

# Hidrotratamiento catalítico de aceites vegetales para la producción de biocombustibles líquidos

## Catalytic hydrotreating of vegetable oils for the production of liquid biofuels

Volonterio, Elisa (1); Bussi, Juan (2); Castiglioni, Jorge (2); Vieitez, Ignacio (1); Jachmanián, Iván (1).

(1) Derivados de la Industria Alimentaria, Departamento de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

(2) Laboratorio de Físicoquímica de Superficies, Departamento de Experimentación y Teoría de la Estructura de la Materia y sus Aplicaciones, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

Contacto: ijachman@fq.edu.uy

RECIBIDO: 4/9/2017 – APROBADO: 8/11/2017

### Resumen

Se denomina hidrotratamiento al proceso consistente en el sometimiento de un material a alta temperatura y presión de hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado. El hidrotratamiento ha cobrado creciente interés en el área de las energías renovables ya que hace posible convertir a biocombustibles biomasa de diferente origen. En particular, cuando una grasa o aceite es destinado a este tipo de proceso es posible su conversión a una mezcla de parafinas e isoparafinas aptas para la sustitución del gasoil. A este tipo de biocombustible líquido se lo ha denominado «biogasoil» (o «greendiesel»), y es una alternativa de superior calidad a la del biodiesel tradicional. En este trabajo se sometió el aceite de girasol de alto oleico a un proceso de hidrotratamiento en batch a 350 °C y 100 bar de H<sub>2</sub>, en presencia de tres catalizadores diferentes: NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PtO<sub>2</sub> y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Luego de 4 horas de reacción los rendimientos medidos en porcentaje de hidrocarburos en el producto alcanzaron 89, 93 y 98 %, respectivamente. La composición de los productos obtenidos sugiere que el proceso transcurre mediante un mecanismo complejo que involucra procesos de hidrodeoxigenación, hidrodecarbonilación, hidrodecarboxilación y cracking.

**Palabras clave:** Biocombustibles, hidrotratamiento, hidrodeoxigenación, biogasoil.

### Abstract

It is called «hydrotreating» the process comprising the exposure of a raw material to high temperature and high hydrogen pressure in presence of a convenient catalyst. Such process has gained interest in the field of the renewable energies because it can be used to convert biomasses from different origin into biofuels. Particularly, if an edible fat or oil is destined to this type of process a blend of paraffins and isoparaffins suitable for the substitution of fossil diesel fuels can be obtained. This type of liquid biofuels has been called «bio-gasoil» (or «greendiesel»), and is a renewable alternative to gasoil with a higher quality than traditional biodiesel.

In this work high oleic sunflower oil was processed in a batch reactor at 350 °C and 100 bar H<sub>2</sub>, using three different catalyst: NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PtO<sub>2</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. After 4 hs of reaction period yields of 89, 93 y 98 % (respectively) were achieved, determined as hydrocarbon concentration. Product composition suggests that conversion occurred through a complex mechanism involving hydrodeoxigenation, hydrodecarbonilation, hydrodecarboxilation and cracking.

**Keywords:** Biofuels, hydrotreating, hydrodeoxygenation, biogasoil.

## Introducción

Es creciente a nivel mundial el interés por el desarrollo y el uso de fuentes más limpias y renovables de energía, motivado por varios factores como la variabilidad del precio del petróleo, la disminución de los recursos petrolíferos y la contaminación ambiental asociada a las emisiones de los combustibles fósiles y sus consecuencias, en particular en lo que refiere al calentamiento global. Las proyecciones sobre el crecimiento de la población y el constante aumento en la demanda de energía en el futuro establecen un escenario

muy comprometido, por lo cual resulta esencial encontrar alternativas a los combustibles fósiles capaces de satisfacer dicha demanda (Arun, et al., 2015).

Los triglicéridos, principal componente de las grasas y aceites comestibles de origen vegetal o animal, son una importante fuente renovable de energía y han sido utilizados con este fin de diferente manera, tanto sin modificar como convertidos químicamente a algún tipo de derivado (Huber, et al., 2006). El principal biocombustible derivado de las grasas y aceites comestibles es el biodiesel, producido mediante la transesterificación de un aceite vegetal o grasa animal con un

alcohol (usualmente metanol) en presencia de un catalizador químico (básico o ácido) para generar los ésteres metílicos de los ácidos grasos (FAME) y, como subproducto, glicerol.

Si bien la utilización del biodiesel como combustible en los motores de ignición por compresión ha sido una herramienta muy eficaz y conveniente para la sustitución de derivados de petróleo a nivel mundial, y tuvo, además, un impacto positivo sobre la matriz energética y productiva de Uruguay, presenta también varios inconvenientes. Estos se vinculan principalmente a la presencia de dobles enlaces en las cadenas hidrocarbonadas que lo constituyen, lo que le confiere a este material muy baja estabilidad oxidativa en comparación con el gasoil convencional. Además de limitar su vida útil y causar problemas en su almacenamiento, su baja estabilidad permite la generación de compuestos poliméricos que disminuyen su eficiencia como combustible, ocasionando depósitos en los filtros de combustible y en las boquillas de los inyectores de los motores (Kochetkova, et al., 2016).

