

Efecto De La Sulfuración y La Temperatura De Reacción De Carburo De Como Soportados Sobre Carbón Activado En La Desoxigenación De Trioleato De Glicerol

Effect Of The Sulfidability And Reaction Temperature Of Activated Carbon Supported Como Carbide On Glyceryl Trioleate Deoxygenation

Esneyder Puello-Polo^{(1)*}, Wendy Martínez Santiago⁽²⁾, Brando Martínez Hernández⁽²⁾, Vanessa Sarmiento Ramos⁽²⁾, Alberto Albis Arrieta⁽³⁾

(1)* PhD Químico, docente investigador, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación en Oxi/Hidro-tratamiento Catalítico y Nuevos Materiales.

(2) Ingeniero Químico, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación en Oxi/Hidro-tratamiento Catalítico y Nuevos Materiales

(3) PhD Ingeniero Químico, docente investigador, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación en Bioprocesos

esneyderpuello@mail.uniatlantico.edu.co

Recibido: 19/04/2020
Aceptado: 26/06/2020

Cite this article as: E. Puello-P, W. Martínez, B. Martínez, V. Sarmiento, A. Albis "Efecto de la sulfuración y la temperatura de reacción de carburo de CoMo soportados sobre carbón activado en la desoxigenación de trioleato de glicerol", *Prospectiva*, Vol 18, N° 2, , 2020.

<http://doi.org/10.15665/rp.v18i2.2340>

RESUMEN

Se sintetizó carburo de cobalto molibdeno soportado sobre carbón activado y se evaluó el efecto de la sulfuración en la actividad catalítica del proceso de desoxigenación de trioleato de glicerol. Previo a las reacciones de desoxigenación de trioleato de glicerol, el catalizador fue reducido y sulfurado con CS_2/H_2 . El carburo de CoMo/CA se caracterizó por área específica (B.E.T), difracción de rayos X (DRX), análisis elemental (CHON-S), titulación potenciométrica con nbutilamina y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). El área específica del carburo CoMo/CA y del soporte fueron $246 m^2/g$ y $881 m^2/g$, respectivamente. El análisis por DRX comprobó la presencia de $Co_6Mo_6C_2$ y cobalto metálico. XPS mostró la presencia en la superficie de señales asignables a $Mo^{\delta+}$, Mo^{4+} , Mo^{6+} , Co^{2+} , S^{2-} y SO_4^{2-} . El carburo de CoMo/CA sulfurado mostró mayor actividad a la desoxigenación de trioleato de glicerol que el carburo de CoMo/CA no sulfurado. El mayor rendimiento se obtuvo a $310\text{ }^\circ C$, $900\text{ psi } H_2$ y 2 h de reacción (conversión al 100%) y una selectividad mayor hacia heptadecano (55%) y octadecano (45%) favoreciendo la descarboxilación (HDC_x) y descarbonilación (HDC_n) que la hidrodeseoxigenación (HDO).

Palabras clave: sulfuración, carburo CoMo/CA, desoxigenación, trioleato de glicerol, HDO, HDC, HDC.

ABSTRACT

Cobalt molybdenum carbide supported on activated carbon was synthesized and the effect of sulfiding in catalytic activity of the glycerol trioleate deoxygenation process (DOX) was evaluated. Prior to glycerol trioleate deoxygenation reactions, the catalyst was reduced and sulfided with CS₂/H₂. CoMo/CA carbide was characterized by specific area (B.E.T), X-ray diffraction (DRX), elemental analysis (CHON-S), potentiometric titration with butylamine and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The surface area of the CoMo/CA carbide and the support were 246 m²/g and 881 m²/g, respectively. The XRD analysis verified the presence of the Co₆Mo₆C₂ and metallic cobalt. XPS showed the presence at the surface of signals assignable to Mo^{δ+}, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Co²⁺, S²⁻ and SO₄²⁻. The sulfided CoMo/CA carbide showed higher glycerol trioleate deoxygenation activity than the no sulfided CoMo/CA carbide. The highest yield was obtained at 310 °C, 900 psi H₂ and 2 h of reaction (conversion to 100%) and a higher selectivity to heptadecane (55%) and octadecane (45%), favoring the decarboxylation (HDCX) and decarbonylation (HDCn) than the hydrodeoxygenation (HDO).

Keywords: sulfidation, CoMo/CA carbide, deoxygenation, glycerol trioleate, HDO, HDC, HDC.

1. INTRODUCCIÓN

Recientemente, se han desarrollado procesos que proponen la obtención de biocombustibles a partir del aceite vegetal, algunas de estos son el biodiesel y el diésel verde [1]. Este último es eficientemente más energético que el biodiesel, porque presenta propiedades fisicoquímicas muy similares a los que exhiben los combustibles derivados del petróleo [2].

El hidrotreamiento de aceites de origen vegetal o animal, para la obtención de biocombustibles con un alto valor agregado, se ha convertido en un proceso importante que ha venido estudiando la catálisis heterogénea. Este proceso no solo se limita a la depuración de cortes de petróleo, sino también a la remoción de oxígeno presente en los ácidos grasos de origen vegetal o animal mediante reacciones de DOX, para obtener parafinas lineales como el diésel común [3]. Las reacciones DOX de estos compuestos orgánicos puede ocurrir a partir de tres vías diferentes que son: hidrosesoxigenación directa (HDO), descarbonilación (HDCn) y descarboxilación (HDCx) [2]. El hidrotreamiento de ácidos grasos de aceites comestibles desechados es una de las principales vías de obtención de biocombustibles en la actualidad y gracias a que se puede llevar a cabo bajo condiciones similares a las del hidrotreamiento de cortes de crudo, países como Brasil han desarrollado unidades de co-procesamiento de diésel común y aceites vegetales [3].

En este sentido, Asikinmijan y col. obtuvieron diésel verde a través de una desoxigenación catalítica más limpia del aceite de *Jatropha*, mediante el uso de nanotubos de carbono de pared múltiple como MWCNT, Co/MWCNT, Ni/MWCNT y NiCo/MWCNT. Los resultados mostraron una alta actividad catalítica para NiCo en las rutas de descarboxilación/descarbonilación con un total de 80% de saturados e hidrocarburo insaturado en el rango de C18 y C17, una alta selectividad hacia hidrocarburos C15 y C17 [4]. Sanchez y col. evaluaron el efecto de dos catalizadores tipo Ni-Mo soportados sobre Al₂O₃ en el proceso de desoxigenación del aceite de higuera, para la producción de diésel renovable. Se obtuvo el mayor rendimiento másico hacia diésel renovable (C9-C24) del 82.9% con el catalizador sintetizado que contiene 4.5% NiO y 20% MoO₃ [5].

