UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Química

¨Síntesis y caracterización de nanocatalizadores NiMo/Al_2O_3-ZnO para la obtención de biocombustibles a partir de la hidroconversión catalítica de aceite de *Glycine max* (soja)¨

T E S I S

Que para obtener el título de:

DOCTOR EN QUÍMICA

PRESENTA

Alexis Guillermo Mijares Alvarado

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Alfredo Guevara Lara

Miembros del comité:

Dra. Acela López Benítez

Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides

Dra. Susana Rojas Lima

Junio 2025

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences
Área Académica de Química
Department of Chemistry

Número de control: ICBI-AAQ/1423/2025
Asunto: Autorización de impresión

Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado
Directora de Administración Escolar de la UAEH

El Comité Tutorial del trabajo de tesis titulado "**Síntesis y caracterización de nanocatalizadores NiMo/Al_2O_3-ZnO para la obtención de biocombustibles a partir de la hidroconversión catalítica de aceite de Glycine max (soja)**", realizado por el sustentante **Alexis Guillermo Mijares Alvarado** con número de cuenta **429388** perteneciente al programa del **DOCTORADO EN QUÍMICA**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo con lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 29 de mayo de 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Mtro. Gabriel Vargara Rodríguez
Director del ICBI

Dr. Alfredo Guevara Lara
Director de tesis

Dra. Susana Rojas Lima
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides
Miembro del Comité Tutorial

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

Dra. Acela López Benítez
Miembro del Comité Tutorial

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: 52 (771) 71 720 00 Ext. 40088, 40087
aaq_icbi@uaeh.edu.mx, nandrade@uaeh.edu.mx

Agradecimientos

Quisiera expresar mi agradecimiento a cada persona que me acompaño y brindo su dirección en este proyecto. Su apoyo y motivación fue fundamental para realizar este trabajo.

En primer lugar, le agradezco al Dr. Alfredo Guevara Lara, mi asesor y director de tesis, por su guía, paciencia y su constante apoyo en cada etapa del proceso de investigación. El conocimiento y la experiencia que aportó fueron esenciales para llevar a cabo este proyecto, mientras que su dedicación a mi desarrollo profesional se ha convertido en un inspiración constante a lo largo de este camino.

Agradezco también al Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides y a la Dra. Susana Rojas Lima, quienes, como asesores y sinodales, brindaron su tiempo, conocimientos y orientación durante el periodo de investigación de esta tesis. Su crítica constructiva y sus sugerencias fueron esenciales para mejorar la calidad de este trabajo y expandir mis horizontes académicos.

Expreso mi reconocimiento al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnología (CONAHCYT) por el generoso financiamiento otorgado al proyecto referenciado con el número 256345/CB-2015-01, así como por la beca doctoral que me fue concedida con número 1005266. Este apoyo fue fundamental para el avance y culminación de esta investigación.

Finalmente, quiero expresar mi sincero agradecimiento a quienes, de alguna manera, contribuyeron a la realización de este proyecto, ya sea brindándome apoyo emocional, compartiéndome sus conocimientos y colaborando académicamente. Sin su respaldo y compañía, este logro no habría sido posible. Gracias.