Estos inconvenientes suelen ser contemplados en las normativas sobre calidad de biodiesel que establecen límites al grado de insaturación y, en consecuencia, al de las materias primas que pueden destinarse a la producción de este biocombustible (contenido de C18:3 < 12 %, contenido de poliinsaturados < 1 %, estabilidad oxidativa a 110 °C > 8 hs, Norma UNIT 1100:2014; Instituto Uruguayo de Normas Técnicas, 2014).

Adicionalmente, si se intenta mitigar estos fenómenos recurriendo a materias primas de alto grado de saturación (grasas animales, aceites de palmas tropicales, etcétera), de manera de mejorar la estabilidad oxidativa, el producto presentará elevadas temperaturas de fusión, con lo que se deterioran sus propiedades de flujo en frío.

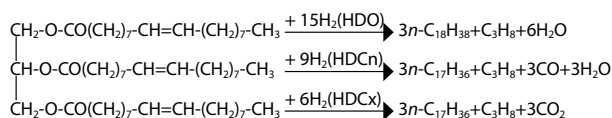
Debido a esta problemática resulta conveniente buscar alternativas para transformar los triglicéridos a un biocombustible con diferente estructura química y propiedades mejoradas, más similares a las del diesel de petróleo (Kovacs, et al., 2011).

Una alternativa consiste en convertir los triglicéridos mediante el proceso conocido como «hidrotratamiento», que consiste en someter el aceite a alta temperatura y presión de H<sub>2</sub> en presencia de un catalizador adecuado (Vonotras y Papyannakos, 2014). Mediante este tipo de proceso es posible la remoción total del oxígeno de los triacilglicéridos para obtener una mezcla de parafinas e isoparafinas de punto de ebullición similar al del gasoil y propano como subproducto. A este otro tipo de biocombustible líquido se lo ha denominado «biogasoil» (o «greendiesel») (Hancsók, et al., 2007). Este biogasoil contiene una mezcla de alcanos lineales o ramificados y, si la hidrogenación de las cadenas hidrocarbonadas es completa, puede tener excelente estabilidad termo-oxidativa y alto número de cetano, entre otras ventajas (Kochetkova, et al., 2016).

La etapa más importante en la conversión catalítica de triacilglicéridos a biogasoil es la remoción del oxígeno, que sucede en forma consecutiva o simultánea a la hidrogenación de los dobles enlaces olefinicos. La remoción del oxígeno puede darse mediante tres tipos de reacciones: hidrodeoxigenación (HDO), decarbonilación (HDCn) o decarboxilación (HDCx), en orden decreciente de consumo de hidrógeno, esquematizadas en la Figura 1 para la conversión de trioleína. Las tres tienen en común que generan hidrocarburos y convierten al glicerol constituyente del triacilglicerol en propano, pero presentan características que las diferencian. La HDO es la única que mantiene el largo de cadena de los ácidos

grasos del material de partida, mientras que las otras dos lo reducen en una unidad, convirtiendo al carbono carboxílico en CO o CO<sub>2</sub> (Kovacs, et al., 2011). La HDO consume 15 moles de hidrógeno por mol de trioleína, tres de los cuales son consumidos por la saturación de los tres moles de ácido oleico y 12 en la deoxigenación de los tres enlaces éster, a la vez que genera seis moles de agua. Luego la HDCn consume menos hidrógeno que la anterior, produce menos agua y se caracteriza por generar CO, mientras que la HDCx es la que consume menos hidrógeno y se caracteriza por la generación de CO<sub>2</sub> y por no generar agua.

Si bien la HDO es la que permite un mayor rendimiento másico en hidrocarburos y, por lo tanto, una conversión más eficiente del material de partida, es la que requerirá la aplicación de una mayor presión de H<sub>2</sub> y un suministro eficiente del mismo a la superficie del catalizador (Hancsók, et al., 2013).



**Figura 1.** Esquema de las tres principales reacciones que pueden tener lugar en la conversión de un triglicérido (trioleína) en biogasoil mediante hidrotratamiento: hidrodeoxigenación (HDO), hidrodecarbonilación (HDCn), hidrodecarboxilación (HDCx).

Si bien las reacciones de la Figura 1 son las tres principales que ocurren durante el hidrotratamiento y contribuyen en la conversión de los triacilglicéridos a biogasoil, también pueden ocurrir otro tipo de fenómenos dadas las drásticas condiciones de reacción. La generación de agua en el medio de reacción puede promover reacciones de hidrólisis, dando lugar a la aparición de ácidos grasos libres, diacilglicéridos y monoacilglicéridos. Además, la alta temperatura y presión pueden desencadenar fenómenos de cracking que generan una gran diversidad de compuestos con largos de cadena inferiores a los del material de partida. Tampoco pueden descartarse en menor grado fenómenos de elongación, aromatización o ciclación, que pueden convertir el producto en una mezcla muy compleja de caracterizar. Finalmente, deben considerarse los fenómenos de isomerización que convierten las n-parafinas en iso-parafinas y que generalmente suelen promoverse porque la presencia de estas en el producto mejora notablemente sus propiedades en frío (Guo, et al., 2013).

El grado en el que se presenta cada fenómeno o mecanismo de conversión depende de las condiciones del proceso: temperatura, presión, características del reactor y naturaleza del catalizador; es posible favorecer un tipo determinado de proceso si se seleccionan convenientemente los parámetros operativos a utilizar (Arun, et al., 2015).