Recientemente, carburos de metales de transición en especial el carburo de molibdeno se ha utilizado en este tipo de procesos. De aquí que, Teixeira [6], evaluara el hidrotreamiento del aceite de girasol utilizando carburo de molibdeno soportado (β -Mo₂C/Al₂O₃). Los resultados sugieren que la transformación total de triglicéridos en alcanos lineales procede en dos pasos: (i) craqueo térmico de los triglicéridos que forman ácidos grasos libres, (ii) hidrogenación de los dobles enlaces y del grupo carboxílico del ácido graso libre que forma n-alcanos, no se detectó formación de CO y/o CO₂, lo que implica que las rutas de descarbonilación y/o descarboxilación no juegan un papel importante cuando se utiliza carburo de molibdeno. Han, Duan, y col. [7], encontraron que la conversión del palmitato de metilo con 5% catalizador fue 67% y selectividad del 92% hacia hidrocarburos, al aumentar la cantidad

de catalizador a 10% se logró una conversión del 90%, indicando que la alta carga de componentes activos están relacionadas con la cantidad de sitios activos.

En el 2018, Wang, Jiang, y col. [8], efectuaron el hidrotreamiento de aceite vegetal sobre diferentes catalizadores para producir diésel verde. El carburo de Molibdeno soportado en carbón activado ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{AC}$) mostró ser el catalizador con mejor actividad catalítica, 100% de conversión y 21.01% de relación de craqueo, comparado con los catalizadores $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (85.64%, 25.79%), $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (83.46%, 11.88%), $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (67.99%, 33.19%), $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (48.72%, 3.49%), $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (18.12%, 0.00%) y MoO_3/AC (56.05%, 18.55%). Los resultados DRX, XPS y adsorción-desorción de N_2 , demostraron que el coque depositado en la superficie del catalizador y la formación de MoO_2 y MoO_3 condujeron a la desactivación al final de la reacción. Es por ello, que las investigaciones apunten hacia la síntesis de catalizadores utilizando carburos de metales de transición que permitan maximizar el rendimiento en los procesos de hidrodeshidrogenación de aceites vegetales o ácidos grasos insaturados. Por tal motivo, el propósito de este trabajo fue evaluar el efecto modificación con azufre y temperatura sobre la actividad catalítica de hidrogenación de trioleína para la obtención de hidrocarburos utilizando carburo un carburo bimetalico de Co-Mo soportado sobre carbon activado.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESIS DE SOPORTES Y PRECURSORES CATALÍTICOS

2.1.1 Síntesis del precursor de cobalto-molibdeno soportado sobre carbón activado (CoMo-C/CA).

Los precursores bimetalicos soportados sobre carbón activado (Merck: $899\text{m}^2/\text{g}$, $0.57\text{cm}^3/\text{g}$, 7.95 nm), fueron preparados por el método de co-precipitación a pH 7. El carbón activado fue impregnado con las soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio heptahidratado (Sigma Aldrich, 98%) y nitrato de cobalto hexahidratado (Sigma Aldrich, 98 %) en una relación estequiométrica de $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})= 0.25$ (12 % p/p Co y 20 % p/p Mo). Posteriormente, la suspensión obtenida se agitó a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas y una vez transcurrido el tiempo de impregnación se eliminó el solvente por evaporación e inmediatamente se secó a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas [9].

2.1.3 Síntesis de carburos de cobalto - molibdeno soportado sobre carbón activado (CoMo-C/CA)

La fase carburada de cobalto-molibdeno soportada sobre carbón activado, se preparó por el método de reducción carbotérmica con hidrógeno, en un horno eléctrico vertical con controlador de temperatura (Electro Salgado Ltda), en el cual se colocó un reactor de acero inoxidable con lecho de fibra de cuarzo con el precursor de Co-Mo y se le hizo pasar $100\text{ mL}/\text{minuto}$ de H_2 calentando hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ a $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Una vez alcanzada la temperatura, se mantuvo por 1 hora y luego se enfrió hasta temperatura ambiente, donde se pasivó con $50\text{ mL}/\text{min}$ de aire(1% vol)/ N_2 [9].

2.2 CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES CATALÍTICOS

Se realizaron diferentes técnicas de caracterización con el fin de determinar las propiedades fisicoquímicas de los sólidos sintetizados y su relación con la actividad catalítica:

2.2.1 Propiedades texturales: Area específica (S_{BET}), Diametro del poro (D_p) y volumen del poro (V_p)

Esta técnica de análisis permitió conocer el área disponible de adsorción que tiene el catalizador. Se utilizó el método de BET para determinar el área específica, el cual está basado en la adsorción física de un gas al cual se le determina el volumen adsorbido en equilibrio a una temperatura cercana a la de licuefacción y en un rango de presión relativa comprendida entre 0.1 y 0.3, mientras que el diámetro y volumen de poro se calcularon por el método de Horvath-Kawazoe [10]. Las propiedades texturales fueron determinadas por adsorción de N_2 a la temperatura de $-196\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando un sorptómetro marca ASAP 2010 de Micromeritics. Antes de las medidas las muestras se desgasificaron a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 horas en vacío de 10^{-3} Torr.

2.2.2 Difracción de rayos X (DRX).

El análisis por difracción de rayos X se utilizó para obtener información de las fases cristalinas presentes en los precursores y sólidos carburados. Este análisis se realizó en un difractómetro SIEMENS D-5005 utilizando la fuente de radiación $K\alpha$ del Cu (1.5456 \AA), tomando el ángulo de barrido fue de $10^\circ \leq 2\theta \leq$

90° a un tamaño de paso de 0.02° y una velocidad de adquisición de 0.08°/s. La identificación de las diferentes fases fue hecha comprando los patrones de difracción obtenidos experimentalmente con los patrones de difracción de librería JCPDS [11].

2.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Este método proporciona información acerca de la composición atómica, ambiente químico y estado de oxidación de los metales que constituyen la superficie del catalizador. La composición superficial de los carburos fue determinada con un espectrómetro fotoelectrónico VG-ESCALAB modelo 220 i-XL con un ánodo Mg/Al dual (no monocromático), se operará a 400W. La radiación $K\alpha$ de aluminio (1486.6 eV) fue utilizada en los análisis que se reportan en este documento. Todas las medidas fueron ejecutadas en UHV (menor que 10^{-8} Torr), y la calibración del instrumento fue hecha empleando la línea $4f_{7/2}$ del Au (83.9 eV).

La cuantificación de las señales de XPS y el ajuste de curva de los espectros fue llevado a cabo con XPS PEAK 4.1 y XPS GRAPH después de sustraer la línea base usando el método Shirley. Se utilizó típicamente la combinación de 80% Gausiana-20% Lorenziana y factores de sensibilidad atómica tabulados. Para minimizar efectos de carga el pico dominante del espectro C1s del soporte a 284.6 eV fue utilizado como referencia interna. Las energías de enlace reportadas presentaron una exactitud de 0.2 eV.

2.2.4 Análisis elemental CHNO-S

El análisis elemental fue utilizado para la determinación del contenido de azufre presente en los sólidos carburados y presulfurados. Este análisis se llevó a cabo por oxidación térmica a 1000 °C y por separación cromatográfica de los gases resultantes, utilizando un equipo EA 1108 Thermo (Carlo Erba) CHNS-O.

