

Efecto del agregado de Ce a un catalizador comercial de NiMo/Al₂O₃ sobre su actividad

Elisa Volonterio¹, Ignacio Vieitez², Alejandro Amaya³, Joaquín Grassi⁴, Iván Jachmanián¹.
evolonterio@fq.edu.uy

¹ Área Grasas y Aceites, CYTAL.

² Área Tecnología de Alimentos, CYTAL

³ Laboratorio de Físicoquímica de Superficies, DETEMA

⁴ Laboratorio de Cristalografía, DETEMA

Facultad de Química, UDELAR. Montevideo, Uruguay.

Palabras clave: Biocombustibles, Hidrotratamiento, Catalizadores

Una opción de creciente interés consiste en convertir los triglicéridos mediante un proceso conocido como hidrotratamiento catalítico. Este método, representa una alternativa a la transesterificación tradicionalmente utilizada para producir biodiesel. El hidrotratamiento consiste en el procesamiento de aceites vegetales a alta temperatura y presión de hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado para obtener una mezcla de parafinas e isoparafinas aptas para ser usadas como biocombustible (Vonortas y Papayannakos, 2014). Actualmente, aparece como una de las tecnologías más convenientes disponibles para la generación de biocombustibles (Choi et al, 2015; Gutiérrez et al., 2017, Dujjanutat et al., 2020).

A estos biocombustibles se los denomina según su rango de hidrocarburos “biojet fuel” (Gutierrez et al., 2016) o “green diesel”(Hancsók et al., 2007), que es análogo al diésel tradicional (Ameen et al., 2020).

El alto costo de los catalizadores constituidos por metales nobles ha llevado a que se investiguen catalizadores basados en metales de transición. Un camino ha sido el de Liu y colaboradores (2012) que utilizaron un catalizador sin sulfurar al que le incorporaron un tercer metal al NiMo para promover la actividad catalítica. Demostraron una alta eficiencia en la conversión del aceite de Jatropha Curcas con NiMoCe/Al₂O₃, lo que se atribuye a una mejora en la dispersión metálica, aumento de la estabilidad térmica y una reducción en la deposición de carbón.

En este trabajo se estudió el desempeño de un catalizador comercial NiMo soportado sobre alúmina en su estado nativo (oxidado), reducido o con el agregado de Ce en un 5%, en el hidrotratamiento catalítico de aceite de girasol de alto oleico.

Para la preparación del catalizador NiMoCe/Al₂O₃, el agregado de Ce se realizó mediante impregnación por humedad incipiente, se impregnó a un catalizador NiMo/Al₂O₃ de origen comercial, una disolución acuosa de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, se secó durante toda la noche a 120°C y luego se calcinó en mufla a 500°C durante 5h, de manera de lograr una concentración final de 5% CeO.

Los catalizadores reducidos se obtuvieron mediante su exposición a flujo de H₂ 7,7 mL H₂.min⁻¹.gcat⁻¹ a 35 bar y 400°C durante 2 horas y media en un reactor tubular.

Los ensayos en modalidad batch se realizaron en un reactor Parr 4570 HP/HT de 250 mL cargado con 100 g de aceite, a 350°C, 100 bar de H₂ y 1% de catalizador, durante 4 horas de reacción. Para ensayar la modalidad continua en un reactor tubular Parr 5402, de 24

mL, a 350°C, flujo de H₂ 7,7ml H₂.min⁻¹.gcat⁻¹, 50 bar y flujo de aceite 14mg aceite.min⁻¹.gcat⁻¹.

Los catalizadores fueron caracterizados mediante análisis por difracción de rayos X (DRX) y adsorción-desorción de N₂ a 77 K, para determinar el área superficial mediante la metodología BET y se determinó el volumen total de poros (Vp) se calculó a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbido a presiones relativas de 0,99.

Se realizó una caracterización primaria de los catalizadores mediante la determinación del área BET (S_{BET}) y el volumen total de poros (Vp) y se analizaron mediante difracción de rayos X.

En la Tabla 1 se observa que el catalizador NiMoCe/Al₂O₃ no sufrió ninguna modificación importante en el S_{BET} o el Vp debido al agregado de Ce.

Sin embargo, la reducción tanto en el catalizador NiMo/Al₂O₃ como NiMoCe/ Al₂O₃, presenta un S_{BET} y un Vp menor, con un efecto más marcado en el NiMo/ Al₂O₃ reducido que sugiere un leve bloqueo de los poros.

Tabla 1: Parámetros determinados para la caracterización textural de los diferentes catalizadores

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)
NiMo/Al ₂ O ₃	159	0,667
NiMo/ Al ₂ O ₃ (r)	109	0,438
NiMoCe/ Al ₂ O ₃	159	0,617
NiMoCe/ Al ₂ O ₃ (r)	152	0,608

En la Figura 1 se muestran los patrones de difracción de rayos-X. Los difractogramas de los catalizadores NiMoCe/Al₂O₃ y NiMoCe(r)/Al₂O₃ exhiben los picos de difracción característicos de la alúmina soporte (2θ=19°,32°,37°,46°) y los correspondientes a la formación del CeO₂ (2θ=29°,33°,47°,57°). Ambos catalizadores exhiben una baja cristalinidad.