Resumen

Con el objetivo de desarrollar catalizadores con alta actividad para la hidroconversión de aceite de soya, en este trabajo se estudió el impacto de incorporar ZnO a catalizadores NiMo soportados sobre Al_2O_3. Se realizó un análisis fisicoquímico del aceite, el cual mostró bajo contenido de humedad, un elevado índice de acidez y una concentración significativa de ácido oleico, estas características son relevantes para la producción de biodiésel. Mediante el método sol-gel se sintetizaron soportes de Al_2O_3 y Al_2O_3 con 5% de Zn como ZnO, estos se impregnaron con soluciones de Ni y Mo a pH 5 y 9. La caracterización de los soportes incluyó técnicas como la fisisorción de nitrógeno, potencial zeta y espectroscopia de reflectancia difusa en UV-Vis (ERD UV-Vis). Por otro lado, los catalizadores NiMo en estado óxido fueron analizados mediante la ERD UV-Vis y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), tras la sulfuración de los catalizadores se determinó la acidez superficial con la reacción de adsorción de piridina. Los catalizadores fueron evaluados en estado sulfuro, en el hidroprocesamiento del aceite de soya a T= 360, 370, 380, 390, 400, 410 °C y P_{H2}= 40 bars en un reactor de flujo continuo, los productos del hidroprocesamiento de aceite de soya se analizaron mediante FT-IR y cromatografía de gases. La adición de Zn demostró en el análisis superficial de los soportes sintetizados por método sol-gel altas propiedades texturales que favorecen la dispersión de Ni-Mo La espectroscopia de RD UV-Vis muestra que la adición del ZnO mantuvo las especies Ni y Mo. Al ajustar el pH de Ni-soporte, se observó en un incremento de la actividad catalítica. Asimismo, la incorporación de ZnO modificó estructuralmente el soporte, generando sitios de Lewis más estables. En la evaluación catalítica, el catalizador NiMo/Al_2O_3-ZnO presentó una constante de reacción mayor (k_I=81.3 x10^{-5} L s^{-1} g^{-1}) con respecto al catalizador industrial (k_I=67.9 x10^{-5} L s^{-1} g^{-1}). Este estudio demostró que a través de la adición del ZnO al soporte de Al_2O_3 es posible obtener un catalizador NiMo activo para el hidroprocesamiento del aceite de soya.