A diferencia de los ésteres metílicos de ácidos grasos, el biogasoil es un combustible libre de oxígeno capaz de superar los inconvenientes que presenta el biodiesel, lo que convierte al «hidrotratamiento» de triacilglicéridos en una alternativa muy atractiva (Kalnes, et al., 2007).

Además, el glicerol se convierte en propano, por lo que se evita la formación de la glicerina de baja calidad que se obtiene como subproducto del proceso de transesterificación propio del biodiesel, cuyo destino final suele ser un problema (Tsuji, et al., 2014).

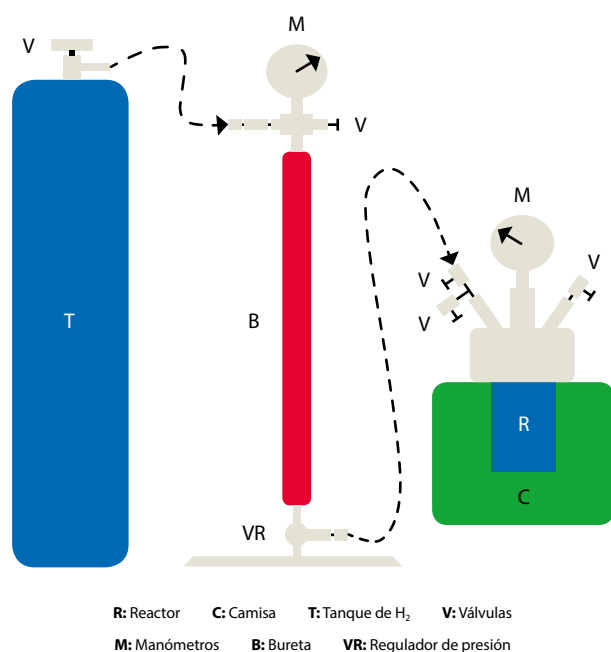
En este trabajo se estudió el desempeño de tres catalizadores, dos derivados de metales nobles ( $\text{PtO}_2$  y  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ ) y uno comercial previamente sulfurado ( $\text{S-NiMo/Al}_2\text{O}_3$ ), en el proceso de hidrotratamiento de aceite de girasol de alto oleico.

## Materiales y métodos

Se utilizó como materia prima aceite de girasol alto oleico (HOSFO) disponible en el mercado local (COUSA S.A., Montevideo, Uruguay). El catalizador  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  fue suministrado por una empresa local, el  $\text{H}_2$  (pureza = 99.999 %) se adquirió a Air Liquide Uruguay S.A. y los catalizadores  $\text{PtO}_2$  (área superficial específica >  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ , así como los reactivos y solventes se adquirieron a Sigma-Aldrich (USA).

La sulfuración del catalizador  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  se realizó mediante el tratamiento en un reactor tubular sometido a un flujo continuo de hidrógeno y aumentando la temperatura gradualmente en etapas. Alcanzados los  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , se comenzó a dosificar disulfuro de dimetilo (DMDS) como agente sulfurante y se continuó aumentando la temperatura hasta los  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Todas las reacciones se realizaron en batch en un reactor Parr 4570 HP/HT de 250 mL (Figura 2), a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  y 100 Bar de  $\text{H}_2$ , mediante la carga del reactor con 100 g de HOSFO sobre el que se agregó el catalizador en diferentes porcentajes según el caso (de 0,5 a 5,0 % en base a la masa de aceite).



**Figura 2.** Esquema del equipamiento utilizado para las reacciones de hidrotratamiento.

Posteriormente el reactor se cerró, se purgó con  $\text{H}_2$ , se presurizó hasta la mitad de la presión de trabajo, se activó el agitador (1700 rpm) y se comenzó a suministrar potencia eléctrica a la camisa calefactora. Una vez alcanzada la temperatura de operación ( $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ), se ajustó la presión del sistema a la presión de trabajo (100 Bar). La reacción se prolongó por períodos de 4 hs, durante los cuales se realizaron purgas regulares de gas desde el cabezal del reactor. Para la

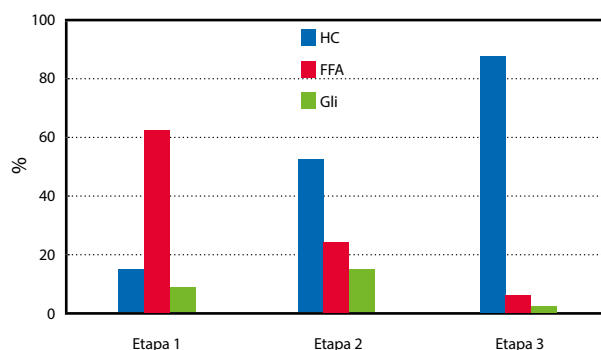
realización de cada purga se cerró la válvula de ingreso de  $\text{H}_2$  al reactor, de inmediato se abrió lentamente la válvula de purga permitiendo la salida de gas hasta que la presión descendió a 80 Bar, momento en el que se cerró esta válvula y se volvió a abrir la válvula de entrada, con lo cual el regulador de presión automáticamente permitió el ingreso de  $\text{H}_2$  «fresco» al sistema hasta recuperar los 100 Bar de trabajo. Toda la operación, que insumió menos de 15 s, se repitió a intervalos de tiempo convenientes (cada 5 min durante la primera hora de reacción y luego cada 10 min), promediando una velocidad espacial de gas por hora (GHSV) comprendida entre 28 y  $56 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente. Alternativamente, se realizaron corridas sin purga para comprobar el efecto de esta operación sobre la eficiencia del proceso.

