

## SÍNTESIS DE CATALIZADORES Ru-Ni SOPORTADOS EN $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA LA HIDROGENACIÓN DE PALMITATO DE METILO DERIVADO DEL ACEITE DE PALMA Y CONVERSIÓN A ALCOHOL CETÍLICO

Miguel Rojas<sup>a</sup>, Harlich Castañeda<sup>a</sup>, José Luis Cconislla<sup>a</sup>, Enrique Neira<sup>a</sup>,  
Rosario Sun Kou<sup>b</sup>, Gino Picasso<sup>a\*</sup>

### RESUMEN

Se prepararon catalizadores basados en Ru-Ni soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el método de impregnación húmeda con ajuste de pH. El área superficial de los catalizadores soportados fue mayor que el correspondiente al soporte con isotermas de adsorción correspondientes a sólidos micro-mesoporosos. Los difractogramas de las catalizadores reducidos Ru-Ni fueron similares al del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sugiriendo la formación de fases altamente dispersas. El análisis TGA reveló la pérdida de masa menor al 20 %, que corroboraría el paso de los hidróxidos de rutenio y níquel hacia sus respectivos óxidos. Los perfiles de reducción de los catalizadores mixtos Ru-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron menores consumos de H<sub>2</sub> que los correspondientes al Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, revelando posibles interacciones entre la fase metálica con el soporte. En la hidrogenación del palmitato de metilo, realizada en condiciones de operación de un reactor batch, se obtuvo mayor actividad relativa con el catalizador de Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con menores tiempos de reacción, en comparación Ru-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, la selectividad a la formación de alcohol cetílico aumentó del 2,8 obtenido con el catalizador basado en Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta un valor de 12,5 %, con el catalizador mixto Ru-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicando la importante influencia del Ni en la formación de sitios ácidos selectivos para la hidrogenación del palmitato de metilo en posición carbonílica.

**Palabras clave:** Ru-Ni,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alcohol cetílico, hidrogenación, palmitato de metilo.

---

<sup>a</sup> Laboratorio de Investigación de Físicoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú, \*gpicasso@uni.edu.pe

<sup>b</sup> Departamento de Ciencias-Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801-Lima 32

## **SYNTHESIS OF CATALYSTS BASED ON Ru-Ni SUPPORTED ON $\gamma$ - $Al_2O_3$ FOR THE HYDROGENATION OF METHYL PALMITATE DERIVED FROM PALM OIL AND CONVERSION TO CETYL ALCOHOL**

### **ABSTRACT**

Catalysts based on Ru-Ni supported on  $\gamma$ - $Al_2O_3$  were prepared by the wet impregnation method with pH adjustment. The surface area of the supported catalysts was greater than that corresponding to the support with the adsorption isotherms corresponding to microporous solids. The diffractograms of the reduced Ru-Ni catalysts were similar to that of the  $\gamma$ - $Al_2O_3$  support, suggesting the formation of highly dispersed phases. The TGA analysis revealed the mass loss of less than 20 % that would corroborate the transition of ruthenium and nickel hydroxides to their respective oxides. The reduction profiles of the Ru-Ni/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  showed lower H<sub>2</sub> consumption than those corresponding to Ru/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , revealing possible interactions between the metal phase and the support. In the hydrogenation of methyl palmitate, carried out under the operating conditions of a batch reactor, the activity was higher with the Ru/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  catalyst with shorter reaction times, in comparison with Ru-Ni/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ . However, the selectivity to the formation of cetyl alcohol increased from 2.8 obtained with the Ru/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  only up to 12.5%, with the mixed catalyst Ru-Ni/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  indicating the important influence of Ni on the formation of selective acidic sites in the hydrogenation of methyl palmitate in carbonyl position.

**Key words:** Ru-Ni,  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , cetyl alcohol, hydrogenation, methyl palmitate.

### **INTRODUCCIÓN**

Hace más de 30 años, en la Amazonia peruana se introdujo el cultivo de la palma aceitera como fuente de material oleaginoso para alimentos, básicamente para el consumo local. En la actualidad las plantaciones superan las 30 000 hectáreas, cuyo volumen de producción en aceite supera a la demanda en alimentos. Una alternativa para uso está orientada en su aplicación como biocombustible, transformándolo en biodiesel, el cual ha presentado ciertos problemas. El problema radica en la fracción saturada que se convierte en un residuo, para ello se ha planteado reducir el palmitato de metilo para convertirlo en alcohol cetílico, producto de alto valor agregado por el alto consumo local en la industria cosmética. En la actualidad, todo el alcohol cetílico que se emplea en el Perú es importado<sup>1</sup>.