Índice

Capítulo 1. Introducción....1

1.1. Introducción....2

1.1.1. Biocombustibles....2

1.1.1.1. Biodiésel....3

1.1.1.1.1. Composición de aceite vegetal....4

1.1.1.1.2. Métodos de síntesis de biodiésel....5

1.1.2. Hidrotratamiento (HDT)....7

1.1.2.1. Hidroconversión catalítica....8

1.1.2.2. Proceso y condiciones de hidroconversión....10

1.1.2.2.1. Efecto de aceites y grasas....10

1.1.2.2.2. Influencia de la presión....11

1.1.2.2.3. Influencia de la temperatura....12

1.1.2.2.4. Influencia del agente sulfurante....12

1.1.2.2.5. Influencia del H_2....13

1.1.2.2.6. Influencia del reactor....13

1.1.3. Catalizadores de hidroconversión....15

1.1.3.1. Metal promotor....16

1.1.3.2. Soporte....16

1.1.3.2.1. Incorporación de Zn en soportes catalíticos....16

1.1.3.3. Sitio activo....17

1.1.3.4. Catalizadores no sulfurados....18

1.1.3.5. Catalizadores sulfurados....18

1.1.4. Fases activas en catalizadores NiMoS 19

1.2. Justificación 22

1.3. Objetivos 23

1.3.1. Objetivo general 23

1.3.2. Objetivos específicos 23

1.4. Referencias 24

Capítulo 2. Experimentación 31

2.1. Preparación de catalizadores soportados 32

2.1.1. Elaboración del soporte de Al_2O_3 32

2.1.2. Elaboración del soporte Al_2O_3 con ZnO 32

2.1.3. Síntesis del catalizador NiMo soportado 33

2.2. Caracterización 33

2.2.1. Potencial zeta 33

2.2.2. Caracterización mediante fisisorción de nitrógeno 33

2.2.3. Análisis por espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa 34

2.2.4. Análisis mediante espectroscopia Raman 35

2.3. Análisis de la actividad catalítica 35

2.3.1. Proceso de activación de catalizadores 35

2.3.2. Análisis catalítico de la hidroconversión del aceite de soya 35

2.4. Caracterización del aceite vegetal 36

2.4.1. Análisis de la densidad 36

2.4.2. Análisis del índice de acidez 36

2.4.4. Análisis por espectroscopia infrarroja 37

2.4.5. Análisis del perfil de ácidos grasos 38

2.5. Determinación de triglicéridos y ácidos grasos por espectroscopia infrarroja 38

2.6. Determinación de hidrocarburos por cromatografía de gases.....41

2.7. Modelo cinético.....41

2.8. Referencias.....44

Capítulo 3. Estudio de aceite vegetal 46

3.1. Análisis del aceite vegetal 47

3.1.1. Análisis fisicoquímico de aceite vegetal 47

3.1.1.1. Análisis de la densidad.....47

3.1.1.2. Análisis de la humedad y materia volátil 47

3.1.1.3. Análisis del índice de acidez 47

3.1.2. Análisis del perfil de ácidos grasos 48

3.1.2.1. Análisis del perfil de ácidos grasos en aceite de soya.....48

3.1.2.2. Análisis del perfil de ácidos grasos en aceite de oliva 49

3.2. Conclusión 51

3.3. Referencias.....52

Capítulo 4. Evaluación de los soportes y catalizadores 53

4.1. Evaluación de soportes.....54

4.1.1. Potencial Zeta.....54

4.1.2. Caracterización mediante fisisorción de nitrógeno 55

4.1.3. Análisis por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (ERD-UV-Vis).....57

4.2. Análisis de las soluciones de impregnación.....58

4.2.1. Resumen general las especies Ni y Mo en las soluciones de impregnación.....62

4.3. Análisis de catalizadores en estado óxido 62

4.3.1. Análisis de catalizadores NiMo/Al_2O_3 de referencia 63

4.3.2. Análisis de los catalizadores NiMo/Al_2O_3 sintetizados 64

4.3.3. Análisis de los catalizadores NiMo/Al_2O_3-ZnO sintetizados 67

4.3.4. Especies Ni y Mo en los catalizadores sintetizados 72

4.4. Análisis de los catalizadores en estado sulfuro 72

4.4.1. Análisis por espectroscopia infrarroja de adsorción de piridina 72

4.4.1.1. Reacción de piridina con catalizadores NiMo/Al_2O_3 industrial 72

4.4.1.2. Reacción de piridina con catalizadores NiMo/Al_2O_3 74

4.4.1.3. Reacción de piridina con catalizadores NiMo/Al_2O_3-ZnO 78

4.5. Conclusiones 83

4.6. Referencias 84

Capítulo 5. Hidroconversión de aceite vegetal 86

5.1. Actividad catalítica 87

5.1.1. Hidroconversión de aceite de soya 88

5.1.1.1. Selectividad 96

5.1.2. Desoxigenación de ácido oleico 96

5.1.2.1. Selectividad 100

5.2. Conclusiones 101

Capítulo 6. Conclusiones 103

Lista de abreviaturas

Simbología/ acrónimo	significado
Ni	Níquel
Mo	Molibdeno
ZnO	Óxido de zinc
Al_2O_3	Óxido de aluminio (alúmina)
NiMo	Bimetal de níquel y molibdeno
NiMoS	Fase activa sulfurada de níquel y molibdeno
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
UV-Vis	Espectroscopía ultravioleta-visible
ERD	Espectroscopía de Reflectancia Difusa
DMDS	Dimetil disulfuro
H_2	Hidrógeno
H_2S	Sulfuro de hidrógeno
HDO	Hidrodesoxigenación
HDC	Hidrocraqueo
DCO	Descarbonilación
DCO_2	Descarboxilación
Tg	Triglicérido
AG	Ácidos grasos
FAMEs	Ésteres metílicos de ácidos grasos (*Fatty Acid Methyl Esters*)

BET	Método de Brunauer–Emmett–Teller (para área superficial)
pH	Potencial de hidrógeno
°C	Grados Celsius
x_1	Conversión para rutas de hidrogenólisis
x_2	Conversión para rutas de desoxigenación
k_1	Constantes de velocidad de hidrogenólisis
k_2	Constantes de velocidad de desoxigenación
ppm	Partes por millón
Wt %	Porcentaje en peso
CO, CO_2	Monóxido y dióxido de carbono
CHVO	Hidroconversión catalítica de aceite vegetal

Capítulo 1. Introducción

1.1. Introducción

1.1.1. Biocombustibles

Los biocombustibles son combustibles obtenidos a partir de biomasa que han generado gran interés por la capacidad para sustituir a combustibles fósiles en diversas aplicaciones. [1].

