterizaron mediante SEM con EDS, TPR, DRX y área superficial por adsorción de nitrógeno. Con el método sol-gel se logró una alta dispersión de los metales en el soporte, sin embargo los catalizadores sintetizados por ese método presentaron menor reducibilidad. Para ambos métodos se encontró una relación óptima Sn/Ru que permitió obtener mayor porcentaje de alcohol insaturado. En el caso del método de impregnación esta relación fue 2 y en el del sol-gel fue 1. No obstante con el método de impregnación se obtuvo mayores conversiones y mayor selectividad hacia el alcohol insaturado que con el sol-gel para la relación óptima Sn/Ru.

Palabras clave: hidrogenación, alcoholes grasos insaturados, metil oleato, catalizadores Ru-Sn

Hydrogenation of Methyl Oleate over Ru-Sn/Al₂O₃ Catalysts: Sol-gel Method vs. Impregnation Method

Abstract

In this work, the effect of the preparation method (sol-gel vs. impregnation) over conversion and selectivity to oleyl alcohol in the hydrogenation of methyl oleate over Ru-Sn/Al₂O₃ catalysts at 270°C and 5 MPa was evaluated. The catalysts were characterized by SEM-EDS, TPR, XRD and surface area by nitrogen adsorption. The sol-gel method produced high dispersion of metals in the support, however catalysts prepared by sol-gel method were less reducible. For both methods an optimum Sn/Ru atomic ratio that allowed higher percentage of unsaturated alcohol was found. For the impregnation method this atomic ratio was 2 and for sol-gel method was 1. However, higher conversions and higher selectivity toward the oleyl alcohol were obtained with the impregnation method, using the optimum atomic ratio,

Keywords: hydrogenation, unsaturated fatty alcohols, methyl oleate, Ru-Sn catalysts

INTRODUCCIÓN

Los procesos industriales de hidrogenación catalítica de ésteres y de ácidos grasos para la obtención de alcoholes grasos insaturados son conocidos desde los años 30 (Hill et al., 1954). Estos procesos se basan en la hidrogenación a alta presión (260-300°C y 25-30 MPa) de metil ésteres y ácidos grasos, obtenidos respectivamente mediante transesterificación e hidrólisis de aceites vegetales utilizando catalizadores sólidos del tipo cromita de zinc; estos favorecen la reacción de hidrogenación selectiva del grupo carbonilo en vez de la del doble enlace carbono-carbono (Kreutzer, 1984; Voeste y Buchold, 1984). Las desventajas de estos procesos son las condiciones severas de reacción y la lixiviación de cromo hexavalente conocido por su alta toxicidad en los ecosistemas (Adkins y Sauer, 1937; Boerma, 1976). En la actualidad existen regulaciones medio-ambientales fuertes que presionan la búsqueda de nuevos procesos más eficientes y menos contaminantes; la clave se encuentra en el tipo de catalizador.

Desde hace aproximadamente 20 años se vienen realizando investigaciones con catalizadores de metales del grupo VIII como rutenio con un segundo metal como el estaño que actúa como promotor; estos sistemas han permitido realizar la reacción de hidrogenación de metil-ésteres y ácidos grasos a condiciones más suaves, además estos metales presentan menor toxicidad que el cromo (Miyake et al, 2009). En uno de los primeros trabajos realizados con estos catalizadores, Narasimhan et al. (1990a; 1990b) demostraron que a través de catalizadores de Ru-Sn-B y Ru-Sn era posible hidrogenar selectivamente metil oleato a alcohol oleílico a 270° C y 4.4 MPa. Particularmente se encontró que la máxima selectividad al alcohol se presentó para una relación Sn/Ru de 2 (6). Posteriormente en un trabajo realizado por Cheah et al. (1992) se evaluó la hidrogenación de ácido oleico con Ru-Sn/Al₂O₃; en este estudio se analizó el efecto de variables como la relación atómica de los metales, el método de preparación, el tipo de soporte y el precursor de los metales entre otros sobre la conversión y selectividad hacia alcohol insaturado. Al igual que en el trabajo de Narasimhan et al se encontró una óptima relación Sn/Ru de 2; en cuanto al método de preparación, con el método sol-gel se obtuvo mejor actividad y selectividad que con el de impregnación y co-precipitación. Asimismo los catalizadores preparados de precursores sin cloro fueron los más activos. En otro artículo, Tang et al. (1994) analizaron más profundamente el efecto del método de preparación (impregnación vs sol-gel) sobre la reacción de hidrogenación de ácido oleico, pero los catalizadores se caracterizaron únicamente mediante difracción de rayos X y tamaño de poro, sin que se correlacionaran satisfactoriamente estos resultados con la actividad y selectividad de los catalizadores.

Otros estudios realizados en la última década en la síntesis de alcoholes grasos insaturados son los realizados por Pouilloux et al. (1998), De Oliveira et al. (2001) y Corradini et al. (2008). Estos han estudiado tanto el sistema de catalizadores basados en rutenio-estaño como cobalto-estaño sobre alúmina y dióxido de titanio. En particular se ha llevado a cabo la caracterización de estos catalizadores mediante técnicas como XPS, TPR y quimisorción de hidrógeno y CO. Se ha demostrado que el estaño actúa como promotor del rutenio o del cobalto hacia la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo pero que también promueve la formación de ésteres pesados a través de la transesterificación del alcohol formado con metil-ésteres de la materia prima. También se ha establecido que los sitios activos involucran sitios mixtos de Ru/SnOx. A pesar de estos trabajos realizados, a la fecha aún falta profundizar en el estudio de variables como el método de preparación y precursores así como la estabilidad de los catalizadores con el fin de que se puedan emplear a nivel industrial.