La transformación del palmitato de metilo a alcohol cetílico, mediante la reacción de hidrogenación de metil ésteres requiere la utilización de catalizadores eficientes para la hidrogenación en posición carbonílica. En partículas, catalizadores metálicos basados en un metal noble del grupo VIII (Pt, Rh, Ru, etc.) para la activación de moléculas de hidrógeno y de un promotor catalítico como Ni, Co, Sn, Ge, Fe, entre otros<sup>2,3</sup>, para activar el grupo

carbonilo de la molécula reaccionante. Por otro lado, el rendimiento de estos metales puede ser mejorado mediante el uso de un óxido reducible como soporte:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ , entre otros, por ello es de interés científico encontrar un sistema catalítico más adecuado para obtener preferentemente alcohol cetílico. Sin embargo, algunos otros soportes como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  pueden jugar un rol importante en la dispersión de las partículas del catalizador que podría contribuir junto a su acidez a la hidrogenación selectiva en posición carbonílica<sup>4</sup>.

Sí bien existe información sobre la hidrogenación de metil ésteres para la obtención de alcoholes a partir de ácidos grasos con catalizadores de rutenio, la gran mayoría de publicaciones aborda sistemas catalíticos rutenio-estaño soportados para hidrogenación de metil oleato. Los catalizadores rutenio-níquel no han sido muy estudiados para la hidrogenación de palmitato de metilo, sin embargo, han sido estudiados en diferentes reacciones como hidrogenación de acetonitrilo<sup>5</sup> benceno<sup>6</sup>, ácido levulinico<sup>7</sup>, hidrogenólisis de guaiacol en fase acuosa<sup>8</sup> y de 3-hidroxipropanal<sup>9</sup>. De lo anterior, diversos autores mencionan que el sistema metálico Ru-Ni podría mostrar una actividad catalítica superior, además de selectividad y resistencia a la desactivación que los catalizadores monometálicos<sup>9</sup>. Por eso, la utilización del rutenio, en conjunto con un metal de transición como el níquel, permitiría hacer uso de un promotor de bajo costo y accesible en el mercado. A pesar del efecto positivo sobre la actividad hidrogenante e hidrogenolítica, la formación de subproductos no deseados es igualmente importante. En condiciones industriales, alcanos y ésteres son los principales entre dichos subproductos<sup>10</sup>.

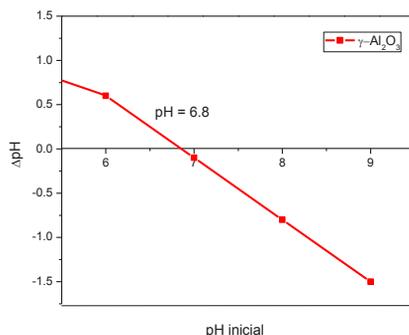
Con esta premisa, en este proyecto se han explorado diferentes catalizadores y soportes. En esta primera etapa se preparó una serie de catalizadores basados en Ru-Ni soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con diferentes composiciones: Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Ru-Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y caracterizados por análisis termogravimétrico difracción de rayos X, sorción de  $\text{N}_2$  y reducción a temperatura programada de  $\text{H}_2$  para conocer sus propiedades fisicoquímicas y relacionarlos con la actividad catalítica. Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor batch a 270 °C y 800 PSI de presión, con agitación magnética (800 rpm), los productos de reacción se centrifugaron y fueron cuantificados por cromatografía de gases.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Determinación del punto de carga cero (ZP0)

Previo a la preparación de los catalizadores soportados, se determinó el punto de carga cero del soporte, la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , con el objetivo de encontrar el pH adecuado de la suspensión metálica, donde la solución precursora y el soporte estén en íntimo contacto, así como favorecer la atracción de las especies catiónicas de  $\text{Ru}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  sobre la superficie del soporte. El método experimental consiste en medir el cambio de pH al ponerse en contacto la alúmina con diversos patrones con un pH ácido y básico definido. Se registra los cambios de pH (obtenidos por titulación) en función del pH inicial del patrón, obteniendo la figura 1. Como se observa, el soporte presentó un valor de ZP0 de 6,8, mostrando un ligero carácter ácido. Este valor es cercano a los determinados por otros autores<sup>11</sup>.

De la curva de ZP0 se puede inferir que ajustando el pH de la suspensión a un valor de  $\text{pH}=8$ , se puede obtener una superficie de carga negativa para el soporte, de modo que haya una mayor atracción entre los cationes (componentes activos en la reacción de hidrogenación) y el soporte catalítico.