Los biocombustibles presentan un sustituto potencial para una gran variedad de actividades, incluyendo el sector de transporte; terrestre, marítimo y aéreo [2], que en la actualidad depende de los combustibles fósiles, tanto en áreas urbanas como en regiones rurales. Mientras los precios del petróleo continúan en aumento y las reservas de combustibles fósiles se agotan, lo que genera impacto ambiental significativo. Debido a esto, los investigadores prestan atención a una alternativa para los combustibles fósiles con el propósito de cubrir la demanda energética de la sociedad mediante recursos renovables [3].

El elevado consumo de combustible fósil para satisfacer la demandada energética junto al crecimiento de la población ha contribuido de forma alarmante al calentamiento global [4, 5]. La producción inteligente de biocombustible puede satisfacer una porción de la creciente demanda energética, además de reducir el agotamiento de combustibles fósiles, disminuir la emisión de gases de efecto invernadero [5] y los impactos asociado al cambio climático [6].

Los biocombustibles pueden ser obtenidos a partir de diferentes fuentes biológicas que sean biodegradables, no tóxicas y seguras para el medio ambiente como pueden ser plantas, animales y microorganismos [7]. La biomasa es la fracción de productos biodegradables, desechos o residuos de agricultura, así como también desechos municipales e industriales [8]. Los biocombustibles se dividen en cuatro generaciones, de acuerdo del tipo de materia prima empleada en su síntesis.

En primer lugar, encontramos biocombustibles de primera generación los cuales se obtienen partiendo de recursos alimentarios, tales como el almidón y aceite vegetal [8, 9].

Los biocombustibles considerados de segunda generación son aquellos que se elaboran tomando como base materia prima no alimentaria, como materias primas agrícolas y forestales, además de residuos generados por sistemas agrícolas y alimentarios [9, 10]. Por otra parte, los biocombustibles de tercera generación se producen a partir de microorganismos fotosintéticos, como son las algas [11, 12]. Por último, los biocombustibles de cuarta generación son producidos por algas modificadas genéticamente [13, 14]. Los biocombustibles conocidos comúnmente son etanol o biodiésel presentan una alternativa actual para sustituir al petróleo o diésel [3].

Durante la década entre 2010-2019, la producción global de biocombustible alcanzó un significativo 53% de crecimiento acumulado. Sin embargo, en el 2020 la producción disminuyo un 7% a causa de factores como la pandemia. La producción de biocombustible es liderada por Estados Unidos con un 41%, seguido por Brasil con un 26%, Indonesia con el 5%, China el 3%, y Alemania un 3%, mientras que Francia, India, Tailandia, Argentina, España representan el 22% restante. Entre una gran variedad de biocombustibles, el biodiésel derivado de aceites vegetales es de los más estudiados, las principales materias primas para su producción incluyen aceites vegetales como el aceite de palma (32%), soya (26%), y colza (15%), así también como aceites usados, aceite de girasol y grasas animales (27%) [15].

1.1.1.1. Biodiésel

Una principal fuente de energía y opción viable para sustituir a los combustibles convencionales es el biodiésel [16]. El biodiésel está constituido principalmente por ésteres metílicos derivados de ácidos grasos, comúnmente denominados FAMEs (por sus siglas en inglés, Fatty Acid Methyl Esters,) [17].

El biodiésel se obtiene por la descomposición de triglicéridos, consisten principalmente de una mezcla de hidrocarburos lineales, y presentan propiedades similares a los productos del petróleo como la gasolina o diésel, lo cual les permite ser usados en motores convencionales sin la necesidad de ser adaptados [18]. El biodiésel se ha convertido en un candidato ideal para sustituir al diésel de petróleo, ya que es uno de los combustibles

ecológicos ampliamente estudiados en todo el mundo, con el fin de reducir los impactos ambientales asociados por la combustión de derivados del petróleo. El uso de este recurso contribuye significativamente en la diminución de emisiones de gases de efecto invernadero, tales como CO_x, SO_x [19], NO_x, C_xH_y, partículas y otros compuestos orgánicos que causan el calentamiento global [20]. El biodiésel es altamente biodegradable, menos tóxico y de mejor lubricidad en comparación con los combustibles de diésel convencional [21].