2.2.5 Prueba de acidez

La titulación potenciométrica con n-butilamina permitió determinar la fuerza y cantidad sitios ácidos en los sólidos. En esta prueba se preparó una solución de 50 mL de acetonitrilo (Merck, 99%) en 200 μ L n-butilamina (Merck, 0.1N) y 100 mg del catalizador en un beaker, inmediatamente se tituló y se registró la primera lectura (mV) con un potenciómetro Laqua, indicando la máxima fuerza de ácida de la muestra. Luego, se realizó la neutralización de los sitios hasta el punto final de la valoración, cuando fue constante el potencial de electrodo al seguir agregando la solución titulante.

2.3 MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

Todos los experimentos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor por lotes, equipado con un agitador mecánico y un arreglo para recolectar muestras líquidas durante el experimento.

2.3.1 Activación del carburo CoMo-C/CA

Se procedió a activar por sulfuración 1,0 g de carburo en un reactor de flujo continuo de 30 cm de largo x 2 cm de diámetro interno, en un horno tubular equipado con un controlador de temperatura (Electro Salgado Ltda). Con un flujo de 50 mL/min de H_2 y una corriente de CS_2 /Heptano al 2%. Seguidamente después de enfriar el sólido hasta temperatura ambiente, se tomó la cantidad necesaria del catalizador y se estabilizó en heptano.

El carburo sulfurado y no sulfurado se identificó como CoMo-C/CA-S y CoMo-C/CA-NS, respectivamente.

2.3.2 Reacción de CoMo-C/CA sulfurado con la solución de Trioleato en Ciclohexano y Tetrahidronaftaleno

Se mezcló 300 mg del catalizador con 80 ml de solución al 2% de trioleato de glicerol (Sigma Aldrich, 65%) en Ciclohexano (Sigma Aldrich, 99.5%) - Tetrahidronaftaleno (Merck, 99%), en el reactor por lotes y, se purgo con N_2 y presurizó con H_2 a 300 psi. Luego, se calentó hasta a 250, 280 y 350 °C hasta 900 psi H_2 de presión final y 350 rpm de agitación, respectivamente. Se tomaron muestras a 1 y 2 horas después que la reacción alcanzó la temperatura indicada. Para la identificación de reactante y productos

de reacción se utilizó GC-MS marca agilent technologies 7890B GC System 5977A MSD. A manera de comparación, se realizó una prueba catalítica con el carburo de CoMo-C/CA no sulfurado.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Caracterización de carburos CoMo-C/CA

3.1.1 Propiedades texturales: area específica (S_{BET}), diámetro del poro (D_p) y volumen del poro (V_p) del carburo CoMo-C/CA

La figura 1, muestra la isoterma del CA y del carburo CoMo-C/CA, la cual es de tipo I según la clasificación IUPAC, característica de sólidos microporosos ($0 < D_p < 2$ nm) que tienen superficies externas pequeñas y cuyo límite de adsorción está dado por el volumen de microporos frente al tamaño del poro [12]. El volumen de poro del carburo es de 0.26 cm^3/g con respecto al soporte 0.66 cm^3/g , cuyo valor es más bajo, debido a la presencia de los metales soportados sobre el catalizador, que pueden migrar a los poros durante la síntesis (ver tabla 1).

El recuadro de la figura 1, muestra la curva de distribución del tamaño del poro evaluada por el método de Horvath-Kawazoe, con una distribución unimodal estrecha entre 0.51 - 0.69 nm para el carbón activado y 0.51 - 0.73 nm con un diámetro de poro de 0.54 nm para el CoMo-C/CA, lo que refleja la forma geométrica de los poros, siendo éstos de tipo rendija característico de los carbones activados [12].

Figura 1. Isotherma de adsorción de N_2 y distribución del tamaño del poro de Carbon activado y carburo CoMo-C/CA. Carbon activado (■), CoMo-C/CA (▲).

Figure 1. Adsorption isotherms of N_2 and pore size distribution on the activated carbon and CoMo-C/CA carbide. Activated carbon (■), CoMo-C/CA (▲).

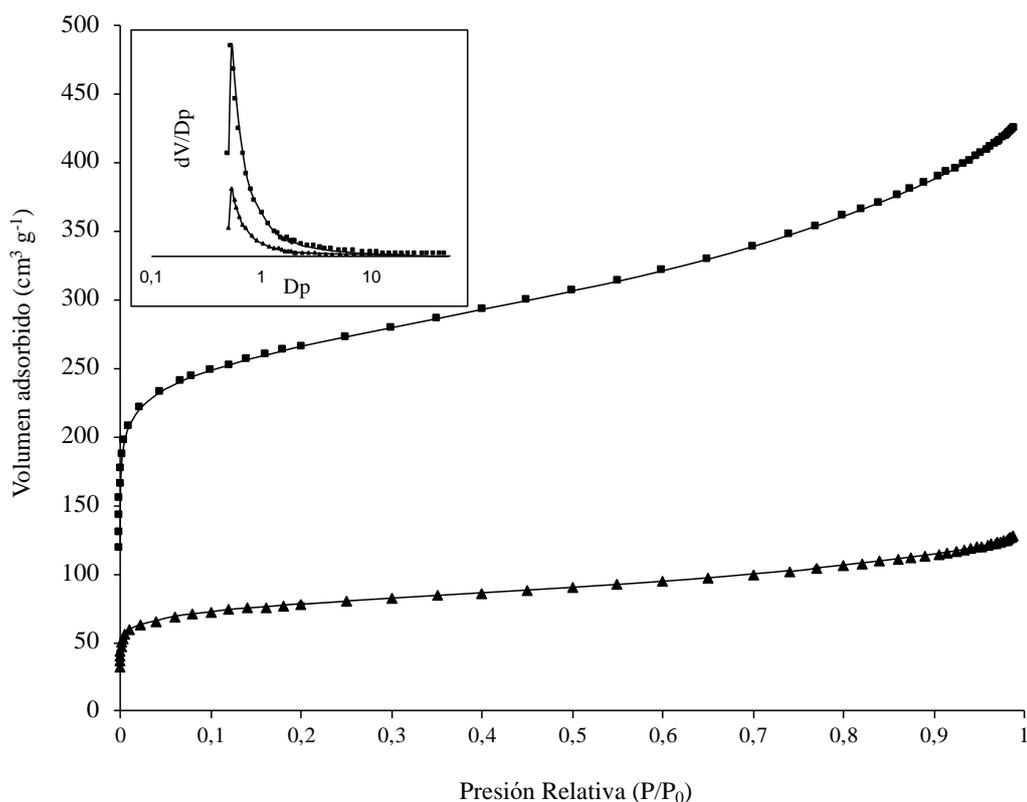


Tabla 1. Propiedades texturales del carbon activado y carburo CoMo-C/CA.

Table 1. Textural properties of activated carbon and CoMo-C/CA carbide.