**Figura 1.** Determinación de punto de carga cero (ZP0) del soporte  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Síntesis de catalizadores

Se sintetizaron catalizadores metálicos de rutenio y níquel, soportados en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aldrich) por el método de co-impregnación húmeda, ajustando el pH de la solución precursora a un  $\text{pH}=8,0$  para asegurar la precipitación controlada de las especies metálicas catiónicas. Luego, se procedió a una reducción en flujo de  $\text{H}_2$ . Los precursores de rutenio y níquel fueron los siguientes: tricloruro de rutenio hidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich) y nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich). Las soluciones de los precursores catalíticos con las cantidades adecuadas de sal inorgánica fueron preparadas de tal manera de obtener una carga metálica nominal total de 4 % en peso, respecto al soporte para los catalizadores monometálicos y 5 % para los catalizadores bimetálicos. Estas cargas se definieron de esta manera con el objetivo de obtener una monocapa dispersa en la superficie del soporte. La cantidad de soporte empleado fue, en promedio, de 1 g. En la tabla 1 se presentan las formulaciones de los catalizadores preparados.

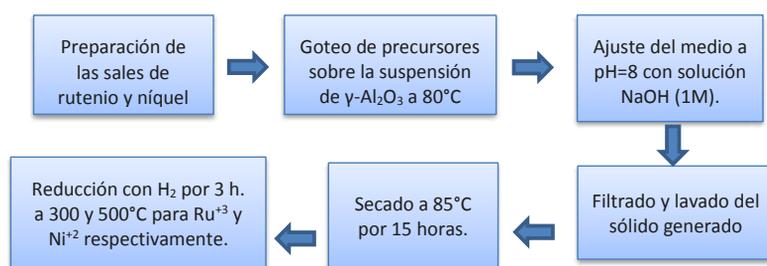
**Tabla 1.** Relaciones nominales de pesos de las sales metálicas empleados para la preparación de los catalizadores basados en Ni-Ru soportados en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Carga(%)	% Ru*	% Ni*	Peso Ru (g)	Peso Ni (g)	Peso sal Ru (g)	Peso sal Ni (g)
4	4	-	0,04	-	0,0963	-
5	4	1	0,04	0,01	0,0963	0,0495
4	-	4	-	0,04	-	0,1982

(\*) Calculado respecto al peso del soporte

La síntesis de los catalizadores consistió preliminarmente en la preparación de soluciones precursoras con las concentraciones en peso requeridas para cada carga metálica. Las soluciones precursoras fueron introducidas en una bureta para posterior goteo, por otro lado, el soporte catalítico fue vertido en un vaso junto con 60 mL de agua ultrapura a  $80^\circ\text{C}$  y en

agitación magnética. Las soluciones fueron puestas en contacto mediante goteo lento con el soporte agitado. El pH del medio fue ajustado a 8 (de acuerdo al punto de carga cero del soporte) con una solución de NaOH (1M), manteniéndolo por 15 minutos. Concluido el tiempo se filtró en caliente y se lavó el sólido varias veces con agua ultrapura para eliminar los restos de NaOH. Las muestras fueron secadas a 85°C por 15 h y reducidas en flujo de H<sub>2</sub> (50 mL/min) por 3 h a 300 y 500°C (10°C/min) para los catalizadores de Ru y Ni, respectivamente. El catalizador bimetalico fue reducido a 300°C, pues en estas condiciones se obtuvieron los componentes metálicos activos para la reacción<sup>11</sup>. Por último, los catalizadores reducidos en H<sub>2</sub> fueron almacenados en frascos de vidrio en atmósfera de helio. El procedimiento se resume en la figura 2.



**Figura 2.** Esquema de preparación de los catalizadores Ru-Ni soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Actividad de los catalizadores

Los catalizadores fueron testeados en la hidrogenación del palmitato de metilo en medio líquido dentro de un reactor batch de acero inoxidable que se presenta en la figura 3, con agitación magnética. Las condiciones de reacción fueron 260 °C (controlada por un sistema de control de temperatura Autonics serie TZN4S) y 800 PSI de presión (controlada por un manómetro marca Stiko serie EN 837-1). El reactor se cargó con 6 mL de palmitato de metilo (Aldrich) disuelto en 80 mL de n-dodecano y 200 mg del catalizador. El reactor batch cuenta con válvulas de ingreso de gases (nitrógeno e hidrógeno), válvula de retiro de muestra y válvula de seguridad.

Los experimentos catalíticos se realizaron introduciendo el catalizador junto con el palmitato de metilo en estado líquido y el n-dodecano, luego se realizó dos purgas, inyectando N<sub>2</sub> para eliminar el oxígeno del sistema de reacción, para ello se abrió la válvula del gas y se presionó con N<sub>2</sub> el reactor, dejando escapar el gas después de unos segundos con la apertura de la válvula de alivio. Luego, se cargó el reactor con el mismo gas y se aumentó la temperatura hasta 260 °C. Establecida la temperatura de trabajo y la presión dentro del reactor con N<sub>2</sub> (5.51 MPa), se realizó el cambio de gas del medio con H<sub>2</sub>, (pureza 99 %) y fijando en este momento el tiempo de inicio de la reacción (muestra 0). Las condiciones de reacción se resumen en la tabla 2. El tiempo de reacción fue de aproximadamente 15 h y durante el transcurso del mismo se realizaron diversas tomas de muestra en un intervalo de tiempo determinado (en promedio cada 3 h).