En este artículo se analiza la incidencia del método de preparación utilizado (sol-gel e impregnación) sobre la reacción de hidrogenación de metil oleato, correlacionando los resultados obtenidos de selectividad y conversión con la caracterización del catalizador mediante área superficial por adsorción de nitrógeno, SEM y TPR.

MATERIALES Y METODOS

El metil oleato (80% p/p), los precursores metálicos (RuCl₃.nH₂O, SnCl₂.2H₂O, isopropóxido de aluminio) así como la gamma alúmina y hexilenglicol fueron obtenidos de Sigma-Aldrich. Los catalizadores fueron obtenidos mediante el método de impregnación y mediante el método sol-gel

con un porcentaje fijo de rutenio del 2% y variando la relación atómica Sn/Ru (0, 0.5, 1 y 2). En los catalizadores de estaño monometálico se manejó un porcentaje de estaño de 4.7%. En el método de impregnación los precursores metálicos se disolvieron en agua y la γ -Al₂O₃, previamente desgasificada en nitrógeno se impregnó con esta solución de acuerdo al método descrito por Narasimhan et al. (1990a; 1990b). En el caso del método sol-gel se siguió el método de Cheah et al. (1994). Los precursores metálicos se mezclaron con etanol hasta disolver en un balón de fondo redondo. A la mezcla anterior se le añadió hexilenglicol (el peso del hexilenglicol se calculó en relación al del isopropóxido de aluminio con el fin de obtener una relación en peso isopropóxido/hexilenglicol igual a 0.86). Al montaje anterior se le adapta un sistema de reflujo y se coloca en un baño de aceite térmico sobre una plancha de calentamiento con agitación, a una temperatura de 80 a 90°C durante media hora obteniéndose una solución homogénea. Se adicionó el isopropóxido de aluminio y se continúa en reflujo por 4 horas más. Se añadió luego agua destilada ocurriendo la gelación de la mezcla de reacción y obteniéndose un sólido, que se deja durante 3 horas más en envejecimiento, sin agitación a la misma temperatura. Los sólidos obtenidos en ambos métodos se secaron bajo presión reducida. Antes de su uso los catalizadores se calcinaron en aire a 450°C y luego reducidos con hidrógeno a 450°C y pasivados en aire a temperatura ambiente. Los catalizadores se identifican en este artículo como Ru (Y) y Sn (Y) para los catalizadores monometálicos y como Ru-Sn-X (Y) para los bimetálicos. En estos X es la relación atómica Sn/Ru e Y es el método de síntesis que se codifica como "I", para impregnación y "SG" para sol-gel.

La composición tanto de las materias primas como de los productos de reacción se analizó por cromatografía gaseosa empleando una columna capilar de 50 m x 0.25 mm RTX-5 y detectores TCD-MS. El gas de arrastre fue hidrógeno. Las materias primas se derivatizaron a metil-ésteres y los productos se derivatizaron a los silil-éteres antes del análisis. Para los análisis micro-estructurales y EDX los sólidos secos se recubrieron con oro y se observaron con un microscopio electrónico de barrido con EDX (SEM:JSM-5910LV). Los análisis TPR se realizaron en un equipo fabricado en el laboratorio del grupo de investigación, compuesto de un controlador de flujo másico, un reactor tubular y un detector de conductividad térmica (TCD). Las muestras, previamente oxidadas en una corriente de oxígeno se calentaron en H₂/He a un rampa de calentamiento de 5°C/min de 25 a 450°C. Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un difractómetro Rigaku Miniflex empleando radiación CuK α entre 10 y 80°. Para los análisis de área superficial, tamaño y volumen de poro se empleó un analizador Gemini V (Micromeritics).

La reacción de hidrogenación se llevó a cabo en un reactor batch (27 mL) diseñado y fabricado en el grupo de investigación y equipado con agitación magnética. El reactor se cargó con el metil-éster y el catalizador; luego se purgó con hidrógeno cuatro veces a 2MPa para eliminar el aire. La temperatura se incrementó a 270°C a presión constante (2 MPa) y posteriormente se aumentó hasta 5 MPa dejándola estable durante la reacción.

RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización de catalizadores

La caracterización de los catalizadores sintetizados permitió establecer diferencias importantes según el método de preparación. Mediante los análisis SEM se observa que con el catalizador sol-gel (figura 1) se obtiene en general una superficie muy homogénea conformada casi en su totalidad por aluminio y oxígeno, es decir por el soporte de alúmina, sin que se alcancen a observar significativamente agregados de los metales estaño o rutenio. La superficie del catalizador impregnado (figura 2) es más heterogénea que la presentada por el catalizador sintetizado por el método sol-gel, observándose aglomerados de estaño y rutenio individualmente o mezclados, diseminados sobre el soporte de alúmina. Mediante los análisis de DRX (figura 3) se puede apreciar en el caso de los catalizadores monometálicos de estaño la ausencia de picos de difracción diferentes a los de la alúmina (35°, 45° and 66°) lo que puede deberse a afinidad que este metal presenta con la alúmina, lo que haría que se distribuya en partículas finas a lo largo del sólido. Para los catalizadores monometálicos de rutenio se evidencia la presencia de picos correspondientes a RuO₂ (28, 35 y 54°) que indican la re-oxidación del rutenio con el oxígeno del aire; no obstante para el catalizador obtenido por el método sol-gel se observa que los picos son menos prominentes. Esto indica agregados de partículas más pequeñas y así una mayor distribución de la fase metálica en el

soporte, con este método. En el caso de los catalizadores bimetálicos se aprecia la formación de especies Ru-Sn (32, 35 y 43°) pero al igual que con los catalizadores monometálicos se obtiene una mejor distribución de estas con el método sol-gel.

Con el método sol-gel se obtuvo una alta dispersión de los metales en todo el soporte además que pudieron haber quedado inmersos dentro del mismo. Estas propiedades son características del método de preparación sol-gel, que permite el mezclado íntimo de los precursores de los metales con el soporte, haciendo que aquellos queden homogéneamente distribuidos en el sólido, pero a la vez ocasiona que queden parcialmente encapsulados dentro del mismo, lo que hace que se pierda área catalítica. Esto, por ejemplo, fue reportado en un estudio con catalizadores rutenio-estaño, donde a través de análisis de difracción se corroboró que se obtuvieron partículas más finas y dispersas en el soporte con el método sol-gel comparado con el método de impregnación (Cheah et al., 1994). A su vez Park et al. (1998), verificaron que en el catalizador Pt/ γ -Al₂O₃ sol-gel las partículas de platino quedaron inmersas en el soporte. Con el método de impregnación a su vez se obtuvieron agregados de partículas metálicas permitiendo que exista mayor exposición de los metales sobre la superficie del catalizador, dada la forma de incorporación de ellos en el soporte.

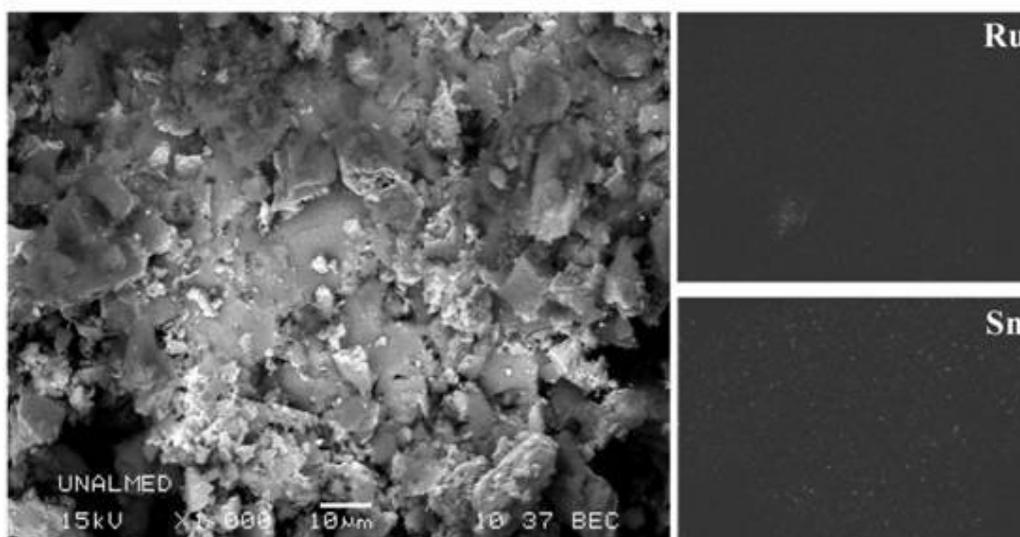


Fig. 1: Imagen a 1000x y mapeo elemental del catalizador Ru-Sn 2,0 (SG)