Se realizaron tomas periódicas de muestras de la mezcla reaccionante durante el período de reacción y a su final; luego de silanizadas (MSTFA/Py) fueron analizadas por duplicado por cromatografía gaseosa en un equipo Shimadzu GC2010, equipado con inyector on-column y columna capilar OPTIMA-1TG ( $10\text{m} \times 0,1\mu\text{m} \times 0,32 \text{ mm}$ ).

## Resultados y discusión

### Efecto de las purgas sobre la eficiencia del proceso

El Gráfico 1 muestra la concentración de los tres principales compuestos constituyentes de la mezcla de reacción cuando el HOSFO se procesó en tres etapas consecutivas de 2 hs de duración, cada una en presencia de 1 % de  $\text{PtO}_2$  como catalizador, realizadas bajo diferentes regímenes de purgas. Estos compuestos son: los glicéridos totales (Gli), que incluye la suma de mono-, di- y triacilgliceroleros sin convertir, los hidrocarburos (HC) y los ácidos grasos libres (FFA).



**Gráfico 1.** Composición de los productos obtenidos del hidrotratamiento del HOSFO a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  y 100 Bar de  $\text{H}_2$  con 1 % de  $\text{PtO}_2$  como catalizador en tres etapas de 2 hs de duración cada una (la primera sin purgas de gas). HC (hidrocarburos), FFA (ácidos grasos libres), Gli (glicéridos).

Se observa que en la primera etapa, sin purgas de gas del sistema, se alcanzó una conversión a hidrocarburos (HC) de tan solo 15 % y se obtuvo un producto constituido mayoritariamente por ácidos grasos libres (FFA = 63,8 %) y, en menor proporción, por glicéridos (Gli) sin convertir (mono + di + triacilgliceroleros = 9,1 %). Sin embargo, cuando este producto

(con el catalizador usado en la etapa anterior) fue vuelto a procesar por 2 hs adicionales, pero realizando purgas regulares de gas desde el cabezal del reactor, la proporción de hidrocarburos se incrementó a 51 % y la de FFA disminuyó a 24 %. Finalmente, luego de la tercera etapa de proceso en idénticas condiciones, la proporción de hidrocarburos se incrementó aún más, alcanzando el 87 %, con la correspondiente disminución de los FFA a tan solo un 3 %. Estos resultados muestran que el proceso puede producir hidrocarburos eficientemente en este sistema batch en presencia de un catalizador muy activo como el  $\text{PtO}_2$ , pero que para que esto sea posible es determinante la realización de purgas regulares de gas desde el cabezal del reactor.

Este efecto favorable de las purgas sobre el grado de conversión se puede explicar porque permiten retirar del reactor los posibles productos gaseosos generados por el proceso ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) y sustituirlos con  $\text{H}_2$  manteniendo elevada su presión parcial durante el periodo de reacción, favoreciendo por ambos efectos el desplazamiento de la reacción en el sentido de los productos.

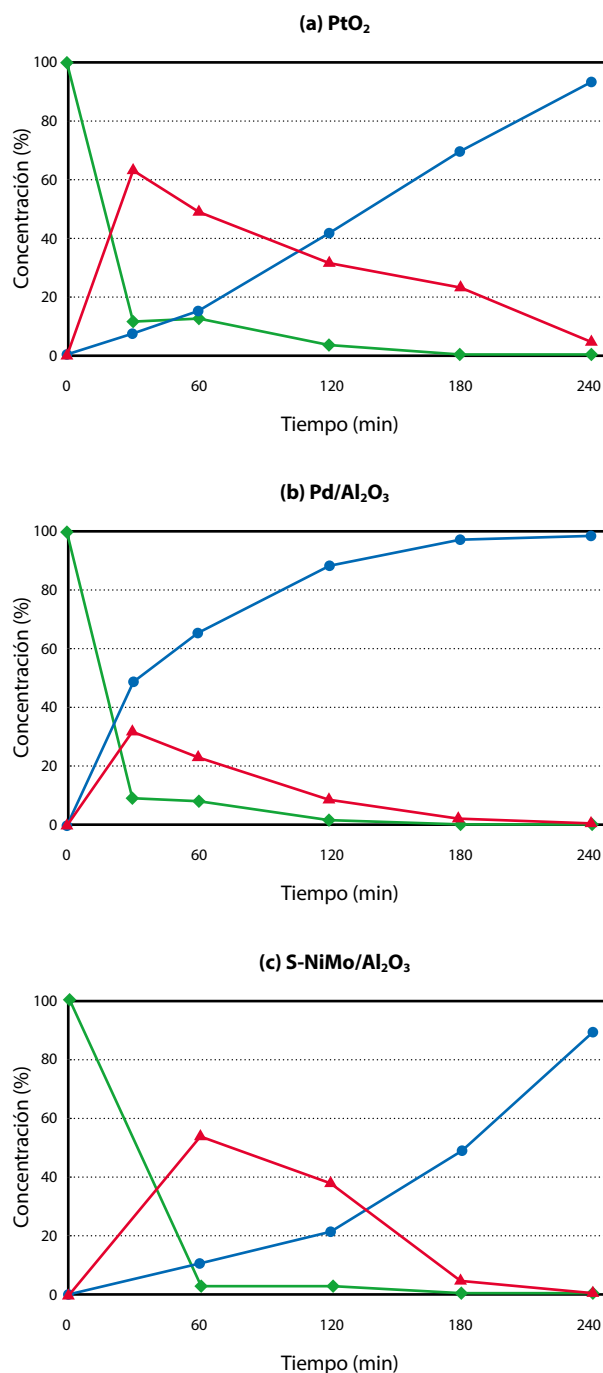
La aplicabilidad de un catalizador que contiene un metal noble es muy limitada dado su elevado costo, motivo por el cual este trabajo se focalizó en estudiar la eficacia de un catalizador comercial de relativo bajo costo aplicado a este proceso.