Figura 3. Reactor batch para la hidrogenación de palmitato de metilo.

Tabla 2. Condiciones de reacción de la hidrogenación de palmitato de metilo.

Volumen de palmitato de metilo	6 mL
Volumen de n-dodecano	80 mL
Masa del catalizador	200 mg
Presión de $\text{H}_2$	800 PSI (54 atm)
Temperatura de reacción	260°C

### Caracterización de los catalizadores y productos de reacción

Los catalizadores fueron caracterizados por las siguientes técnicas:

**Titulación potenciométrica:** Técnica empleada para determinar el punto de carga cero del soporte. Se utilizó un potenciómetro (marca Inolab, modelo pH7310). Previamente se preparó soluciones (50 mL) ajustadas a pH 5, 6, 7, 8 y 9 con HCl (0,1M) o NaOH (0,1 M) según sea el caso. Posteriormente, a cada vaso con solución, se le agregó 50 mg de soporte y se sometió a agitación magnética por 24 horas. Finalmente, se filtró las soluciones y se midió el pH final de la solución filtrada, realizando una gráfica de  $\Delta$  pH vs pH inicial cuya intersección con el pH inicial fue el pH de carga cero.

**Difracción de rayos X:** Empleado para la determinación de las fases cristalinas de los catalizadores y soporte. Se utilizó un difractómetro de rayos X Bruker, D2 PHASER equipado con una fuente de radiación  $K\alpha$  de Cu ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) con un potencial de 30 kV y una intensidad de 10 mA. Los datos generados fueron colectados bajo un rango de escaneo que comprende desde 10 a 90° con un tamaño de paso  $2\theta$  de 0,02°/s y fueron procesados con el software HighScore Plus.v.3.0 utilizando la base de datos de referencia COD (Crystallography Open Database).

**Sorción de  $\text{N}_2$  (método BET):** Para la medición de la superficie específica de los catalizadores y soporte, se usó un equipo Gemini VII 2390 de Micromeritics a -196°C en nitrógeno líquido, previamente se desgasificó 50 mg del catalizador en Helio (99 %) a 200°C por 1,5 horas en un sistema desgasificador Flow Prep 060 de Micromeritics.

**Reducción a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>):** Se utilizó para la determinación de las especies reducibles. Los perfiles fueron medidos en un equipo ChemiSoft TPx de Micromeritics, equipado con un detector TCD desde 25 a 800 °C a razón de 10°C/min con un flujo de 10% H<sub>2</sub> – 90 % N<sub>2</sub>, para ello, previamente, se desgasificó 50 mg de muestra en un flujo de N<sub>2</sub> (25mL min<sup>-1</sup>) a 200°C por 40 minutos. El consumo de H<sub>2</sub> se registró en un detector de conductividad térmica (TCD).

**Análisis termogravimétrico (TGA):** Utilizado para medir la variación de peso de una muestra, frente a la temperatura. Los perfiles fueron realizados usando un equipo modelo STA 6000 de Perkin-Elmer, para lo cual se utilizó 5 mg de muestra, llevando hasta una temperatura máxima de 600°C con una rampa de temperatura (10°C/min) bajo un flujo de N<sub>2</sub> (20 ml/min).

**Cromatografía de gases (GC):** El seguimiento de productos de reacción fue realizado en un cromatógrafo de gases GC-VARIAN-450, equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar Superlcowax 10, (30 m x 0,53 mm x 0,25 μm).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