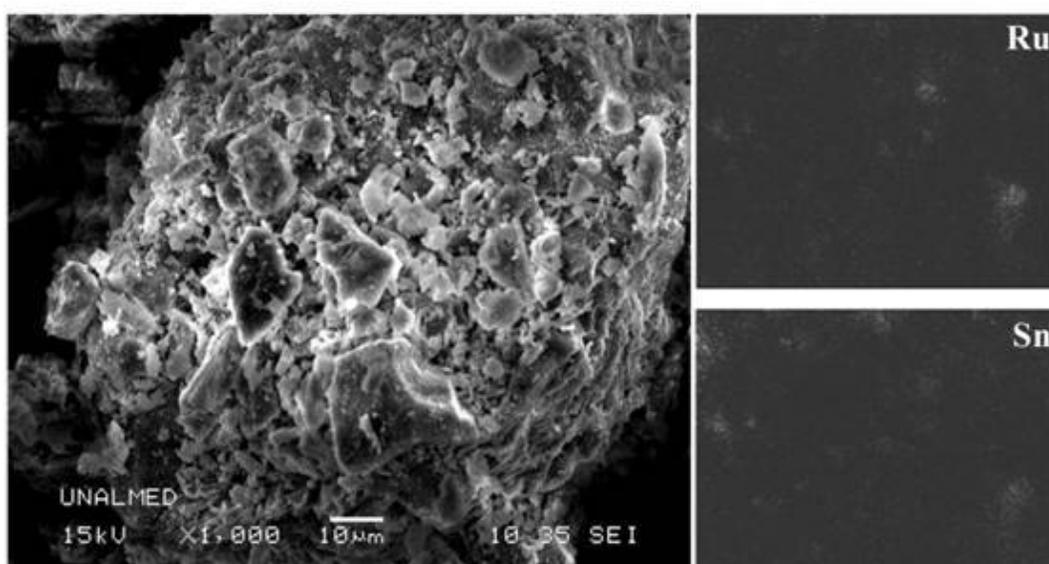


Fig. 2: Imagen a 1000x y mapeo elemental de catalizador Ru-Sn 2,0 (I)

Según los valores de las propiedades superficiales de los catalizadores bimetálicos de la tabla 1 se puede decir que los catalizadores sintetizados por el método sol-gel presentan valores de área superficial de más del doble que los impregnados. Esto es una característica de ese método, producir materiales con área superficial inusual. Todos los catalizadores se pueden considerar como mesoporosos; sin embargo el catalizador impregnado tiene en promedio un menor tamaño de poro así como menor variabilidad en la distribución de tamaños que el sol-gel. Esta menor variabilidad en los catalizadores impregnados puede deberse a que la estructura del soporte de alúmina estaría preformada en este caso, con una distribución más homogénea de tamaño de poro, no como en el caso de los catalizadores sol-gel donde el soporte se obtiene a partir del precursor isopropóxido de aluminio; y según pequeños cambios en las condiciones de gelación y secado se pueden obtener resultados diferentes cada vez.

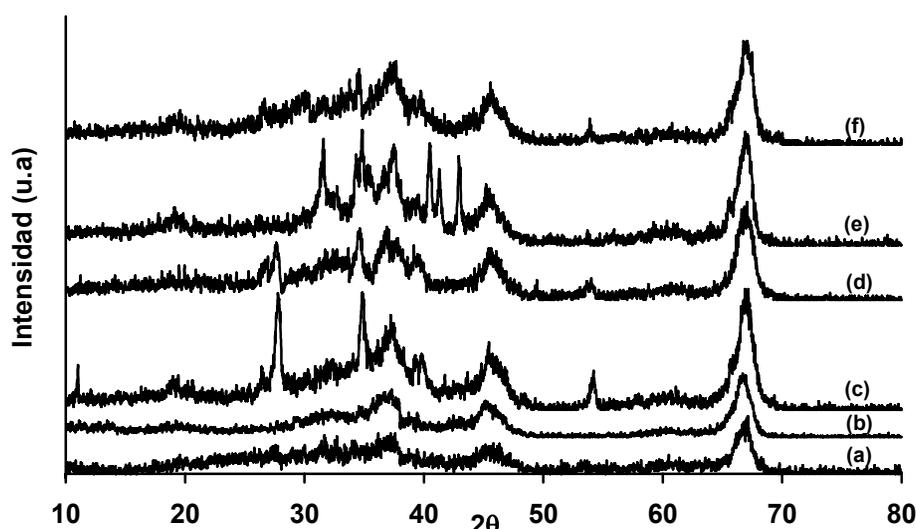


Fig. 3: Análisis de difracción de rayos X para catalizadores mono y bimetálicos. a) Sn (I) b) Sn (SG) c) Ru (I) d) Ru (SG) e) Ru-Sn 2,0 (I) f) Ru-Sn 2,0 (SG).

Tabla 1: Área superficial, volumen y tamaño de poro de catalizadores bimetálicos sintetizados

Catalizador	Área Superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
γ-Alúmina comercial	133.67	0.2561	5.793
Sn (I)	114.21	0.2314	5.649
Ru (I)	115.02	0.2298	5.539
Ru (SG)	301.24	1.487	13.640
Sn (SG)	307.54	0.9832	14.651
Ru-Sn 0,5 (I)	115.78	0.2245	5.651
Ru-Sn 1,0 (I)	115.02	0.2351	5.687
Ru-Sn 2,0 (I)	114.97	0.2122	5.587
Ru-Sn 0,5 (SG)	297,05	0.841	12.563
Ru-Sn 1,0 (SG)	315,32	1.248	13.879
Ru-Sn 2,0 (SG)	363.11	1.6495	15.400

Según la composición superficial obtenida por EDX (tabla 2) para dos catalizadores con la misma relación Sn/Ru (Sn/Ru=2) se puede observar que se presentó un mayor porcentaje de estaño con el sintetizado por sol-gel. Este efecto puede deberse en parte a la afinidad que este metal presenta con la alúmina, lo que haría que se distribuya en partículas finas a lo largo del sólido y también a la alta dispersión inherente al método sol-gel (Auroux et al., 2000). Adicionalmente se observa el alto contenido de cloro residual aun cuando los catalizadores se calcinaron y redujeron a 450 °C. Este

resultado ya ha sido reportado en otros trabajos, donde se evidenció que aún a 500°C no fue completamente eliminado, por lo que se requirió efectuar lavados con hidróxidos como el de amonio o potasio para eliminar la mayor parte de él (Mizukami et al., 1996; Mazzieri et al., 2003)