### Composición del sistema durante el período de reacción

El Gráfico 2 muestra la evolución durante el período de reacción de la concentración de los tres principales tipos de compuestos que participan del proceso para cada uno de los catalizadores utilizados.

En el caso de la reacción catalizada con  $\text{PtO}_2$  (Gráfico 2a) se observa un descenso significativo de la concentración de glicéridos totales transcurridos los primeros 30 min de reacción, pasando del 100 % inicial a solo un 11,0 %. Este descenso se acompaña de la aparición de una cantidad importante de FFA, que alcanza el 63,0 %, y de una cantidad incipiente de HC (7,0 %). La elevada concentración de FFA a los 30 min de reacción resulta coherente con el rápido consumo inicial de glicéridos, lo que sugiere su rápida hidrólisis inicial. Esto es promovido posiblemente por la ocurrencia de procesos como la HDO y la HDCn, caracterizados por generar agua en el medio de reacción, necesaria para esta hidrólisis. Luego de este cambio drástico se observa que en las siguientes 3,5 hs de reacción se da la progresiva disminución de los FFA y el aumento de los HC, que continúan aumentando hasta constituir casi la totalidad del producto (93,4 %) al final del período de reacción.

En el caso de la reacción catalizada por otro catalizador constituido por un metal noble, el  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Gráfico 2b), se observa que la mezcla de reacción experimentó una evolución en su composición muy similar al caso anterior: rápido descenso de glicéridos, aumento inicial y posterior descenso de FFA e incremento gradual de HC. Sin embargo, se observan algunas diferencias que resultan llamativas y deben analizarse. En primer lugar, la pendiente al inicio de la curva de HC es muy superior en este caso, lo que indica una mayor velocidad inicial de generación de HC, cuya concentración alcanza al 48,6 % luego de media hora de reacción. Esta rápida generación de HC es posible a expensas de una más lenta generación de FFA, que alcanzan una concentración de solo 31,9 % a los 30 min de reacción (frente a 63,0 % en el caso anterior). La



**Gráfico 2.** Variación de la concentración de glicéridos totales (♦), ácidos grasos libres (▲) e hidrocarburos (●) durante el hidrotratamiento de HOSFO a 350 °C y 100 Bar de  $\text{H}_2$  catalizado por  $\text{PtO}_2$  (a),  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (b) y  $\text{S-NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (c).

significativamente más lenta generación de FFA cuando la reacción se catalizó con  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  frente a la verificada en la catálisis con  $\text{PtO}_2$  sugiere diferencias importantes en el mecanismo de reacción. Como se mencionó anteriormente, la velocidad de generación de FFA depende de la eficiencia con que se genera el agua necesaria en el medio de reacción para que ocurra la hidrólisis de los glicéridos. Dado que las tres principales reacciones características del hidrotratamiento –HDO, HDCn e HDCx– generan diferente cantidad de agua

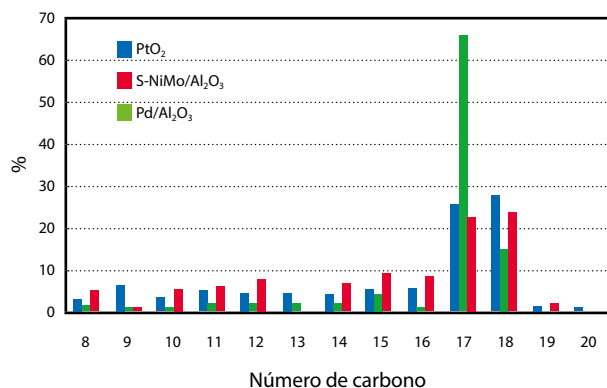
(6, 3 o 0 mol de agua por mol de triacilglicerol convertido, respectivamente), la menor generación de FFA en el caso del Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indicaría una menor prevalencia de los dos primeros procesos en este caso. La concentración de HC prácticamente alcanza su máximo a las 3,5 hs de reacción (96,8%), con un leve incremento a las 4 hs finales (98,0%).