1.1.1.1.1. Composición de aceite vegetal

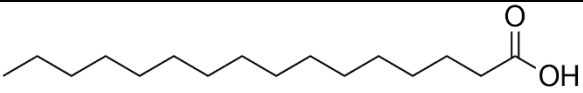
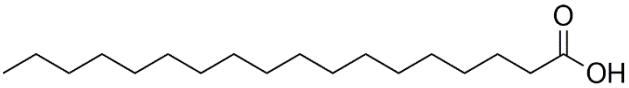
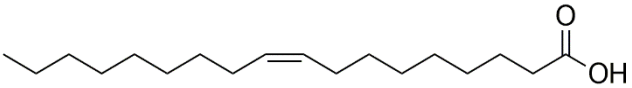
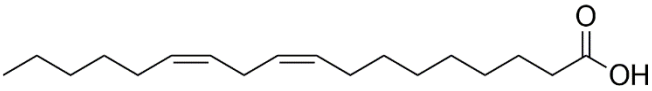
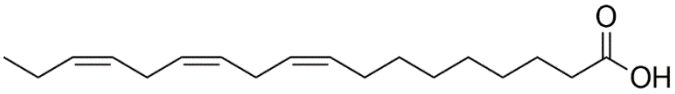
Las características de los biocombustibles estas directamente relacionadas con el perfil de ácidos grasos presentes en los aceites o grasas utilizados como precursores [23]. Los aceites vegetales más empleados en la producción de biodiésel incluyen el aceite de palma (32%), soya (26%), colza (15%), así también como aceites usados, aceite de girasol y grasas animales (27%) [15]. La composición especifica de ácidos grasos que componen a los triglicéridos de estos aceites, se detalla en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Composición de ácidos grasos en diferentes aceites vegetales.

Aceite vegetal	Composición de ácidos grados (%)						
	Palmítico	**Esteárico**	**Oleico**	**Linoleico**	**Linolénico**	**Otros**	**Ref.**
Palma	41.8	3.5	37.4	14.1	—	3.2	23
Soya	11.8	—	54.3	29.1	4.8	—	24
Canola	10.98	10.4	53.86	11.64	3.29	9.83	25
Girasol	6	3.8	34.2	53.9		2.1	26
Oliva	10.7	2.74	79.8	3.96	—	2.8	27

Los aceites vegetales están constituidos principalmente por triglicéridos, que son ésteres formados por glicerol y tres moléculas de ácidos grasos. En general, estos triglicéridos están compuestos principalmente de ácidos como el palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolénico, en la Tabla 1.2 se detallan las estructuras de estos ácidos grasos [28].

Tabla 1.2. Estructura molecular de ácidos grasos en triglicéridos de aceites vegetales.

Nombre	Estructura química	Acrónimo
Ácido palmítico		C16:0
Ácido esteárico		C18:0
Ácido oleico		C18:1
Ácido linoleico		C18:2
Ácido linolénico		C18:3

1.1.1.1.2. Métodos de síntesis de biodiésel

Los entre los métodos producción de biodiésel se pueden mencionar la microemulsificación, el mezclado o dilución, el craqueo térmico, la esterificación y la transesterificación [29]. La producción comercial de biodiésel se realiza por la transesterificación y esterificación de aceites de origen vegetal o de grasas animales con metanol o etanol. En estos procesos, los catalizadores más empleados son los hidróxidos de sodio y potasio. Sin embargo, este proceso presenta inconvenientes, entre los cuales se encuentra la formación de jabones que complican la recuperación del catalizador y la neutralización de las aguas residuales generales [30].