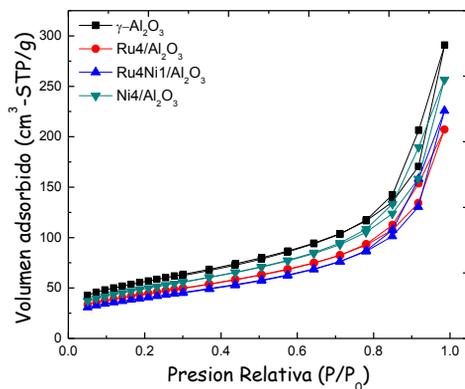
### A. Caracterización de catalizadores

#### 1. Sorción de N<sub>2</sub> (método BET)

Las isotermas de sorción de N<sub>2</sub> mostraron información sobre el área superficial y la dimensión del poro medio. La tabla 3 muestra que los catalizadores Ru4/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni4/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaron valores de área superficial (155 y 174 m<sup>2</sup>/g) superiores al soporte (153 m<sup>2</sup>/g). Este incremento del área superficial podría estar relacionado con la formación de hidróxidos metálicos dispersos en la superficie del soporte<sup>13</sup>. Por otro lado, el catalizador Ni4/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó menor área superficial (142 m<sup>2</sup>/g) respecto al soporte, probablemente debido a que las fases formadas se depositaron en la zona mesoporosa. La figura 4 muestra que las isotermas de las muestras son del tipo IV, de acuerdo a la clasificación IUPAC, característicos de materiales micro-mesoporos, con preponderancia de la mesoporosidad. Todas las muestras presentaron poros cilíndricos, con bucles de histéresis tipo H1. El diámetro medio de los poros se determinó por el método BJH (Barret-Joyner-Halenda).

**Tabla 3.** Propiedades texturales de los catalizadores Ru-Ni soportados en γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

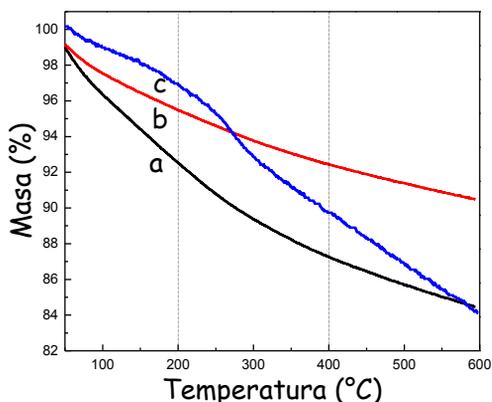
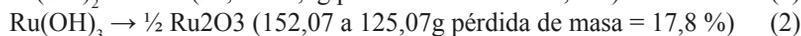
Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>meso</sub> (m <sup>2</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	153	11	142	18,4	0,9
Ru4/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	155	14	141	10,2	0,3
Ru4Ni1/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	142	13	161	11,6	0,4
Ni4/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	174	15	127	10,8	0,3



**Figura 4.** Isotermas de sorción de  $\text{N}_2$  de los catalizadores reducidos (a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Ru4/Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Ru4Ni1/Al}_2\text{O}_3$ , (d)  $\text{Ni4/Al}_2\text{O}_3$ .

## 2. Análisis termogravimétrico

El termograma de la serie de precursores Ru-Ni, soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , presenta porcentajes de pérdida de masa menores al 20 %. En la figura 5 se puede apreciar que la muestra  $\text{Ni4/Al}_2\text{O}_3$  presenta pasos de descomposición más definidos respecto a  $\text{Ru4/Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ru4Ni1/Al}_2\text{O}_3$ . El primer paso de pérdida de masa se encuentra entre 30-200°C que puede ser atribuido a la eliminación de agua fisisorbida en la superficie del precursor, el segundo paso de pérdida de masa se encuentra entre 200-400°C, asociado a la descomposición de especies precursoras como iones hidroxilo, que son generados en la etapa de preparación de los catalizadores a la formación de los óxidos, como se aprecia de manera aproximada en los cálculos mostrados para las muestras basadas en óxido de Ni puro (ec.1) y óxido de Ru puro (ec.2).



**Figura 5.** Perfiles de TGA de las muestras: (a)  $\text{Ru4/Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Ru4Ni1/Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Ni4/Al}_2\text{O}_3$ .

### 3. Análisis por difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas de los catalizadores de Ru-Ni, soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , son mostrados en la figura 6; en ella se puede apreciar solo los picos correspondientes al soporte, localizados en las posiciones  $37,1^\circ$ ,  $39,6^\circ$ ,  $45,7^\circ$ ,  $67,0^\circ$ , adscritos a los planos (311), (222), (400), respectivamente, en concordancia con el patrón cristalográfico (ICDD PDF 10-0425), con ausencia de los picos de difracción asociados a especies de rutenio o níquel, debido posiblemente a una alta dispersión del catalizador hasta un nivel no detectable por la técnica XRD.

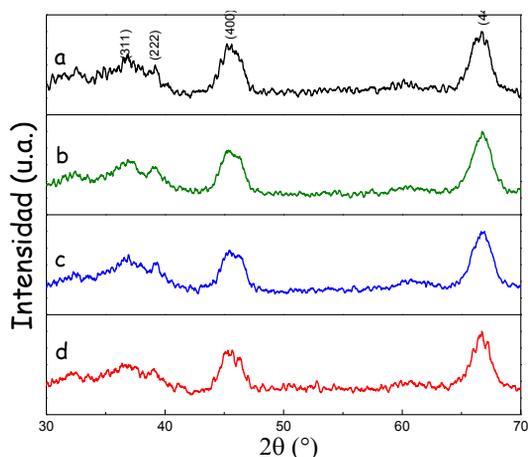


Figura 6. Difractogramas de los catalizadores: (a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Ru}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Ni}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (d)  $\text{Ru}_4\text{Ni}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$