Tabla 2: Composición superficial obtenida por EDX de catalizadores sintetizados por impregnación y por sol-gel

Catalizador	Elemento	% en peso	% atómico
Ru-Sn 2,0 (I)	O	51.94	66.01
	Al	42.25	31.84
	Cl	2.01	1.47
	Ru	1.12	0.22
	Sn	2.63	0.46
Ru-Sn 2,0 (SG)	O	48.96	64.63
	Al	42.10	32.95
	Cl	1.95	1.16
	Ru	0.78	0.16
	Sn	6.22	1.11

Los análisis de TPR realizados (figura 4) muestran diferencias importantes para los catalizadores monometálicos o bimetálicos. El catalizador de estaño monometálico impregnado (Figura 4a) no presentó picos detectables en el rango estudiado de temperaturas, mostrando así baja reducibilidad, lo cual se ha atribuido a la fuerte interacción entre ese metal con la alúmina, que es comparable a la formación del compuesto SnAl₂O₅ según análisis de espectrometría Mössbauer de estaño (Larese et al., 2000; Fraga et al., 2005). Para el catalizador monometálico de rutenio impregnado (figura 4b) se obtuvieron básicamente dos picos, uno pequeño de máxima temperatura de 145 °C y otro mayor alrededor de 170 °C, lo cual está acorde a lo obtenido en otros estudios, donde se caracterizaron varios catalizadores de Ru/Al₂O₃ impregnados, preparados a partir de precursores cloruros (Betancourt et al., 1998; Fígoli, et al., 2003). En estos trabajos se atribuyó el pico de más baja temperatura a la reducción del RuCl₃, indicando que el cloro no había sido eliminado completamente después de la calcinación. El pico entre 170°C y 200°C correspondería a la reducción del óxido de rutenio. También se detectó la presencia otro pico más pequeño alrededor de 112°C, pero su identificación es difícil y podría corresponder a la reducción de especies desconocidas de rutenio (Betancourt et al., 1998). A su vez para el catalizador bimetálico (Figura 4c) se presentan tres picos; el primero alrededor de 145° que como se dijo antes indica la presencia de RuCl₃. Los otros dos picos, a 170°C y a 240°C, se pueden atribuir respectivamente a la reducción del RuO₂ y de especies de rutenio y estaño en interacción, indicando que el estaño disminuye la reducibilidad de los catalizadores (Hara y Endou, 2003). La presencia de las especies Ru-Sn ya había sido establecida en los análisis de DRX antes mostrados.

Los catalizadores monometálicos o bimetálicos preparados mediante el método sol-gel (Figura 4 d a f) presentaron picos de consumo de hidrógeno mucho menores que los impregnados aunque a temperaturas similares que los correspondientes catalizadores mono y bimetálicos. La menor intensidad de los picos podría indicar que el metal activo no se encontraba muy expuesto sobre la superficie del sólido sino parcialmente inmerso dentro del soporte ocasionando una menor accesibilidad del hidrógeno y por ende menor reducibilidad. Esto se ha reportado en el artículo de Park et al. (1998), antes mencionado, con el catalizador de Pt/ γ -Al₂O₃, donde se mostró que en el catalizador obtenido por el método sol-gel, el platino quedó parcialmente inmerso en el soporte, presentando menor quimisorción de hidrógeno comparada con el catalizador sintetizado por impregnación. Sin embargo, adicional a que el metal pudo haber quedado inmerso en el soporte también se debe considerar también la alta proporción de estaño superficial que se observó mediante EDX lo que pudo conllevar a un excesivo cubrimiento por parte de este metal sobre el rutenio, y que pudo incidir en la menor adsorción del hidrógeno.

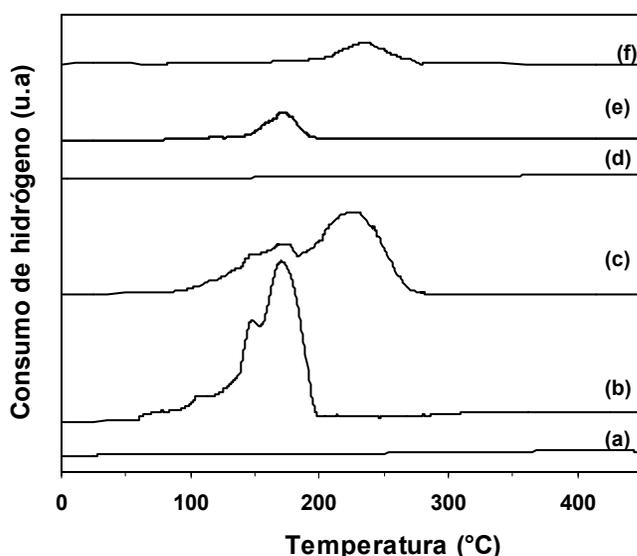


Fig. 4: TPR de catalizadores a) Sn (I) b) Ru (I) c) Ru-Sn 2,0 (I) d) Sn (SG) e) Ru (SG) f) Ru-Sn 2,0 (SG)