La transesterificación de aceite vegetal implica la reacción de triglicéridos con alcoholes, comúnmente metanol o etanol, en presencia de catalizadores alcalinos como KOH o NaOH. En el caso de catalizadores heterogéneos se suelen emplear zeolitas [31, 32]. La Figura 1.1 ilustra la clasificación de catalizadores utilizados en la síntesis de biodiésel. [33]

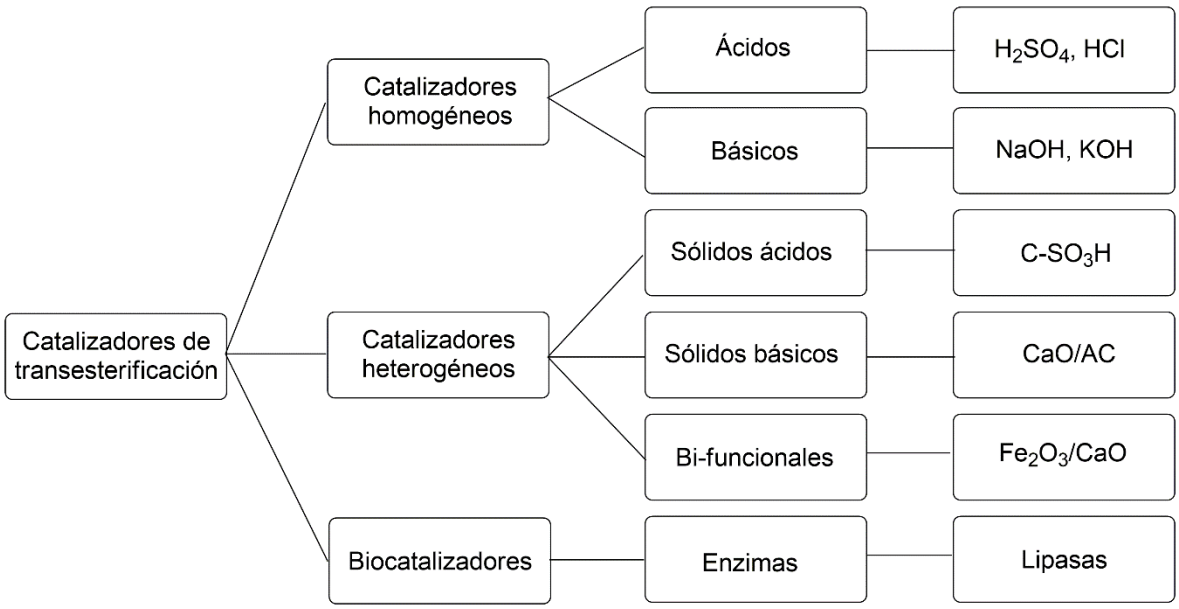


Figura 1.1. Clasificación de catalizadores utilizados en la síntesis de biodiésel mediante transesterificación.

La transesterificación requiere de un mol de triglicérido por tres moles de alcohol, debido a la reversibilidad del proceso, se emplea un exceso de alcohol que favorece la formación de metil o etil ésteres de acuerdo el alcohol empleado [34, 35]. El esquema de reacción de transesterificación se ilustra en la Figura 1.2.

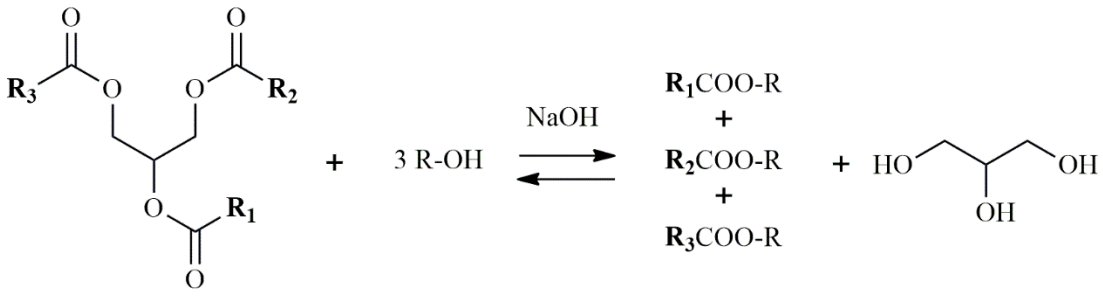


Figura 1.2. Reacción de transesterificación.

