



Efecto del catalizador Pd/ γ -Al₂O₃ en el hidrotreatmento de ácido oleico

Peralta Robledo Ricardo Emmanuel^{1*}, Sánchez Minero José Felipe¹, Silva Oliver Guadalupe¹, Flores Valle Sergio Odín², Márquez López Daniel Martín²

¹UCyEH, Departamento de Ingeniería Química Petrolera, ESQIE, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, Ciudad de México C. P. 07738, México.

²Laboratorio de química verde, Departamento de Ingeniería Química Industrial, ESQIE, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, Ciudad de México, C. P. 07738, México.

*Autor para correspondencia: peralta_team@hotmail.com

Recibido:

6/Junio/2016

Aceptado:

2/Agosto/2016

Palabras clave

Ácido oleico,
hidrotreatmento,
catalizador

Keywords

Oleic acid, hydrotreating,
catalyst

RESUMEN

Se sintetizó un catalizador de paladio (Pd) soportado sobre alúmina (γ -Al₂O₃) con el propósito de estudiar su efecto en el hidrotreatmento de ácido oleico (AO). Los resultados muestran que la presencia de este catalizador favorece la conversión del ácido graso (~47%) en comparación con la evaluación sin catalizador (~39%), lo cual probablemente se debe a que la presencia de una superficie catalítica mejora la interacción entre los reactantes. Por lo tanto, el hidrotreatmento catalítico favorece la conversión del AO.

ABSTRACT

A catalyst of palladium (Pd) supported on alumina (Al₂O₃) was obtained. Its effect in the hydrotreating of oleic acid (AO) was studied. The results show that the presence of this catalyst improves the conversion of the fatty acid (~47%) compared to the evaluation without catalyst (~39%), which is probably due to the higher interaction between reactants when a catalytic surface is present. Therefore, the catalytic hydrotreating favors the conversion of AO.

Introducción

Los combustibles de origen fósil como el petróleo, carbón y gas natural, son la principal fuente de energía para satisfacer las necesidades del transporte particular y comercial (Kumar et al., 2014). De acuerdo con estimaciones de la Agencia Internacional de la Energía (AIE), el segmento de transporte requirió de 2,564 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) en el año de 2013, lo cual representa el 28% del consumo total de energía del mundo (AIE, 2015).

Por lo tanto, existe una creciente necesidad por reducir la dependencia en los combustibles fósiles y preservar nuestro medio ambiente. El desarrollo de tecnologías para la exploración de energías renovables como la solar, eólica, hidroeléctrica y biomasa, se presentan como una alternativa (Martin y Davis, 2016). En particular, la biomasa es la única fuente renovable que muestra un enorme potencial para satisfacer la demanda de energía.

Los triglicéridos presentes en aceites vegetales, grasas de animales, aceites usados de cocina y aceites de microalgas, pueden ser utilizados como biomasa con perspectivas a la producción de biocombustibles. Los triglicéridos están constituidos por ácidos grasos lineales en el intervalo de C_8 a C_{24} , en donde los compuestos de C_{16} y C_{18} están presentes en una mayor proporción (Lapuerta et al., 2011). En seguida, el hidrot ratamiento de estos compuestos permite la obtención de hidrocarburos con características ideales para su utilización como combustibles (Sotelo-Boyás et al. 2012).

Las reacciones de hidrot ratamiento permiten en primera instancia la hidrogenación del doble enlace que presentan algunas estructuras carbono-carbono ($C=C$) localizadas en los triglicéridos y ácidos grasos. Posteriormente, se lleva a cabo la formación de cadenas parafínicas libres de oxígeno mediante tres rutas de reacción: hidrodesoxigenación, descarboxilación y descarboxilación (Galadima y Muraza, 2015).

La reacción de hidrodesoxigenación (HDO) se presenta cuando el hidrógeno secuestra al oxígeno localizado en la estructura de los triglicéridos o ácidos grasos, formando cadenas parafínicas y agua como un subproducto. Por su parte, la descarboxilación se refiere a la eliminación de un grupo funcional presente en la estructura original, mientras que la descarboxilación se identifica como una reacción química en la cual se elimina un grupo carboxilo.

La presencia de las reacciones anteriores está directamente relacionada con el efecto de ciertos parámetros de reacción como la temperatura, presión y tipo de catalizador. Principalmente este último debido a que el tipo de actividad que presenta puede permitir hidrogenar o craquear las moléculas de los ácidos grasos (Santillan-Jimenez y Crocker, 2012). En la literatura se han reportado estudios de hidrot ratamiento de ácidos grasos utilizando una gran variedad de catalizadores. Sin embargo, los catalizadores a base de paladio (Pd) son los que alcanzan un mayor grado de remoción de oxígeno durante el hidrot ratamiento de ácidos grasos (Lestari et. al., 2009; Snare et al., 2006).

A partir de lo anterior, en este trabajo se analizó el efecto del catalizador en una reacción de hidrot ratamiento de ácido oleico con miras a establecer las condiciones de reacciones que permitan una mayor conversión de ácidos grasos presentes en la biomasa hacia biocombustibles.