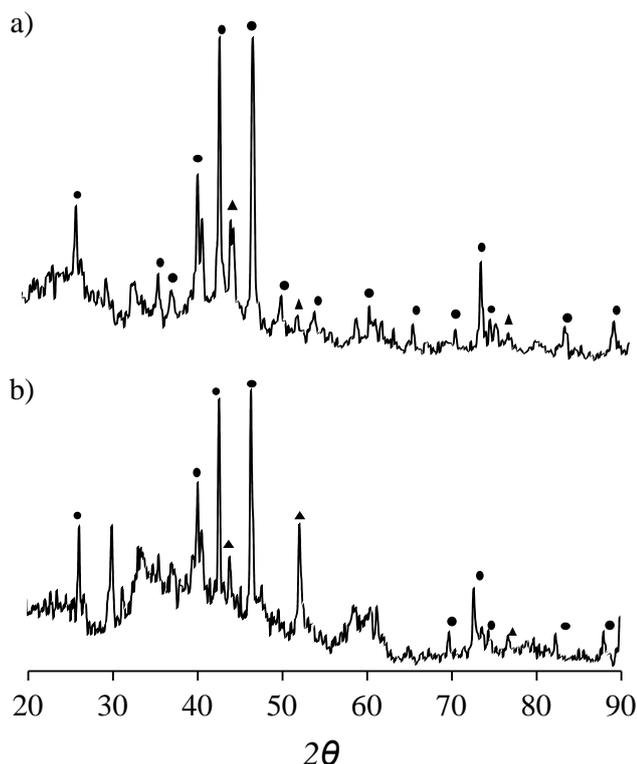
Catalizador	Área específica (m ² /g)	Volumen poro (cm ³ /g)	Diámetro poro (nm)
Carbón activado	881	0.66	0.94
CoMo-C/CA	246	0.26	0.54

3.1.2 Difracción de rayos X de carburos CoMo-C/CA

La figura 2 muestra los patrones de DRX obtenidos permitieron apreciar la formación de la fase bimetálica Co₆Mo₆C₂ (JCPDS 80-0339 [11]) con picos de difracción en $2\theta(^{\circ})= 35.7, 40.3, 42.8, 46.6$ y una fase de cobalto metálico (JCPDS 15-0806 [11]) con señales en $2\theta(^{\circ})= 44.0, 51.9$ y 76.1 . Los picos de difracción fueron estrechos y definidos con respecto al fondo, lo que permite asumir que los materiales poseen alta cristalinidad. Por otro lado, una vez realizada la activación por sulfuración se observó que no hubo cambios en la fase cristalina del carburo como lo confirmó Puello *et al.* en otros estudios donde los cambios se dan a nivel de superficie [13].

Figure 2. X-ray diffraction patterns of CoMo-C/CA-NS (a) and CoMo-C/CA-S (b) carbides. Co₆Mo₆C₂ (●), Co (▲).

Figura 2. Patrones de difracción de rayo X de carburos CoMo-C/CA-NS (a) y CoMo-C/CA-S (b). Co₆Mo₆C₂ (●), Co (▲).



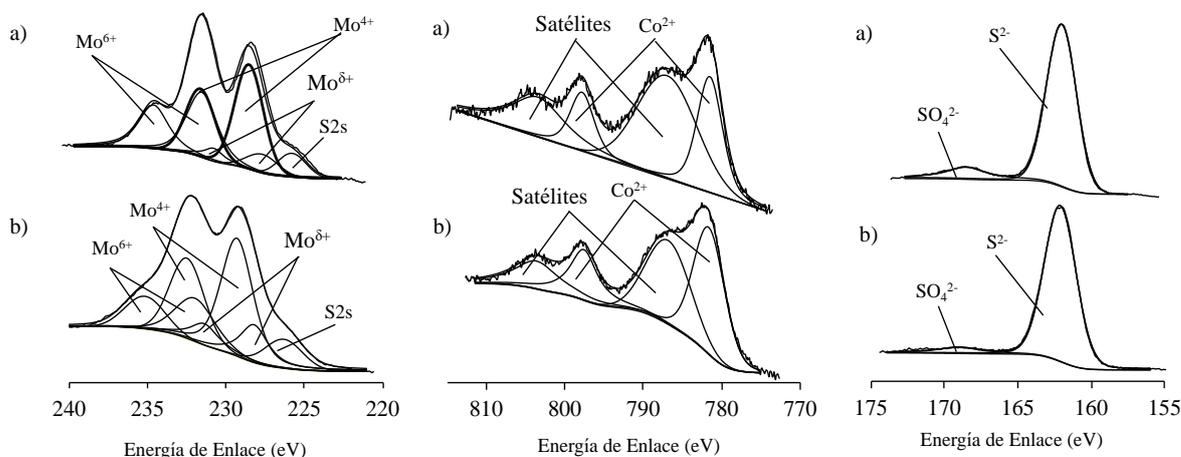
3.1.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X de carburos CoMo-C/CA

En la figura 3 se observa los espectros XPS Mo3d_{5/2-3/2}, Co 2p_{3/2-1/2} y S 2p_{3/2-1/2}. Para Mo3d_{5/2-3/2}, corresponde a la energía de enlace entre 220 eV y 240 eV, donde las señales del carburo sulfurado y no sulfurado pueden ser asignada a la fase carburada (Mo^{δ+} (0≤δ≤2)) entre 228.5-231.1eV, oxicarburo (Mo⁴⁺) entre 229.0-232.4 eV y trióxido de molibdeno (Mo⁶⁺) entre 232.3-235.5 eV [14]. Además, el espectro XPS Mo3d_{5/2-3/2} revela para el carburo no sulfurado la presencia de azufre en la superficie debido al hombro en el espectro a 226.5 eV, este resultado es porque el precursor CoMo/C.A es obtenido

a partir de CoSO_4 y por ser carbon activado su soporte no es sometido a un proceso de calcinación sino a un proceso de carburación [14]. Para evaluar la presencia de azufre en el carburo sulfurado y no sulfurado, se analizó el espectro S 2p mostrado en la figura 4, donde se observan dos señales en los intervalos 161.8 eV-168.9 eV, correspondientes a sulfuro (S^{2-}) y sulfato (SO_4^{2-}) [14]. El espectro en la región Co 2p en el carburo sulfurado y no sulfurado (figura 5), mostró dos picos entre 781.1-796.9 eV y 781.4-797.1 eV asignables a especies de Co^{2+} y un pico satélite alrededor de 787.0 eV y 803.0 eV [14], corroborando la presencia de CoMoO_4 sobre la superficie, que puede observarse que disminuye esta fase oxidica al sulfurar debido a la generación de “CoMoS” [15].

Figura 3. Espectros XPS de la región Mo 3d, Co 2p y S 2p de carburo CoMo/CA sulfurado y no sulfurado: a) CoMo-C/CA-NS, b) CoMo-C/CA-S.

Figure 3. X-ray photoelectron spectra Mo 3d, Co 2p and S 2p regions of sulfiding and no sulfiding CoMo/CA carbide: a) CoMo-C/CA-NS, b) CoMo-C/CA-S.



La tabla 2, muestra los porcentajes atómicos de cada elemento determinado por análisis XPS del carburo CoMo/CA sulfurado y no sulfurado; demostrando el efecto de la sulfuración que aumenta la presencia de cobalto sobre la superficie con mayor proporción de éste sulfurado, a causa del aumento de la cantidad de azufre sobre el área del soporte.