Análisis de productos de reacción

Al analizar las conversiones de metil oleato obtenidas en función del tiempo (figura 5) se observa que independientemente del método de preparación los catalizadores de rutenio fueron los más activos con conversiones casi totales del metil-éster, mientras que los catalizadores de estaño monometálicos presentaron conversiones casi nulas, lo que está de acuerdo con lo mostrado en los espectros de TPR antes mencionados. La adición de estaño disminuye la actividad de los catalizadores monometálicos de rutenio drásticamente ya que aún para la más baja carga del metal la conversión cae a valores máximos de 20%. Según lo reportado el estaño puede inhibir la actividad del catalizador al depositarse sobre los sitios activos o al favorecer la formación de ésteres pesados que impiden el acceso de hidrógeno (Pouilloux et al., 1998). De los dos métodos, el de impregnación presenta mayor actividad, lo que se puede relacionar con la mayor exposición de los metales sobre la superficie del catalizador, como se observó en los análisis SEM, favoreciendo la quimisorción de hidrógeno. De todos modos con los dos métodos de preparación se obtuvieron valores bajos de conversión alcanzando valores máximos del orden del 40%. Esto se debe posiblemente a la formación de ésteres pesados que inhiben la activación del hidrógeno molecular en las primeras etapas de la reacción; lo que se ha confirmado en otros estudios donde se muestra que se debe aumentar el tiempo de reacción mínimo a 10 horas para observar conversiones mayores del 50% (Mendes et al., 2001).

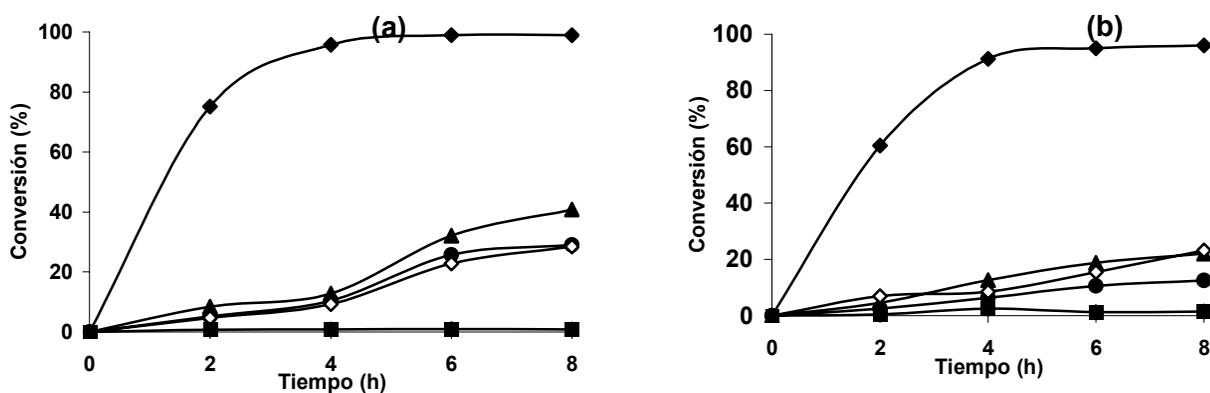


Fig. 5: Hidrogenación de metil oleato comercial. Conversión en función del tiempo de catalizadores: (a) sintetizados por impregnación (b) sintetizados por el método sol-gel. (♦) Ru; (□) Sn; (●) Ru-Sn 0,5; (⋈) Ru-Sn 1,0 (◇) Ru-Sn 2,0.

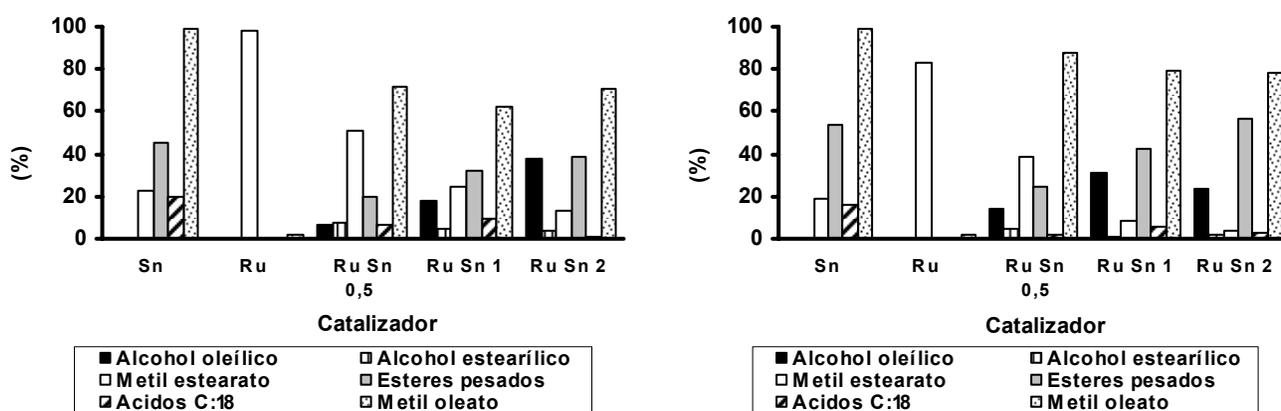


Fig. 6: Selectividad y porcentaje de metil oleato sin reaccionar para catalizadores (a) sintetizados por impregnación (b) sintetizados por el método sol-gel en la hidrogenación de metil oleato comercial. Tiempo de reacción: 8 horas.