Finalmente, en el caso de la catálisis con S-NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Gráfico 2c) la composición de la mezcla de reacción evoluciona siguiendo un patrón muy próximo al correspondiente a la catálisis con PtO<sub>2</sub>: ambas muestran un nivel de FFA en el entorno del 50% luego de una hora de reacción y una velocidad inicial de generación de HC también similar. La concentración de HC alcanzada a las 4 hs de reacción con S-NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 89,4% y la alcanzada al mismo tiempo con PtO<sub>2</sub> fue de 93,4%. Si bien ambas fueron inferiores a la concentración de HC obtenida con Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en los dos casos luego de 4 hs de reacción la concentración aumenta con una elevada pendiente, por lo que puede suponerse que con un leve incremento en el período de reacción se hubiera alcanzado un producto constituido prácticamente en su totalidad por HC.

### Composición de la fracción de hidrocarburos

El análisis por cromatografía gaseosa de la mezcla de reacción, además de aportar información sobre los tipos de compuestos que la constituyen (Gráfico 2), permite separar por número de carbono y cuantificar los diferentes componentes de la fracción de hidrocarburos.

El perfil de la fracción de hidrocarburos resulta interesante porque a partir de esta información se pueden determinar algunos parámetros para estimar el grado de participación en la conversión del HOSFO de los diferentes tipos de procesos que pueden ocurrir durante el hidrotratamiento. En efecto, como se mencionó anteriormente, si se considera que el HOSFO está constituido casi exclusivamente por ácidos grasos de 18 y 16 carbonos (96 y 4%, respectivamente), la presencia de los hidrocarburos C18 y C16 en el producto es indicativa de la ocurrencia de HDO. En cambio, la presencia de hidrocarburos C17 y C15 lo es para las reacciones de HDCn e HDCx, con la correspondiente pérdida de un carbono (Figura 1). Luego, la presencia de hidrocarburos más cortos, que no pueden



**Gráfico 3.** Composición de la fracción de hidrocarburos de largo de cadena de C8 a C20 de los productos finales obtenidos luego de 4 hs de hidrotratamiento del HOSFO, catalizado por PtO<sub>2</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a 350 °C y 100 bar de H<sub>2</sub>.

explicarse por ninguno de los procesos anteriores, evidencia la ocurrencia de fenómenos de cracking capaces de generar productos de largo de cadena inferiores a C15.

El Gráfico 3 muestra la composición de la fracción de hidrocarburos en los productos finales obtenidos con cada catalizador luego de 4 hs de hidrotratamiento del HOSFO comprendiendo el rango de largos de cadena de C8 a C20. Se observa que la población de la fracción de hidrocarburos contiene una gran diversidad de largos de cadena, incluidos largos inferiores a C15 que demuestran la ocurrencia de cracking en alguna medida.

Sin embargo, en todos los casos los hidrocarburos C18 y C17 son los principales componentes de dicha fracción, lo que indica que tanto la HDO como la suma (HDCn+HDCx) fueron los procesos más favorecidos. La extraordinariamente alta concentración de C17 en el proceso catalizado por Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indica que la HDO se vio desfavorecida en este caso frente a la suma de los otros dos procesos. También con este catalizador los fenómenos de cracking fueron menos importantes, ya que generó el producto con el menor contenido de hidrocarburos cortos (< C15).

Además, se verificó la formación de alcanos de cadena más larga que las propias del material de partida (C19 y C20), lo que demuestra que se produjeron procesos de elongación de la cadena que podrían responder a la ocurrencia de procesos de síntesis de tipo Fischer-Tropsch (Studentschnig, et al., 2013).

### Grado de participación de cada tipo de reacción en el proceso

El análisis de las muestras recogidas a diferente período de reacción permite determinar la variación en el perfil de la fracción de HC a lo largo del tiempo y estudiar cómo varió el grado de participación de cada reacción en el proceso global. Para esto resulta conveniente definir algunos parámetros que permitan realizar algunas estimaciones numéricas.

Si se considera que el contenido de hidrocarburos con el mismo largo de cadena que los ácidos grasos del material de partida (C16 y C18) es indicativo de la ocurrencia de HDO, el grado de participación de esta reacción en la conversión de los TAG (o FFA) a parafinas se puede estimar por la Ecuación 1:

$$\% HDO = 100 \frac{HC_{18} + HC_{16}}{(HC_{18} + HC_{16}) + (HC_{17} + HC_{15})} \quad [\text{Ec. 1}]$$

donde % HDO es el porcentaje de participación de la HDO en el proceso «total» de conversión del sustrato a parafinas y HC<sub>i</sub> es el porcentaje del hidrocarburo de largo de cadena «i» en el producto.

De forma análoga, el porcentaje que representan las dos reacciones que se caracterizan por disminuir en un átomo de carbono el largo de las cadenas de los ácidos grasos de partida (HDCn + HDCx) se puede estimar a partir del contenido de hidrocarburos C15 y/o C17:

$$\% (HDCn + HDCx) = 100 \frac{HC_{17} + HC_{15}}{(HC_{18} + HC_{16}) + (HC_{17} + HC_{15})} \quad [\text{Ec. 2}]$$

o, lo que es lo mismo:

$$\% (HDCn + HDCx) = 100 - \%HDO \quad [\text{Ec. 3}]$$

Luego, dado que la existencia en el producto de hidrocarburos inferiores a C15 indica la ocurrencia de fenómenos de cracking, el porcentaje de cracking se puede estimar por el porcentaje de estos hidrocarburos en el total de este grupo de compuestos:

$$\% Cracking = 100 \frac{\sum_{i=8}^{i=14} HC_i}{\sum_{j=8}^{j=18} HC_j}$$

[Ec. 4]

El Gráfico 4 recoge los resultados obtenidos mediante la aplicación de las Ecuaciones 1, 2 (o 3) y 4 a las muestras obtenidas a diferente período de reacción durante el hidrotratamiento del HOSFO con cada tipo de catalizador.