Tabla 2. Composición de Mo, Co y S por XPS (% atómico) y análisis químico (CHONS) de carburo CoMo/CA sulfurado y no sulfurado

Table 2. Composition of Mo, Co and S by XPS (as atomic %) and chemical analysis (CHONS) of sulfiding and no sulfiding CoMo/CA carbide.

Catalizador	Análisis XPS (% atómico)			Análisis elemental CHONS (% p/p)
	Mo	Co	S	S
CoMo-C/CA-NS	3.13	2.80	5.51	3.02
CoMo-C/CA-S	2.60	9.39	9.90	13.8

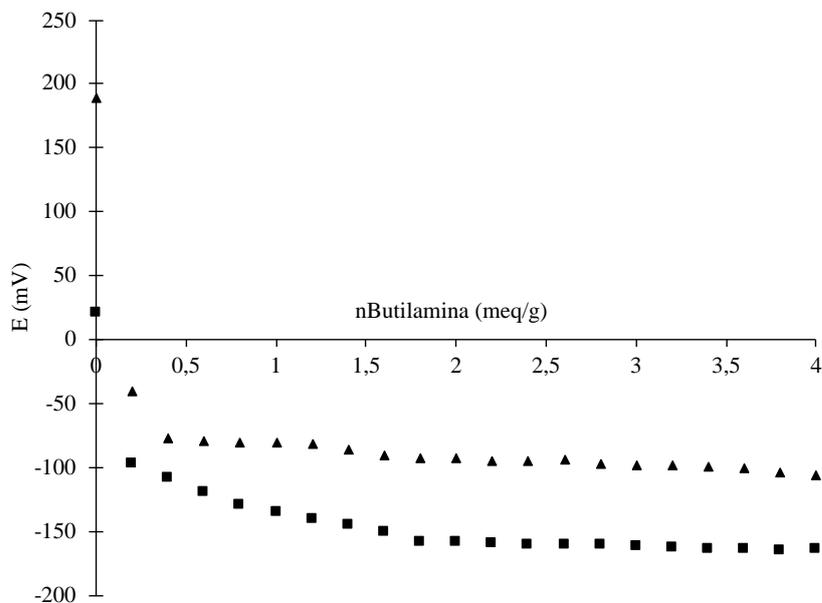
3.1.4 Prueba de acidez con nButilamina

La figura 4, muestra el perfil de neutralización para el carburo CoMo-C/CA sin sulfurar con un valor potencial inicial de 189.8 mV y 21.2 mV para el carburo CoMo-C/CA sulfurado, lo cual de acuerdo con la clasificación reportada por Cid y Pechi [16], corresponden a sitios ácidos muy fuertes superficiales presentes en el catalizador. En cuanto a las concentraciones de sitios ácidos por gramo de catalizador se observa de 0.6 meq/g para el carburo no sulfurado y 1.8 meq/g para el carburo sulfurado. Este

comportamiento demuestra el influencia al sulfurar el carburo debido a que disminuye la fuerza ácida y aumenta la cantidad de sitios ácidos.

Figura 4. Titulación potenciométrica con n-Butilamina de carburo CoMo/CA sulfurado (▲) y no sulfurado (■).

Figure 4. Potentiometric titration with n-butylamine of (▲) sulfiding and (■) no sulfiding CoMo/CA carbides.



3.2.1 Actividad catalítica del carburo CoMo-C/CA sulfurado y no sulfurado en la reacción de hidrogenación del trioleato de glicerol.

Los análisis realizados por cromatografía de CG-MS, mostraron la presencia de hidrocarburos en la reacción de hidrogenación del trioleato de glicerol, utilizando el catalizador CoMo-C/CA sulfurado y no sulfurado. En las figuras 5 y 6, se pueden apreciar los porcentajes masicos de las parafinas lineales (C_{15} - C_{18}), alquenos ($C_{16}=C$), aldehídos ($C_{17}CHO$), ácidos grasos insaturados ($C_{17}COOH$) y compuestos de ester de ácidos grasos ($C_{20}(OH)_2COO$).

Figura 5. Conversión DOX de trioleato de glicerol a productos de reacción de carburo CoMo-C/CA sulfurado a 250°C, 280°C y 310 °C en 1h.

Figure 5. glyceryl trioleate DOX conversion to reaction products of sulfiding CoMo/CA carbides at 250 °C, 280 °C and 310 °C in 1h.

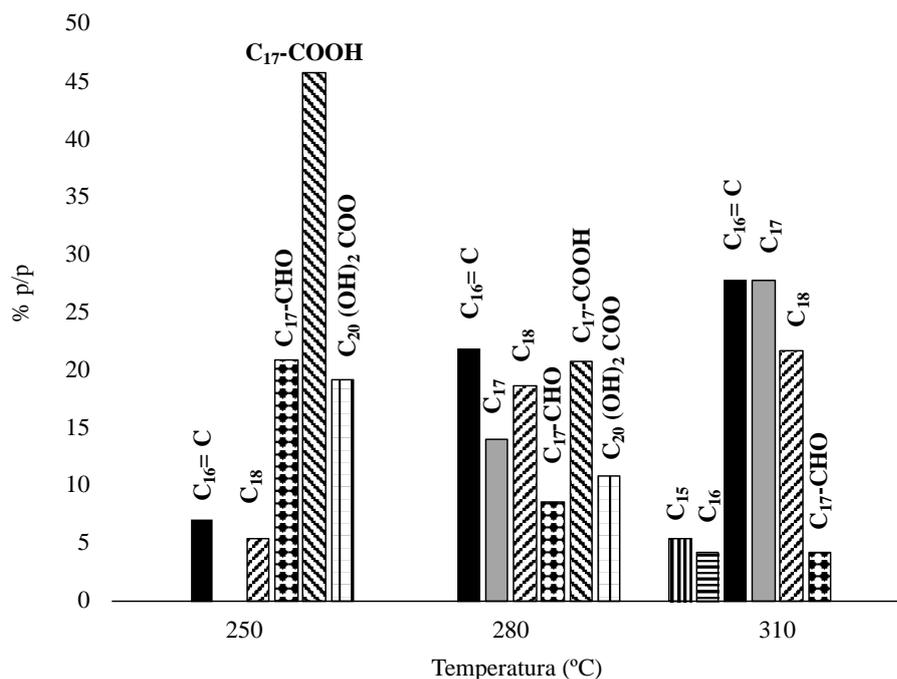
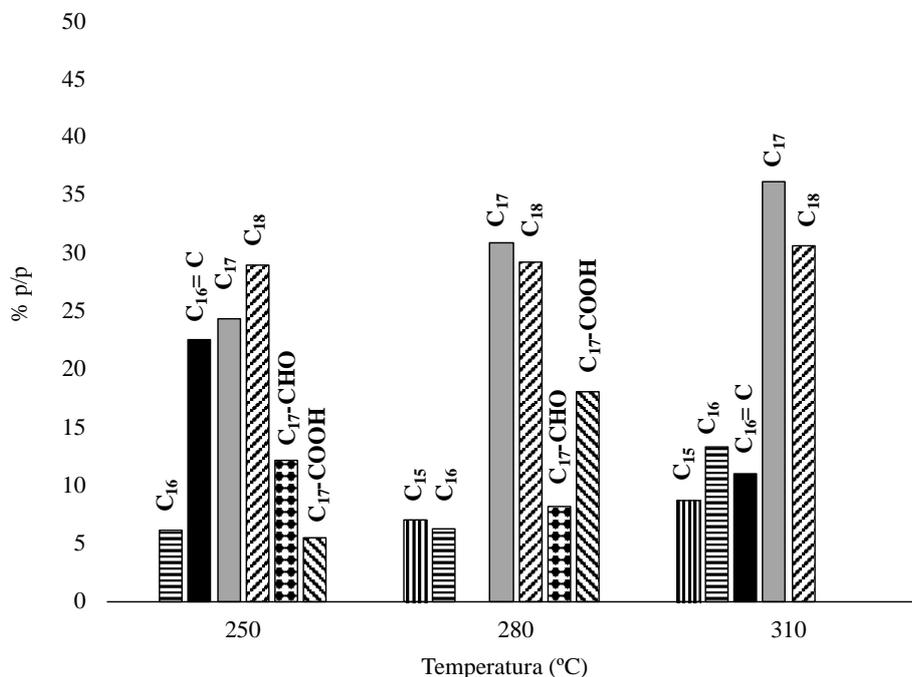