Los catalizadores de rutenio monometálicos son muy activos en la reacción de hidrogenación, sin embargo tienen selectividad nula hacia el alcohol insaturado independientemente del método de preparación, siendo el principal producto el metil éster saturado. No obstante, pequeñas cargas de estaño modifican la selectividad de los catalizadores (figura 6). Dependiendo de la relación Sn/Ru se presentaron como principales productos de reacción: el metil estearato, que es el éster saturado producto de la hidrogenación del enlace olefínico del metil oleato, o los ésteres pesados producto de la reacción de transesterificación entre el metil oleato y el alcohol formado (figura 6). En general para los dos métodos de preparación al aumentar la relación Sn/Ru se disminuye la formación de metil-estearato y se aumenta la de ésteres pesados, lo cual se explica teniendo en cuenta que el estaño actúa como promotor al aumentar la afinidad del catalizador por el grupo carbonilo y disminuir la interacción con el enlace olefínico, sin embargo al mismo tiempo aumenta la velocidad de la reacción de transesterificación que se puede catalizar por ácidos o bases (Pouilloux et al., 1998; Mbaraka y Shanks, 2005). En cuanto a la formación de alcohol oleílico, con ambos métodos se presentó una relación máxima para la cual se obtuvo en mayor proporción. Con el método de impregnación se presentó para una relación Sn/Ru de 2; pero con el método sol-gel la selectividad hacia el alcohol fue máxima para la relación Sn/Ru de 1. Esto se puede explicar con base a la mayor dispersión que se obtiene con ese método y que permite una mayor interacción entre los metales, haciendo que se conformen sitios bimetálicos de manera apreciable aún a bajas cargas de estaño. Esto se evidenció en los análisis DRX y EDX de los catalizadores; en particular con este último se observó un porcentaje superficial de estaño de aproximadamente el doble con los sol-gel comparados con los impregnados. Para la óptima relación Sn/Ru se obtuvo menor actividad catalítica así como menor selectividad hacia el alcohol insaturado con el método sol-gel comparado con el método de impregnación, sin embargo el porcentaje de ésteres pesados fue mayor con el sol-gel. Esto se puede deber al mayor porcentaje superficial de estaño que se obtiene con el método sol-gel mostrado en los análisis EDX; actuando este metal como catalizador en la reacción de transesterificación (figura 7)

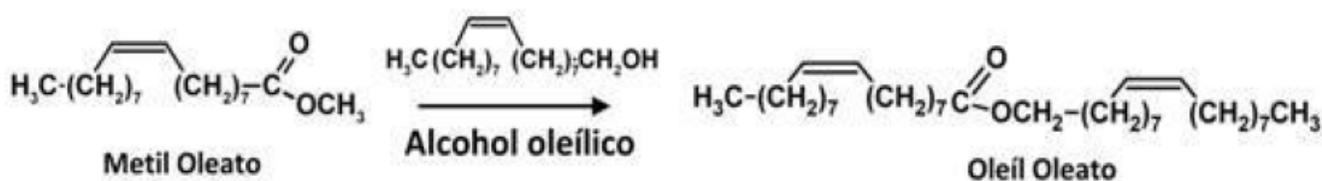


Fig. 7: Reacción de transesterificación de metil oleato y alcohol oleílico

CONCLUSIONES

La hidrogenación selectiva de metil oleato se ha estudiado mediante catalizadores bimetálicos y monometálicos de rutenio y estaño a presión moderada. El estaño modifica las propiedades del rutenio, disminuyendo su actividad y tornando el catalizador selectivo al grupo carbonilo. Asimismo como principal reacción secundaria está la formación de ésteres pesados. El método de preparación sol-gel permite una buena dispersión de los metales en el soporte pero ocasiona una baja reducibilidad del catalizador posiblemente a la menor exposición del metal activo sobre la superficie, en comparación con el método de impregnación. Esto se ve reflejado en la reacción de hidrogenación, ya que los catalizadores preparados por impregnación fueron más activos. Asimismo se presentó una relación atómica Sn/Ru para cada método que permitió la máxima selectividad al alcohol insaturado. Con el sol-gel fue 1 y para el de impregnación fue 2, indicando así un mejor aprovechamiento del estaño como promotor con el sol-gel, sin embargo hay mayor formación de ésteres pesados también con este último. Los mejores resultados (28% de conversión y 38% de selectividad) se obtuvieron con el catalizador impregnado, relación Sn/Ru= 2 y un tiempo de reacción de 8 horas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a Colciencias y a la Universidad de Antioquia por la financiación del proyecto: "Síntesis de alcoholes grasos insaturados a partir del aceite de palma empleando procesos de hidrogenación selectiva" Código: 1115-07-17789.

REFERENCIAS

Adkins, H y J. Sauer; *The selective hydrogenation of unsaturated esters to unsaturated alcohols*. J. Am. Chem. Soc.: 59 (1), 1-3 (1937).

Auroux, A., D. Sprinceana, y A. Gervasini; *Support effects on de-Nox catalytic properties of supported tin oxides*, J. of Catal.: 195(1), 140-150 (2000).