Metodología

Síntesis del catalizador

Para este estudio se sintetizó un catalizador de paladio (Pd) soportado en alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). El metal fue depositado sobre la superficie del soporte mediante un método de impregnación incipiente, utilizando un volumen de solución acuosa de nitrato de paladio (II) dihidratado $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ para alcanzar una concentración de 1 % en peso de Pd en el catalizador. Después de la impregnación, el catalizador fue secado a 100°C durante 12 h y calcinado a 500°C durante 4 h (Peralta, 2014).

Evaluación

La evaluación catalítica fue realizada en un reactor intermitente, el cual fue inicialmente cargado con 0.5 g de catalizador. Previo a la reacción, el catalizador fue activado *in situ* en una atmósfera de H_2 y a 150°C . Posteriormente, fueron incorporados al reactor 70 mL ácido oleico (Sigma-Aldrich, $\geq 97\%$ peso de pureza). La evaluación tuvo lugar a 55 bar y 400°C . Así mismo, se llevo a cabo una evaluación sin catalizador a las mismas condiciones de reacción.

Caracterización

El AO y los productos obtenidos fueron analizados mediante espectroscopia de infrarrojo (FT-IR). Además, se determinó la densidad y viscosidad de acuerdo con el método ASTM D7042. Finalmente, el número ácido fue

obtenido conforme al método ASTM D664. La conversión del AO fue estimada a partir de los datos del número ácido (NA) mediante la siguiente ecuación:

Conversión de AO

$$= \frac{(NA \text{ de AO} - NA \text{ de producto})}{NA \text{ de AO}} \times 100$$

Resultados y discusión

Hidrotratamiento de AO

En la tabla 1 se presentan los valores de la densidad, viscosidad y NA, del ácido oleico y los productos de la reacción con y sin presencia de catalizador. El NA en los productos hidrotratados muestra una disminución en su valor con respecto al AO. Este resultado puede asociarse a la eliminación de heteroátomos de oxígeno presentes en el AO inicial.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del ácido oleico y los productos hidrotratados con y sin catalizador

	NA (mgKOH/g)	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad dinámica (mP.s)
Ácido oleico	195.6	0.89	29.3
Hidrotratado sin catalizador	118.6	0.87	15.3
Hidrotratado con Pd/Al ₂ O ₃	104.1	0.87	12.7

Por su parte, la densidad y viscosidad de los productos hidrotratados con y sin catalizador, exhiben una disminución en su valor, siendo mayor en el caso del producto hidrotratado en presencia del catalizador. Este resultado puede confirmar la reducción en la estructura química que presentan las moléculas originales del AO una vez que han sido hidrotratadas.

En la figura 1 se muestran los espectros del AO y productos hidrotratados en la zona de infrarrojo medio (4000 a 850 cm⁻¹). Así, las bandas en 2955 y 2872 cm⁻¹ son asociadas al estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces C-H del grupo metilo (-CH₃), las bandas en 2922 y 2854 cm⁻¹ muestran la vibración asimétrica y simétrica de los enlaces C-H del grupo metileno (-CH₂-), la banda en 1680-1750 cm⁻¹ asociada al estiramiento del enlace C=O y la banda en 1285 cm⁻¹ asociada al estiramiento del enlace C-O, estas dos últimas características de los ácidos carboxílicos (Romero et al, 2015 2015).

Los resultados muestran una clara disminución en la intensidad de las bandas a 1710 y 1285 cm⁻¹, las cuales como ya se mencionó antes, corresponden a

estiramientos carbono-oxígeno, por lo que esto confirma la reducción en el contenido de oxígeno presente en el producto hidrotratado.

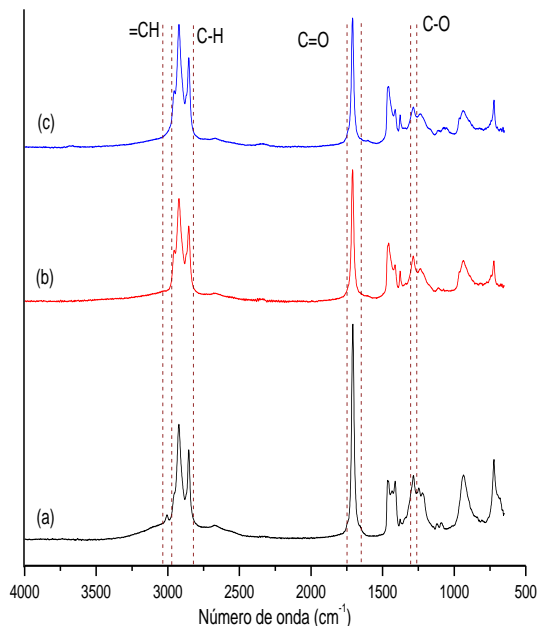


Figura 1. Espectro IR de ácido oleico (a), producto hidrotratado sin catalizador (b) y producto hidrotratado con catalizador (c) (Elaboración propia, 2016).