Figura 6. Conversión DOX de trioleato de glicerol a productos de reacción de carburo CoMo-C/CA sulfurado a 250°C, 280°C y 310 °C en 2h.

Figure 6. glyceryl trioleate DOX conversion to reaction products of sulfiding CoMo/CA carbides at 250 °C, 280 °C and 310 °C in 2h.



Teniendo en cuenta el tiempo en que se llevó a cabo las diferentes reacciones, se pudo apreciar un aumento en la concentración de n-parafinas C15 a C18 proporcional al incremento de la temperatura, evidenciando que a 310°C se consumen totalmente los ácidos grasos derivados del trioleato de glicerol como el mono-oleato de glicerol (C₂₀(OH)₂COO) y ácido oleico (C₁₇COOH), dando como resultado una conversión total (100%) de los triglicéridos a hidrocarburos.

Al realizar una comparación de la hidrogenación de trioleato de glicerol con el carburo CoMo-C/CA no sulfurado a 310°C, se logró demostrar que éste produce baja producción de n-parafinas y un alto porcentaje de hidrocarburos insaturados, lo que puede estar relacionada con la poca cantidad de sitios ácidos que éste presenta (ver tabla 3).

Tabla 3. Composición de productos de reacción a 310°C de carburos CoMo-C/CA sulfurado y no sulfurado

Table 3. Reaction products composition at 310°C of sulfiding and no sulfiding CoMo/CA carbides

Productos de reacción	Sulfurado-310°C		No Sulfurado-310°C	
	1h	2h	1h	2h
C ₁₅	5.5	8.7	0.0	4.4
C ₁₆	4.3	13.4	0.0	0.0
C ₁₆ =C	27.9	11.0	0.0	0.0
C ₁₇	27.8	36.3	4.8	12.2
C ₁₈	21.7	30.7	5.7	12.3
C ₁₇ -CHO	4.3	0.0	10.8	12.2
C ₁₇ -COOH	0.0	0.0	70.1	53.8
C ₂₀ (OH) ₂ COO	0.0	0.0	75.0	59.2

3.2.2 Rendimiento y selectividad a C₁₇ y C₁₈, utilizando el carburo CoMo-C/CA sulfurado y no sulfurado

El pentadecano (C₁₅) y hexadecano (C₁₆) presentaron bajas concentraciones en comparación con el octadecano y heptadecano. Por tal motivo, el rendimiento y la selectividad se expresan en función de los productos deseados heptadecano y octadecano, por ser los dos alcanos con mayor número de átomos de carbonos en sus moléculas de ácidos grasos y de alto interés para generar diésel renovable [17].

La figura 7, muestra que el octadecano presenta mayor rendimiento y selectividad en la reacción a 250°C del carburo CoMo-C/CA sulfurado, esto estaría relacionado con los sitios ácidos que permiten la hidrogenación el enlace C-O de ácidos grasos, indicando que se está frente a una reacción de hidredesoxigenación. Por otro lado, al aumentar la temperatura de reacción se produce un aumento del rendimiento y selectividad hacia heptadecano que favorece la decarbonilación y descarboxilación como se observa en las figuras 7 y 8, y tabla 3.

Figura 7. Efecto de la temperatura de reacción sobre el rendimiento y selectividad de C₁₇ y C₁₈ a 1h utilizando carburo CoMo-C/CA sulfurado.

Figure 7. Effect of the temperature on yield and selectivity of C₁₇ and C₁₈ at 1h using sulfided CoMo/CA carbide.

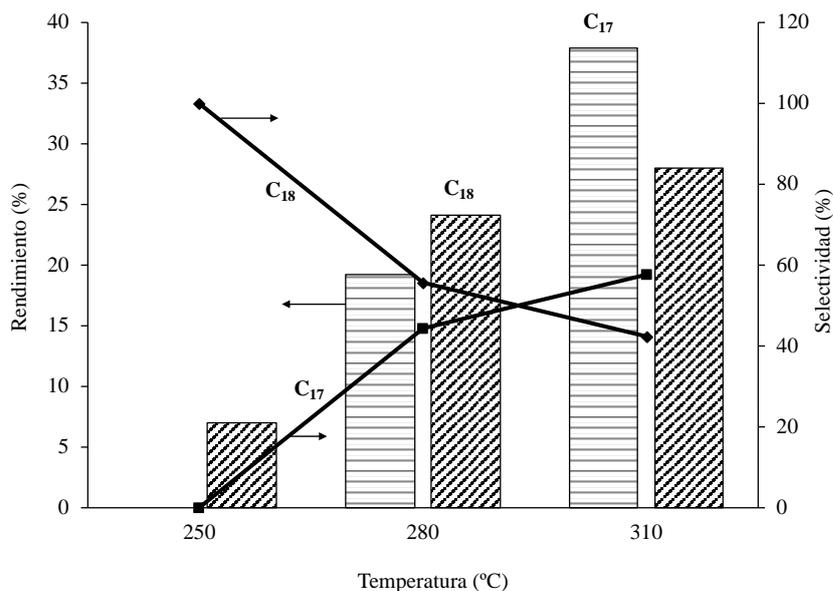
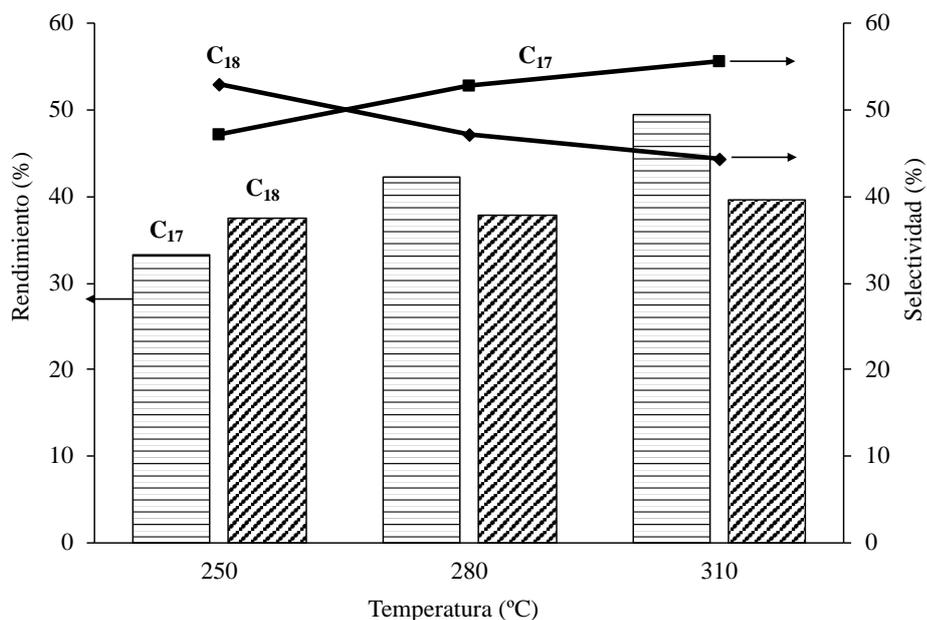