8

### 4. Reducción a temperatura programada (TPR)

La figura 7 muestra el catalizador  $\text{Ni}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  con dos picos de reducción comprendidos entre  $200$  y  $500^\circ\text{C}$ , con máximos en  $270^\circ\text{C}$  y  $365^\circ\text{C}$  asociados a especies de  $\text{NiO}$  con diferentes fuerzas de interacción con la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>14</sup>. En contraste la muestra  $\text{Ru}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , presentó cuatro picos de reducción. Los dos primeros con máximos de consumo de  $\text{H}_2$  en  $86$  y  $125^\circ\text{C}$  atribuidos posiblemente a la reducción de hidróxidos de rutenio interactuando en menor y mayor grado con el soporte, respectivamente; otro pico alrededor de  $220^\circ\text{C}$  asociado a la reducción de  $\text{Ru}_2\text{O}_3$ <sup>15</sup>. Finalmente, la presencia de un pico pequeño a  $408^\circ\text{C}$  se puede atribuir a la reducción de partículas de  $\text{Ru}_2\text{O}_3$ , interactuando con el soporte. La muestra bimetalica  $\text{Ru}_4\text{Ni}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$  evidenció una disminución considerable del consumo de  $\text{H}_2$  por parte de las especies de rutenio al agregar  $1\%$  de níquel, lo que podría dar un indicio de una fuerte interacción entre las partículas de rutenio y níquel o de estas partículas con el soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

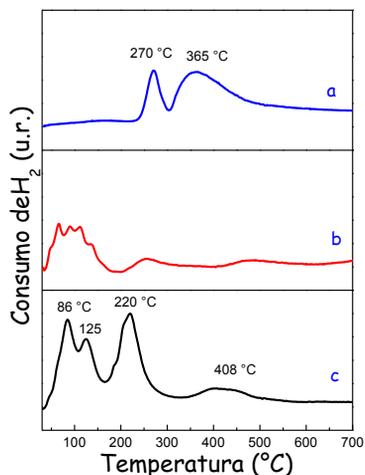
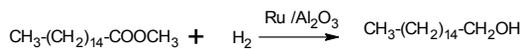


Figura 7. Perfiles TPR- $\text{H}_2$  de los precursores catalíticos (a)  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Ru}_4\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{Ru}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## B. Actividad catalítica

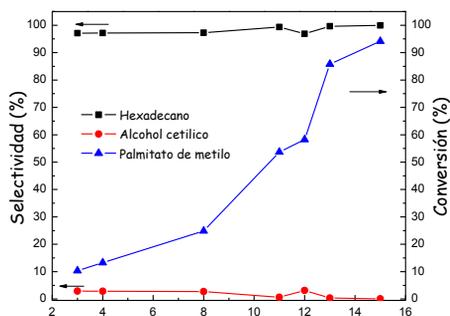
La tabla 4 presenta la conversión de palmitato de metilo (PM) y selectividad a alcohol cetílico (AC) del catalizador  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , además de otros productos de reacción como posiblemente hexadecano; adicionalmente, hay otras reacciones como la fragmentación de enlace C-C (no mostrado). El catalizador de  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  presentó mayor conversión de palmitato de metilo, esto podría atribuirse a una mayor dispersión de componente activo sobre el soporte, ello se podría ver reflejado en el difractograma, donde la señal del rutenio metálico es débil. La figura 8 muestra que pasado las ocho horas de reacción la conversión se incrementa de 24,8 % a 53,6 %; sin embargo, la selectividad a hexadecano es posiblemente mucho mayor que la correspondiente a alcohol cetílico. Esta baja selectividad a alcohol cetílico podría deberse a la rápida hidrogenólisis de alcohol cetílico formado, según las reacciones mostradas. Posiblemente, primero ocurre la formación de alcohol cetílico y posterior, la reducción a hexadecano. Por esta razón, a mayor tiempo de reacción disminuye la selectividad a alcohol cetílico<sup>15</sup>.



**Tabla 4.** Conversión y selectividad del catalizador de Ru4/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación del palmitato de metilo.

Tiempo (h)	Conversión		Selectividad	
	Palmitato de metilo (%)	Alc. Cetílico (%)	Alc. Cetílico (%)	Hexadecano (%)
3	10,3	2,8	2,8	97,1
4	13,2	2,8	2,8	97,1
8	24,8	2,7	2,7	97,3
11	53,6	0,7	0,7	99,3
13	85,8	0,4	0,4	99,6
15	94,1	0,1	0,1	99,9

Condiciones de reacción: Masa de catalizador = 0,2g, volumen de PM = 6 mL, temperatura= 260°C, presión = 800 PSI de H<sub>2</sub>, agitación = 800 rpm, tiempo de reacción = 15 h.