En el caso de la catálisis con PtO<sub>2</sub> se observa que la HDO mantuvo un nivel de participación algo variable durante todo el proceso (Gráfico 4a), pero siempre por encima del 50 %. En este caso la ocurrencia de cracking fue mínima hasta los 120 min y comenzó a incrementarse a partir de ese tiempo.

En cambio, en la reacción catalizada con Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró un comportamiento muy diferente, con la suma (HDCn + HDCx), alcanzando un elevado porcentaje durante todo el período de reacción (Gráfico 4b), con niveles de participación de entre 90 y 80 %. Esto resulta coherente con el muy alto contenido de C17 en el producto final (Gráfico 3). Este comportamiento particular puede explicarse por la muy alta actividad de este catalizador, tal como lo indica la rápida aparición de HC al inicio del proceso (Gráfico 2b), ya que un catalizador muy activo puede conducir a una concentración de H<sub>2</sub> muy baja en su superficie, lo que repercutiría negativamente en la HDO, reacción que requiere mayor suministro de H<sub>2</sub>.

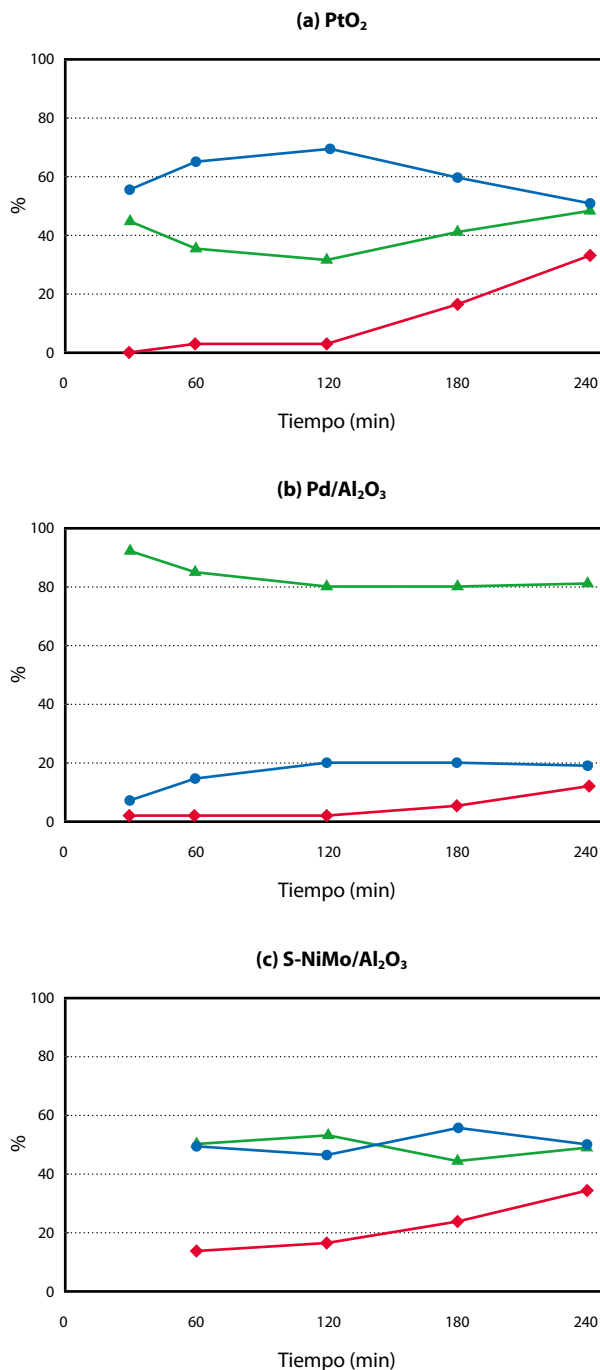
Estos resultados también coinciden con trabajos previos que reportan una alta actividad para los catalizadores de paladio, tanto para la decarboxilación como para la decarbonilación de ácidos grasos (Immer y Lamb, 2010; Sari, et al., 2013).

Finalmente, el proceso catalizado con S-NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transcurrió durante todo el período de reacción con un nivel de participación de HDO e (HDCn + HDCx) muy similar, próximo al 50 % (Gráfico 4c). El porcentaje de HC craqueado en este caso fue el mayor: 34 % de la fracción de hidrocarburos al final del período de reacción.

Estos resultados muestran diferencias significativas en la evolución del proceso con el tipo de catalizador y, en consecuencia, en la composición y propiedades de los productos. Asimismo, es claro que existe un compromiso entre grado de conversión a HC y la ocurrencia de cracking, ya que si bien un período no menor a 4 hs parece necesario para completar la conversión, en todos los casos la acumulación de producto craqueado comenzó a ser notoria a partir de las 2 hs de reacción.