Betancourt, P. y otros cuatro autores; *A study of the ruthenium-alumina system*, Appl. Catal. A: Gen.: 170(2), 307-314 (1998).

Boerma, H.; *Preparation of copper and zinc chromium oxide catalysts for the reduction of fatty acid esters to alcohols*, In Preparation of catalysts, Studies in Surface Science and Catalysis by B. Delmon, P. A. Jacobs and G. Poncelet. Elsevier Scientific Publishing Company, Vol 1, pp 105-115, New York, USA (1976).

Cheah, K.Y. y otros cinco autores; *Selective hydrogenation of oleic acid to 9-octadecen-1-ol: catalysts preparation and optimum reaction conditions*, J. Am. Oil. Chem. Soc.: 69 (5), 410-416 (1992).

Cheah, K.Y. y otros cuatro autores; *Hydrogenation of 9-octadecenoic acid by Ru-Sn-Al₂O₃ catalysts: effects of catalyst preparation method*. J. Am. Oil. Chem. Soc., 71, 501-506 (1994).

Corradini, S.A y otros cuatro autores; *Characterization and hydrogenation of methyl oleate over Ru/TiO₂, Ru-Sn/TiO₂ catalysts*, J. Non-Cryst. Solids: 354 (42-44), 4865-4870 (2008).

De Oliveira, K., Y. Pouilloux, y J. Barrault; *Selective hydrogenation of methyl oleate into unsaturated alcohols in the presence of cobalt-tin supported over zinc oxide catalysts*, J. Catal.: 234(1), 230-237 (2001).

Fígoli, N.S., y otros cuatro autores; *XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts*, Appl. Surf. Sci.: 210 (3), 222-230 (2003).

Fraga, M.A., S.M. Dos Santos, A.M. Silva y E. Jordao, *Performance of RuSn catalysts supported on different oxides in the selective hydrogenation of dimethyl adipate*, Catal. Today: 107-108, 250-257 (2005).

- Hara, Y. y K. Endou; *The drastic effect of platinum on carbon-supported ruthenium-tin catalysts used for hydrogenation reactions of carboxylic acids*. Appl. Catal. A: Gen.: 239(1-2), 181-195 (2003).
- Hill, E.F, G.R Wilson, y E.C. Steinle; *Production, properties and uses of fatty alcohols*, Ind. Eng. Chem.: 46 (1), 1917-1921 (1954).
- Kreutzer, U.; *Manufacture of fatty alcohols based on natural fats and oils*, J. Am. Oil. Chem. Soc.: 61(2), 343-348 (1984).
- Larese, C., J. M. Campos-Martin, y J.L. Fierro; *Alumina-and zirconia-alumina-loaded tin-platinum. surface features and performance for butane dehydrogenation*, Langmuir: 16(26), 10294-10300 (2000).
- Mazzieri, V.; *Effect of chlorine on the properties of Ru/Al₂O₃*, Ind. Eng. Chem. Res.: 42(11), 2269-2272 (2003)
- Mbaraka, I.K. y B.H. Shanks; *Design of multifunctionalized mesoporous silicas for esterification of fatty acid*, J Catal.: 229(2), 365–373 (2005).
- Mendes, M.J., O.A.A. Santos, E. Jordao y A.M. Silva; *Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts*, Appl. Catal. A: Gen.: 217 (1), 253-262 (2001).
- Miyake, T. y otros siete autores; *Alcohol synthesis by hydrogenation of fatty acid methyl esters on supported Ru–Sn and Rh–Sn catalysts*, Appl. Catal. A: Gen.: 364 (1-2), 108-112 (2009).
- Mizukami, F. y otros cinco autores; *Effects of raw materials and preparation methods of catalysts on the selective hydrogenation of ethyl phenylacetate*, J. Am. Oil. Chem. Soc.: 73(4), 465-469 (1996).
- Narasimhan, C.S, V.M. Deshpande, y K. Ramnarayan; *Studies on ruthenium-tin boride catalysts I. Characterization*, J. Catal.: 121 (1), 165-173 (1990a).
- Narasimhan, C.S, V.M. Deshpande, y K. Ramnarayan; *Studies on ruthenium-tin boride catalysts II. hydrogenation of fatty acid esters to fatty alcohols*, J. Catal.: 121(1), 174-182 (1990b).
- Park, S. B., I.H. Cho, S.J. Cho, R. Ryoo; *Investigation of Pt/γ-Al₂O₃ catalysts prepared by sol-gel method. XAFS end ethane hydrogenolysis*, J. Catal.: 173(1), 295-303 (1998).
- Pouilloux, Y., F. Autin, C. Guimon, y J. Barrault; *Hydrogenation of fatty esters over ruthenium-tin catalysts; characterization and identification of active centers*, J. Catal.: 176 (1), 215-224 (1998).
- Tang, T.S. y otros cuatro autores; *Hydrogenation of 9-octadecenoic acid by Ru-Sn-Al₂O₃ catalysts: effects of catalyst preparation method*, J. Am. Oil. Chem. Soc.: 71 (5), 501-506 (1994).
- Voeste, T y H. Buchold; *Production of fatty alcohols from fatty acids*. J. Am. Oil. Chem. Soc.: 61(2), 350-352 (1984).