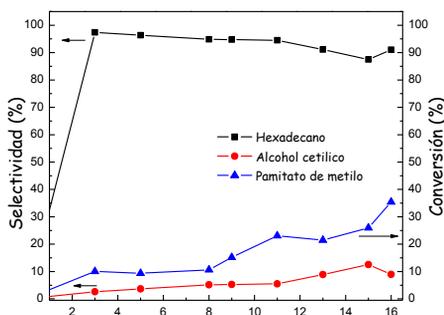
**Figura 8.** Conversión y selectividad versus tiempo de reacción de Ru4/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en hidrogenación del palmitato de metilo.

La tabla 5 y figura 9 presentan la conversión del palmitato de metilo y la selectividad a alcohol cetílico sobre el catalizador Ru4Ni1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como se observa, la selectividad a alcohol cetílico aumenta drásticamente a 12,5 % luego de 15 h de reacción, con una disminución de la conversión a 26 % respecto al Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El catalizador Ru4Ni1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se hace más selectivo al alcohol con sólo agregar 1 % en peso de níquel; sin embargo, hay mayor preponderancia del rutenio en el catalizador, lo que posiblemente genere mayor selectividad hacia el alcano (C16). Esta mayor selectividad a alcohol respecto al Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podría ser producto de la interacción entre el rutenio metálico y las especies de níquel, como muestra el TPR en la figura (8-b), cuyo consumo de H<sub>2</sub> disminuye considerablemente al agregar 1 % en peso de níquel. Esto corroboraría lo mencionado por Li y colaboradores<sup>9</sup>, respecto a que el rutenio se encargaría de activar las moléculas de H<sub>2</sub> y las especies de níquel funcionarían como ácidos de Lewis interactuando con el carbonilo del sustrato de reacción.

**Tabla 5.** Conversión y selectividad del catalizador de Ru4Ni1/Al2O3 en la hidrogenación del palmitato de metilo.

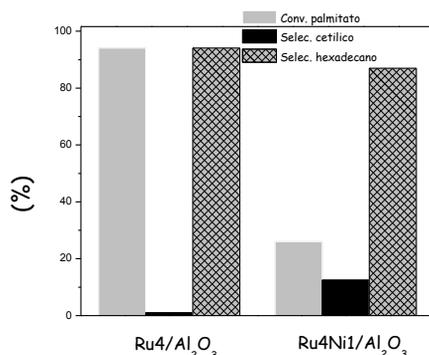
Tiempo (h)	Conversión		Selectividad	
	Palmitato de metilo (%)	Alcohol cetílico (%)	Alcohol cetílico (%)	Hexadecano (%)
3	10,0		2,6	97,4
5	9,3		3,6	96,3
8	10,6		5,1	94,8
9	15,1		5,3	94,7
11	23,0		5,5	94,5
13	21,4		8,9	91,1
15	26,0		12,5	87,5

Condiciones de reacción: Masa de catalizador = 0,2g, volumen de PM = 6 mL, temperatura= 260°C, presión = 800 PSI de H<sub>2</sub>, agitación = 800 rpm, tiempo de reacción = 15 h.



**Figura 9.** Conversión y selectividad versus tiempo de reacción de Ru4Ni1/Al2O3 en la hidrogenación del palmitato de metilo.

El catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó inactividad catalítica en las mismas condiciones de reacción trabajadas, pues parece ser normalmente activo para la hidrogenación C=C. Finalmente, la figura 10 presenta una gráfica comparativa entre los catalizadores basados en Ru y Ni soportados con su contraparte, el catalizador mixto Ru-Ni soportado. Como se observa, la selectividad a alcohol cetílico obtenido por el catalizador mixto es bastante mayor que el catalizador simple basado en Ru, justificando el rol del Ni como agente promotor de la hidrogenación selectiva en posición carbonílica.



**Figura 10.** Comparación de las conversiones a palmitato de metilo, alcohol cetílico y hexadecano de los catalizadores Ru4/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru4Ni1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación del palmitato de metilo.

## CONCLUSIONES

Los catalizadores preparados basados en Ru-Ni soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron buena superficie mesoporosa (de 150 a 175 m<sup>2</sup>/g), menor cantidad en la formación de especies reducibles que las muestras basadas en Ru y Ni puras soportadas, indicando posiblemente una fuerte interacción de los componentes metálicos con el soporte. Además, los difractogramas mostraron que los componentes metálicos depositados en la superficie del soporte se encuentran altamente dispersos.