Figura 8. Efecto de la temperatura de reacción sobre el rendimiento y selectividad de C₁₇ y C₁₈ a 2h utilizando carburo CoMo-C/CA sulfurado.

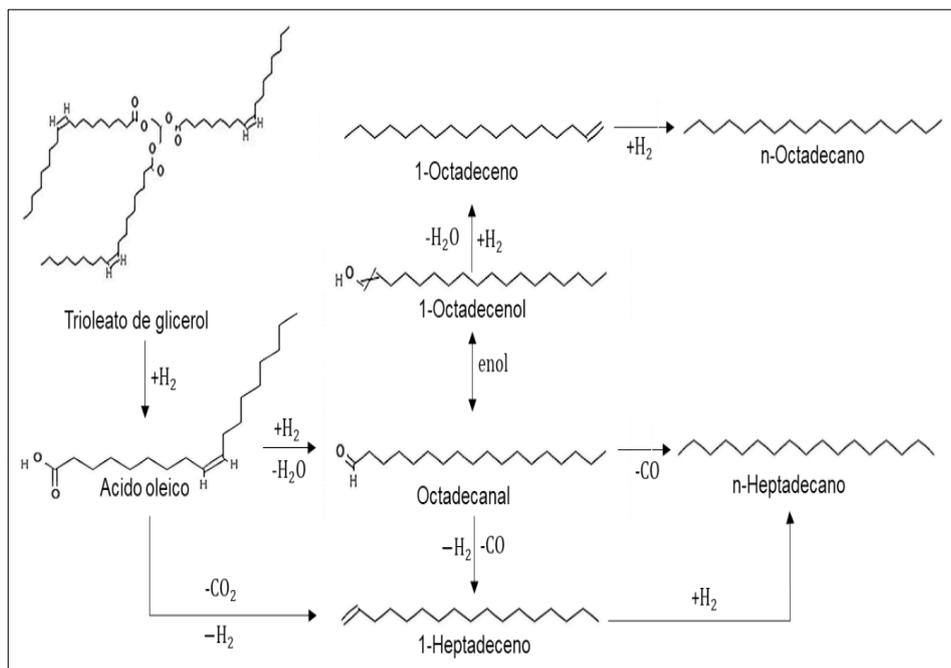
Figure 8. Effect of the temperature on yield and selectivity of C₁₇ and C₁₈ at 2h using sulfided CoMo/CA carbide.



Considerando los hidrocarburos principales obtenidos (n-heptadecano y n-octadecano), se puede determinar que las posibles rutas de reacción por las que fueron formados: hidrodeshidrogenación (HDO), descarboxilación (HDC_x) y descarbonilación (HDC_n) como se muestra en la figura 9 [18].

Figura 9. Mecanismo de reacción para la desoxigenación de trioleato glicerol utilizando carburo de CoMo/CA sulfurado.

Figure 9. Reaction pathways for glyceryl trioleate deoxygenation using sulfided CoMo/CA carbide.



Según la figura 9, la formación de las parafinas siguió tres mecanismos catalíticos HDO, HDC_n y HDC_x, y la ruta más eficiente será la que genere hidrocarburos saturados con mayor porcentaje de rendimiento. La ruta HDO permitió eliminar el oxígeno como agua, donde el ácido oleico es deshidratado hasta obtener octadecanal (C₁₇CHO), este aldehído se satura produciendo octadecanol, para luego desoxigenarse obteniendo el isómero insaturado (octadeceno) y deshidratarse produciendo octadecano. El proceso de descarbonilación (HDC_n), comprueba que el compuesto heptadecano se puede generar por dos vías. En la primera reacción se reduce el compuesto insaturado en heptadecano, mediante la eliminación de CO, generando un producto con un carbono menos que el ácido graso de origen; mientras que en la segunda vía el aldehído pierde dos hidrógenos formando la molécula de heptadeceno hasta obtener heptadecano. Por último, la reacción de descarboxilación (HDC_x), se simplifica de forma directa por la eliminación de oxígeno como CO₂, reduciéndose a heptadeceno por la pérdida de hidrógeno que luego se hidrogena formando heptadecano como producto final [17].

3.2.3 Proporción de cada ruta de reacción: HDO, HDC_n y HDC_x en la hidrogenación de trioleato de glicerol.

Para calcular el grado de participación de cada tipo de reacción en el proceso global 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 hidrocarburos se puede estimar por la ecuación 1 [19].

$$\% \text{ HDO} = \frac{C_{18} + C_{16}}{(C_{18} + C_{16}) + (C_{17} + C_{15})} \times 100 \quad \text{ecuación 1}$$

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 (HDC), se puede estimar a partir del contenido de hidrocarburos C₁₅ y/o C₁₇ (Ecuación 2) [19].

Dónde:

$$\text{HDC} = \text{HDC}_n + \text{HDC}_x$$

$$\% \text{HDC} = \frac{C_{17} + C_{15}}{(C_{18} + C_{16}) + (C_{17} + C_{15})} \times 100 \quad \text{ecuación 2}$$

En la tabla 4 se observa que a 250 °C se obtuvo una mayor conversión hacia HDO, mientras que entre 280 y 310°C para el carburo de CoMo-C/CA sulfurado no mostró una diferencia apreciable entre HDO y HDC como la presentó el carburo de CoMo-C/CA no sulfurado. Las diferencias entre catalizadores y vías de reacción pueden relacionarse con el número y fuerza de los sitios ácidos. Es evidente que, la mayor proporción de heptadecano en indica que las rutas endotérmicas de HDC se ven favorecidas al aumentar la temperatura como lo ha reportado Gosselink [20] y Toba [21], al sugerir que las mejores condiciones para las reacciones de desoxigenación de ácidos grasos es alrededor de los 300 °C.