## Conclusiones

Los resultados obtenidos demostraron que el sistema diseñado y las condiciones de reacción elegidas fueron las adecuadas para alcanzar una conversión prácticamente completa del aceite de girasol de alto oleico a biogasoil en 4 hs. Asimismo, quedó demostrada la importancia de la realización de purgas de gas del sistema reaccionante durante todo el período de reacción, a los efectos de favorecer el rendimiento en hidrocarburos.



**Gráfico 4.** Participación de los mecanismos de HDO (●), HDCn + HDCx (▲) y cracking (◆) en el hidrotratamiento de HOSFO a 350 °C y 100 bar de H<sub>2</sub> catalizado por PtO<sub>2</sub> (a), Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) y S-NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c).

El perfil de hidrocarburos obtenido con todos los catalizadores mostró que en el hidrotratamiento participaron principalmente procesos de HDO, (HDCn + HDCx) y cracking, en diferente extensión según el caso.

El catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a diferencia de los otros dos, favoreció la ocurrencia de (HDCn + HDCx) y minimizó los fenómenos de cracking, permitiendo alcanzar un producto muy enriquecido en C17.

Los resultados obtenidos con el catalizador comercial S-NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> demuestran que puede resultar tan eficiente como

los catalizadores nobles en la catálisis del proceso de interés, lo que resulta muy atractivo dado su costo sensiblemente inferior.

Si bien en principio el producto obtenido puede ser utilizado como sustituto del gasoil convencional sin ningún proceso extra de purificación, los fenómenos de cracking deberán ser minimizados. Si esto no se logra, el producto se enriquece en hidrocarburos de cadena corta que corresponden a fracciones más livianas que las características de un combustible diesel (de C13 a C20). En este caso el producto debe ser fraccionado mediante un proceso de destilación antes de poder ser usado como combustible diesel, lo que obviamente elevaría su costo.

## Reconocimientos

Los autores agradecen al Ing. Quím. Oscar Sánchez y al Ing. Quím. Sebastián Focaccio (ANCAP) por su colaboración con este trabajo, a la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) por el apoyo financiero recibido para la ejecución del proyecto y por la beca de posgrado usufructuada por E. Volonterio y al Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA) por el apoyo financiero.

## Referencias

- Arun, N., Sharma, R., Dalai, A., 2015. Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, pp.240-255.
- Guo, L., Fan, Y., Bao, X., Shi, G. y Liu, H., 2013. Two-stage surfactant-assisted crystallization for enhancing SAPO-11 acidity to improve n-octane di-branched isomerization. En: *Journal of Catalysis*, 301, pp.162-173.
- Huber, G.H., Iborra, S. y Corma, A., 2006. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. En: *Chemical Reviews*, 106, pp.4044-4098.
- Hancsók, J., Eller, Z., Polczmann, G. y Varga, Z., 2013. Sustainable production of bioparaffins. En: *Chemical Engineering Transactions*, 35, pp.1027-1032.
- Hancsók, J., Krar, M., Magyar, S., Boda, L., Hollo, A. y Kallo, D., 2007. Investigation of the production of high cetane number bio gas oil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En: *Microporous and Mesoporous Materials*, 101, pp.148-152.
- Immer, J.G. y Lamb, H.H., 2010. Fed-batch catalytic deoxygenation of free fatty acids. En: *Energy & Fuels*, 24, pp.5291-5299.
- Instituto Uruguayo de Normas Técnicas, 2014. UNIT 1100:2014: Biodiesel (b100). *Combustible para uso puro o en mezcla con destilados medios de petróleo - requisitos*. Montevideo: UNIT.
- Kalnes, T., Marker, T. y Shonnard, D.R., 2007. Green diesel: A second generation biofuel. En: *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5, pp.A48.
- Kochetkova, D., Blazek, J., Simacek, P., Stas, M. y Beno, Z., 2016. Influence of rapeseed oil hydrotreating on hydrogenation activity of CoMo catalyst. En: *Fuel Processing Technology*, 142, pp.319-325.
- Kovacs, S., Kasza, T., Thernes, A., Walhne Horvath, I. y Hancsók, J., 2011. Fuel production by hydrotreating of triglycerides on NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/F catalyst. En: *Chemical Engineering Journal*, 176-177, pp.237-243.
- Sari, E., Kimb, M., Salley, S. y Simon, K., 2013. A highly active nanocomposite silica-carbon supported palladium catalyst for decarboxylation of free fatty acids for green diesel production: correlation of activity and catalyst properties. En: *Applied Catalysis A: General*, 467, pp.261-269.
- Studentschnig, A., Schober, S. y Mittelbach, M., 2013. Conversion of crude palm oil into hydrocarbons over commercial raney nickel. En: *Energy & Fuels*, 27, pp.7480-7484.
- Tsuji, T., Ohya, K., Hoshina, T., Hiaki, T., Maeda, K., Kuramochi, H. y Osako, M., 2014. Hydrogen solubility in triolein, and propane solubility in oleic acid for second generation BDF synthesis by use of hydrodeoxygenation reaction. En: *Fluid Phase Equilibria*, 362, pp.383-388.
- Vonortas, A. y Papayannakos, N., 2014. Comparative analysis of biodiesel versus green diesel. En: *WIREs Energy and Environment*, 3, pp.3-23.