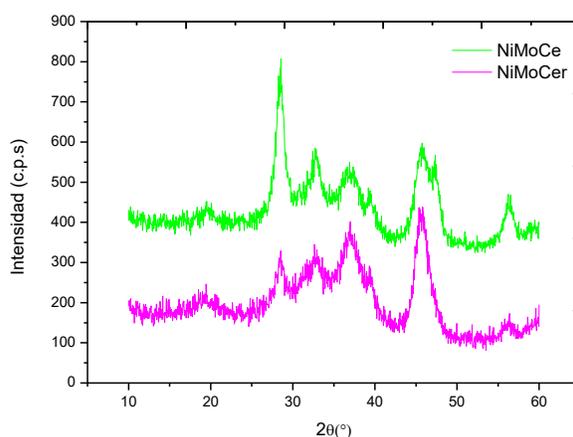


Figura 1- Porcentaje de HC obtenido durante el hidrot ratamiento de HOSFO en dos modalidades batch y continuo catalizado por (a) NiMo/ Al₂O₃ (b) NiMo(r) /Al₂O₃ (c) NiMoCe/Al₂O₃ (d) NiMoCe(r)/Al₂O₃

En la Figura 2, se muestran los porcentajes de hidrocarburos (HC) obtenidos en ambas modalidades, cuando la reacción se catalizó en batch con NiMo/Al₂O₃ se alcanzó una conversión a HC de sólo 5,4 %, mientras que cuando se lo utilizó reducido ésta se incrementó a 40,2 %, y se incrementó a 59,3% en la modalidad continua.

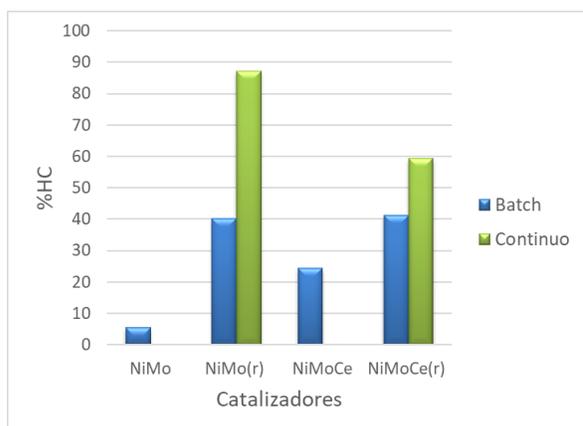


Figura 2- Porcentaje de HC obtenido durante el hidrotratamiento de HOSFO en dos modalidades batch y continua catalizado por (a) NiMo/Al₂O₃ (b) NiMo(r)/Al₂O₃ (c) NiMoCe/Al₂O₃ (d) NiMoCe(r)/Al₂O₃

La reacción con el catalizador NiMoCe/Al₂O₃ en modalidad batch alcanzó una conversión a HC del 24,4 %, la cual se incrementó a 41,2% cuando se lo utilizó reducido.

Cuando el catalizador NiMoCe/Al₂O₃ reducido se ensayó en la modalidad continua, el porcentaje de HC obtenido fue de 84,2%.

La reducción de los catalizadores, tuvieron un impacto positivo en la obtención de HC.

Estos resultados sugieren que el agregado de Ce al catalizador NiMo/Al₂O₃ potenció la actividad del mismo respecto al catalizador en su estado oxidado.

Sin embargo, en las dos modalidades de reacción ensayadas, el catalizador reducido fue más efectivo sin la adición de cerio que en presencia del mismo.

Bibliografía:

- 1- Ameen M, Tazli Azizan M, Yusup S, Ramli A, Shahbaz M, Aqsha A. Process optimization of green diesel selectivity and understanding of reaction intermediates. *Renewable Energy* 149:1092-1106. 2020
- 2- Choi I, Hwang K, Han J, Lee K, Yun J, Lee J. The direct production of jet-fuel from non-edible oil in a single-step process. *Fuel* 158:98–104, 2015.
- 3- Dujjanutat P, Kaewkannetra P. Production of bio-hydrogenated kerosene by catalytic hydrocracking from refined bleached deodorised palm/palm kernel oils. *Renewable Energy* 147:464-472, 2020.
- 4- Gutierrez-Antonio C, Romero-Izquierdo G, Gomez-Castro I, Hernandez S, Briones-Ramirez A. Simultaneous energy integration and intensification of the hydrotreating process to produce biojet fuel from jatropha curcas. *Chemical Engineering and Processing*, 110: 134–145, 2016.
- 5- Gutiérrez C, Gómez F, Lira J, Hernández S. A review on the production processes of renewable jet fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 79:709–729, 2017.
- 6- Hancsok J, Krar M, Magyar S, Boda L, Hollo A, Kallo D. Investigation of the production of high cetane number bio gas oil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al₂O₃. *Microporous and Mesoporous Materials* 101:148–152, 2007.
- 7- Liu J, Fan K, Tian W, Liu C, Rong L. Hydroprocessing of Jatropha oil over NiMoCe/Al₂O₃ catalyst. *International journal of hydrogen energy*, 37: 17731 e1 17737, 2012.
- 8- Vonortas A, Papayannakos N. Comparative analysis of biodiesel versus green diesel. *WIREs Energy and Environment*, 3: 3-23, 2014.