Tabla 4. Porcentaje de participación de las rutas de HDO y HDC para la reacción de hidrogenación de trioleato glicerol con el carburo CoMo-C/CA sulfurado y no sulfurado.

Table 4. HDO and HDC conversion for glyceryl trioleate deoxygenation using sulfided and no sulfide CoMo/CA carbide

T (° C)	CoMo-C/CA Sulfurado		CoMo-C/CA No Sulfurado	
	% HDO	% HDC	% HDO	% HDC
250	59,0	41,0	-	-
280	48,3	51,7	-	-
310	49,5	50,5	42,5	57,5

4. Conclusiones

- El área específica del carburo de CoMo-C/CA fue de 246 m²/g y del soporte de carbón activado 881 m²/g con diámetro promedio de poro de 0,54 nm para una forma del poro tipo rendija característico de carbones activados.
- El análisis por DRX comprobó la presencia de la fase bimetálica Co₆Mo₆C₂ y cobalto metálico.
- XPS reveló en la superficie del material las especies Mo^{δ+}, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Co²⁺, S²⁻ y SO₄²⁻ con mayor proporción de azufre y cobalto para el carburo sulfurado.
- La titulación potenciométrica con nButilamina mostró que la sulfuración disminuye la fuerza y número de sitios ácidos de 189.8 mV vs. 21.2 mV y 0.6 meq/g vs. 1.8 meq/g, respectivamente.
- El mejor rendimiento y selectividad hacia diésel renovable se obtuvo a 310 °C y 2 h de reacción.
- El hidrocarburo con mayor rendimiento y selectividad fue el heptadecano con 45% y 55%, seguido del octadecano a 28% y 45%, indicando que los productos se formaron en mayor proporción por las rutas (HDCn + HDCx), que por HDO, la cual esta relacionada con la fuerza y el número de sitios ácidos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad del Atlántico a través de la convocatoria “equidad investigativa y 1° convocatoria interna para apoyo al Desarrollo de trabajos de grado en investigación formativa nivel pregrado y postgrado”

5. Bibliografía

- [1]. L. SANCHEZ, B. LLANO, L. RIOS, “Producción de diésel renovable a partir de aceite de Higuierilla mediante catalizadores de Níquel-Molibdeno soportado sobre alúmina”, *Información Tecnológica.*, 28 (1), 13-24, 2017.

- [2]. E.A. De la Rosa, (2013) Hidrotratamiento de aceite vegetal jatropha Curcas L. para la producción de combustibles verdes. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional de México.
- [3]. A. Aparicio, E. Melgarejo, (2018) Cinética de la reacción de HDO de aceite vegetal para la obtención de biocombustibles. Tesis de pregrado, Universidad central de Venezuela.
- [4]. N. Asikimijan, H. Lee, G. Abdulkareem-Alsultan, A. Afandi, Y.H. Taufiq-Yap “Production of green diesel via cleaner catalytic deoxygenation of Jatropha curcas oil”, *Journal of Cleaner Production*, 167, 1048-1059, 2016.
- [5]. L. Sanchez, B. Llano, L. Rios, “Producción de diésel renovable a partir de aceite de Higuierilla mediante catalizadores de Níquel-Molibdeno soportado sobre alúmina”, *Información Tecnológica*, 28 (1), 13-24, 2017.
- [6]. L.A. Sousa, J.L. Zotin, & V. Teixeira da Silva, “Hydrotreatment of sunflower oil using supported molybdenum carbide”, *Journal Applied Catalysis A: General*, 449, 105–111, 2012.
- [7]. J. Han, J. Duann, P. Chen, H. Lou, X. Zheng, H. Hong, “Carbon-Supported Molybdenum Carbide Catalysts for the Conversion of Vegetable Oils”, *ChemSusChem*, 5(4), 727-733, 2012.
- [8]. F. Wang, J. Jiang, K. Wang, O. Zhai, H. Sun, P. Liu, J. Feng, H. Xia, Y. Jung, Z. Li, F. Li, J. Xu. Activated carbon supported molybdenum and tungsten carbides for hydrotreatment of fatty acids into green diesel. *Fuel*, 228, 103-111, 2018.
- [9]. E. Puello-Polo, A. Gutiérrez-Alejandre, G. González, J.L. Brito. “Relationship between sulfidation and HDS catalytic activity of activated carbon supported Mo, Fe–Mo, Co–Mo and Ni–Mo carbides”, *Catalysis Letters*. 135 (3-4), 212–218, 2010.
- [10]. G. K. Horvarth “Method for the calculation of effective poro size distribution in molecular sieve carbon”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16 (6), 470-475, 1983.
- [11]. Power Diffraction File, ICDD, Newtown Square, Philadelphia, USA (1995).
- [12]. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)”, *Pure Appl. Chem.* 57 (4), 603–619, 1985.
- [13]. E. Puello-Polo, M. Ayala-G, J.L. Brito. “Sulfidability and thiophene hydrodesulfurization activity of supported NiMo carbides”, *Catalysis Communications*, 53, 9–14, 2014.
- [14]. E. Puello-Polo, J.L. Brito. “Effect of the type of precursor and the synthesis method on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon supported Fe-Mo, Co-Mo and Ni-Mo carbides”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281, 85–92, 2008.
- [15]. N.Y. Topsoe, H. Topsoe, “Characterization of the structures and active sites in sulfided CoMoAl₂O₃ and NiMoAl₂O₃ catalysts by NO chemisorption”, *Journal of Catalysis*, 84 (2), 386-401, 1983.
- [16]. R. Cid, G. Pechi. “Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts”, *Applied Catalysis*, 14, 15-21, 1985.
- [17]. P. Arora, H. Ojagh, J. Woo, E. Grennfelt, L. Olsson. “Investigating the effect of Fe as a poison for catalytic HDO over sulfided NiMo alumina catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 227, 240–251, 2018.
- [18]. J. Hancsók, Z. Eller, G. Polczmann, Z. Varga. “Sustainable production of bioparaffins”. *Chemical Engineering Transactions*, 35, 1027-1032, 2013.
- [19]. E. Volonterio, J. Bussi, J. Castiglioni, I. Vieitez, I. Jachmanián. “Hidrotratamiento catalítico de aceites vegetales para la producción de biocombustibles líquidos”, *Revista del laboratorio tecnológico de Uruguay*, 14, 37- 43, 2017.
- [20]. S. Hollak, R. Gosselink, D. Van Es, J. Bitter. “Comparison of tungsten and molybdenum carbide catalysts for the hydrodeoxygenation of oleic acid”, *ACS Catalysis*, 3 (12) 2837–2844, 2013.
- [21]. M. Toba, Y. Abe, H. Kuramochi, M. Osako, & T. Mochizuki. “Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts”, *Catalysis today*, 164 (1), 533–537, 2010.