El estudio previo de Srifa et. al. (2015) muestra que durante la desoxigenación se puede presentar la formación de alcoholes o aldehídos, como un paso intermediario de reacción, sin embargo, la reducción en la intensidad que presentan ambas bandas puede ser indicativo de que no solo se elimina el átomo de oxígeno correspondiente al grupo ácido (C=O), sino que también se presenta la escisión del enlace C-O de alcoholes y aldehídos (1285cm⁻¹). Consecuentemente, podrían estar formando hidrocarburos parafínicos libres de oxígeno.

La eliminación de la banda a 3000 cm⁻¹ que presenta el AO y que es característica de la presencia de estructuras olefínicas, se asocia al aumento en la intensidad de las bandas de los grupos metileno (-CH₂-). Por lo tanto, se puede establecer que durante la reacción ocurre la hidrogenación de estas especies olefínicas.

Finalmente, en la tabla 2 se presentan los valores de conversión alcanzados por el producto hidrotratado con y sin presencia de catalizador. Se observa que la presencia de catalizador favorece la conversión de las especies ácidas, obteniéndose un valor de conversión del orden de 47%, mientras que el hidrotratamiento sin catalizador solo alcanza un valor de 39%.

Tabla 2. Conversión del ácido oleico en función del catalizador

Catalizador	Conversión del AO (%)
Sin catalizador	39.0
Con catalizador Pd/ γ -Al ₂ O ₃	46.8

En suma, la presencia de una superficie catalítica, en este caso Pd/ γ -Al₂O₃, permite una mayor interacción entre las especies reaccionantes, así al adsorberse el ácido sobre el catalizador se incrementa la posibilidad de que interacciona con el hidrógeno circundante en el sistema de reacción.

Conclusiones

En este estudio se iniciaron los trabajos relacionados con la obtención de un catalizador con alta actividad para la producción de combustibles verdes a partir de la biomasa. En esta etapa se encontró que el ácido oleico, el cual está presente en los aceites vegetales, alcanza una mayor conversión cuando se utiliza un catalizador durante su hidrotatamiento. Además, se encontró que ambos átomos de oxígeno presentes en el ácido pueden ser removidos, obteniendo probablemente hidrocarburos parafínicos libres de oxígeno.

Agradecimientos

R. E. Peralta Robledo agradece al CONACyT por la beca de estudios de posgrado, así también agradece al apoyo económico facilitado por el IPN mediante el proyecto SIP 20161322.

Referencias

Agencia Internacional de la Energía (AIE)* (2015). Recuperado el 2 de Junio del 2016, de http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf

Galadima A., Muraza O. (2015). Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts: A review. *J. Ind. Eng. Chem.*, 29: 12-23.

Kumar P., Yenumala S.R., Maity S.K., Shee D. (2014). Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickel catalysts: Effects of supports. *Appl. Catal. A-Gen.*, 471: 28-38.

Lapuerta M., Villajos M., Agudelo J.R., Boehman A. (2011). Key properties and blending strategies of

hydrotreated vegetable oil as biofuel for diesel engines. *Fuel Process. Technol.*, 92: 2406-2411.

Lestari S., Mäki-Arvela P., Bernas H., Simakova O., Sjöholm R., Beltramini J., Lu G.Q.M., Myllyoja J., Simakova I., Murzin D.Y. (2009). Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid in a Continuous Reactor over a Mesoporous Carbon-Supported Pd Catalyst. *Energy Fuels*, 23: 3842-3845.

Martin M., Davis W. (2016). Integration of wind, solar and biomass over a year for the constant production of CH₄ from CO₂ and water. *Comput. Chem. Eng.*, 84: 313-325.

Peralta R.E. (2014). Hidroconversión de limoneno en presencia de catalizadores de Pd soportados sobre SiO₂, H-ZSM-5, Al₂O₃-SiO₂ y Al₂O₃. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, México.

Romero M., Pizzi A., Toscano G., Casazza A.A., Busca G., Bosio B., Arato Elisabetta (2015). Preliminary experimental study on biofuel production by deoxygenation of Jatropha oil. *Fuel Process. Technol.*, 137:31-37.

Santillan-Jimenez E., Crocker M. (2012). Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives to hydrocarbon fuels via decarboxylation/decarbonylation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 87:1041-1050.

Snare M., Kubickova I., Maki-Arvela P., Eranen K., Murzin D.Y. (2006). Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45: 5708-5715.

Sotelo-Boyás R., Trejo-Zárraga F., Hernández-Loyo F.S.* (2012). Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels, Hydrogenation, Prof. Iyad Karamé (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/48710. Recuperado el 2 de Junio del 2016, de <http://www.intechopen.com/books/hydrogenation/hydroconversion-of-triglycerides-into-green-liquid-fuels>.

Srifa A., Faungnawakij K., Itthibenchapong V., Assabumrungrat S. (2015). Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel. *Chem. Eng. J.*, 278:249-258.