Los catalizadores preparados por impregnación con coprecipitación controlada basados en Ru-Ni soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaron una actividad para la hidrogenación del palmitato de metilo del orden del 40 %, con una selectividad máxima a alcohol cetílico de 12,5 %. Las selectividades a alcohol cetílico del sistema mixto, respecto a los catalizadores monometálicos, mejoraron drásticamente por influencia del Ni sobre el Ru que parece aparentemente bloquear la actividad a hexadecano, promoviendo la formación de sitios ácidos de Lewis, más selectivos a la hidrogenación en posición carbonílica. En trabajos futuros se espera definir mejor las proporciones de Ni en el catalizador, afectando el tamaño de partícula necesario para la hidrogenación selectiva.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a: FONDECYT - Programa de Doctorado en Química (Proyecto N° 237) y FONDECYT-CONCYTEC (Proyecto N° 219) por el financiamiento de esta investigación.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ninahuanca C. Perú tiene 600 mil hectáreas para cultivar palma aceitera [Internet]. Lima: La República; 27 enero 2014 [citado 12 octubre 2018]. Disponible en: <https://larepublica.pe/economia/767985-peru-tiene-600-mil-hectareas-para-cultivar-palma-aceitera>.
2. Pritchard J, Ciftci A, Verhoeven MWGM (Tiny), Hensen EJM, Pidko EA. Supported Pt-Re catalysts for the selective hydrogenation of methyl and ethyl esters to alcohols. *Catalysis Today*. 2017; 279:10-8.
3. Bouriazos A, Ikonomakou E, Papadogianakis G. Aqueous-phase catalytic hydrogenation of methyl esters of *Cynara cardunculus* alternative low-cost non-edible oil: A useful concept to resolve the food, fuel and environment issue of sustainable biodiesel. *Ind Crops Prod*. 2014; 52: 205-210.
4. Hu C, Creaser D, Fouladvand S, Grönbeck H, Skoglundh M. Methyl crotonate hydrogenation over Pt: Effects of support and metal dispersion. *Appl Catal A*. 2016; 511: 106-116.

5. Braos-García P, García-Sancho C, Infantes-Molina A, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A. Bimetallic Ru/Ni supported catalysts for the gas phase hydrogenation of acetonitrile. *App Catal A*. 2010; 381: 132-144.
6. Zhu L, Zheng L, Du K, Fu H, Li Y, You G, et al. An efficient and stable Ru–Ni/C nanobimetallic catalyst with a comparatively low Ru loading for benzene hydrogenation under mild reaction conditions. *RSC Adv*. 2013; 3(3):713–719.
7. Yang Y, Gao G, Zhang X, Li F. Facile fabrication of composition-tuned Ru-Ni bimetallics in ordered mesoporous carbon for levulinic acid hydrogenation. *ACS Catal*. 2014; 4(5):1419–1425.
8. Luo Z, Zheng Z, Li L, Cui YT, Zhao C. Bimetallic Ru-Ni Catalyzed Aqueous-Phase Guaiacol Hydrogenolysis at Low H<sub>2</sub> Pressures. *ACS Catal*. 2017; 7(12):8304–13.
9. Li LJ, Yi WJ, Liu TW, Huang C, Chao ZS. Hydrogenation of 3-hydroxypropanal into 1,3-propanediol over bimetallic Ru–Ni catalyst. *RSC Adv*. 2017; 7(51):32027–37.
10. Suppino RS. Hidrogenação de compostos aromáticos em fase líquida com catalisadores à base de metais do grupo VIII suportados em alumina via impregnação úmida. [Tese de Doutorado] Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP; 2014.
11. Kosmulski M. Surface Charging and Points of Zero Charge. Boca Raton, Florida: CRC Press; 2009.
12. Suppino RS, Landers R, Cobo AJG. Influence of noble metals (Pd, Pt) on the performance of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts for toluene hydrogenation in liquid phase. *Appl Catal A*. 2016; 525: 41-49.
13. Chen L, Li Y, Zhang X, Zhang Q, Wang T, Ma L. Mechanistic insights into the effects of support on the reaction pathway for aqueous-phase hydrogenation of carboxylic acid over the supported Ru catalysts. *Appl Catal A*. 2014; 478:117–128.
14. Zhicheng L, Zhaoxia Z, Lei L, Yi-Tao C, Chen Z. Bimetallic Ru–Ni Catalyzed Aqueous-Phase Guaiacol Hydrogenolysis at Low H<sub>2</sub> Pressures. *ACS Catalysis* 2017; 7 (12): 8304-8313.
15. Mazzieri V, Coloma-Pascual F, Arcoya A, L'Argentièrè PC, Figoli NS. XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl Surf Sci*. 2003; 210(3–4): 222–230.