Durante la elaboración de biodiésel, la catálisis heterogénea juega un papel importante para optimizar la producción, aumentar la eficiencia económica y promover la sustentabilidad [36]. La presencia de un catalizador no solo ayuda a reducir la temperatura de reacción, también a modificar las propiedades selectivas para obtener fracciones

específicas de gas, gasolina o diésel. El nivel de acidez, la porosidad del material y otros factores contribuyen a la selectividad del catalizador [37].

El biodiesel presenta ciertas ventajas, entre las cuales esta su compatibilidad en motores de combustión interna, sin o en su defecto con leves modificaciones en los motores actuales. También, puede aplicarse como combustible puro o mezclado con petrodiésel en cualquier proporción de manera estable [29]. Pero, por otra parte, aunque presenta muchas ventajas en comparación al petrodiésel, la producción de biodiésel derivado de plantas enfrenta algunas dificultades, como el aprovechamiento parcial de biomasa, solamente se utilizan las semillas de las plantas y el resto se desecha. Además, requiere de grandes extensiones de terreno, lo que limita su viabilidad. La producción de biodiésel enfrenta restricciones como las estaciones del año, la ubicación geográfica y por la demanda de aceites comestibles [38]; así como también el biodiésel presenta algunas desventajas desde el aspecto las especificaciones de combustibles fósiles, entre las cuales hay que resaltar un poder calorífico inferior y problemas de almacenamiento debido a la corrosión ácida, desventajas que se presentan principalmente debido a la incorporación de átomos de oxígeno al biodiesel. Para la eliminación de estos átomos de oxígeno presentes en los triglicéridos, la hidrodesoxigenación (HDO) es un proceso en el cual, mediante la hidrogenación, el oxígeno es removido en forma de agua [39].

1.1.2. Hidrotratamiento (HDT)

El hidrotratamiento es un proceso que forma parte en la refinación del petróleo. Una de las características del hidrotratamiento es que se realizan en alta presión y temperatura, ocurre bajo en una atmosfera de H_2 y de un catalizador [40]. El hidrotratamiento cumple las funciones de:

1. Remover las impurezas como el azufre, nitrógeno y oxígeno para alcanzar especificaciones precisas en un producto final [41].
2. Protección de catalizadores removiendo metales que puedan dañar reactores catalíticos al descomponerse en sus poros.

3. Estabilización molecular mediante la saturación de olefinas y sus compuestos inestables [42].

En el hidrotratamiento se encuentra la hidrorefinación y la hidroconversión.

1.1.2.1. Hidroconversión catalítica

Mediante el proceso de hidrodesoxigenación, la hidroconversión catalítica de aceite vegetal (CHVO) transforma estos aceites en hidrocarburos lineales. Este método permite obtener combustibles con propiedades similares a los hidrocarburos de gasóleo [43].

La hidroconversión da inicio con la hidrogenación de triglicéridos (Tg) para producir triglicéridos hidrogenados (TgH). Posteriormente, estos compuestos hidrogenados sufren hidrogenólisis, dando lugar a la formación de ácidos grasos (AG). Los ácidos grasos obtenidos son convertidos a alcanos mediante desoxigenación que se lleva a cabo por tres diferentes vías: obteniendo alcanos y agua; hidrodesoxigenación (HDO), obteniendo alcanos y CO_2; descarboxilación (DCO_2), obteniendo alcanos y CO; descarbonilación (DCO), obteniendo hidrocarburos y H_2; hidrocraqueo (HDC) es la etapa posterior que actúa sobre los alcanos ya desoxigenados, ver Figura 1.3 [24, 44, 45].

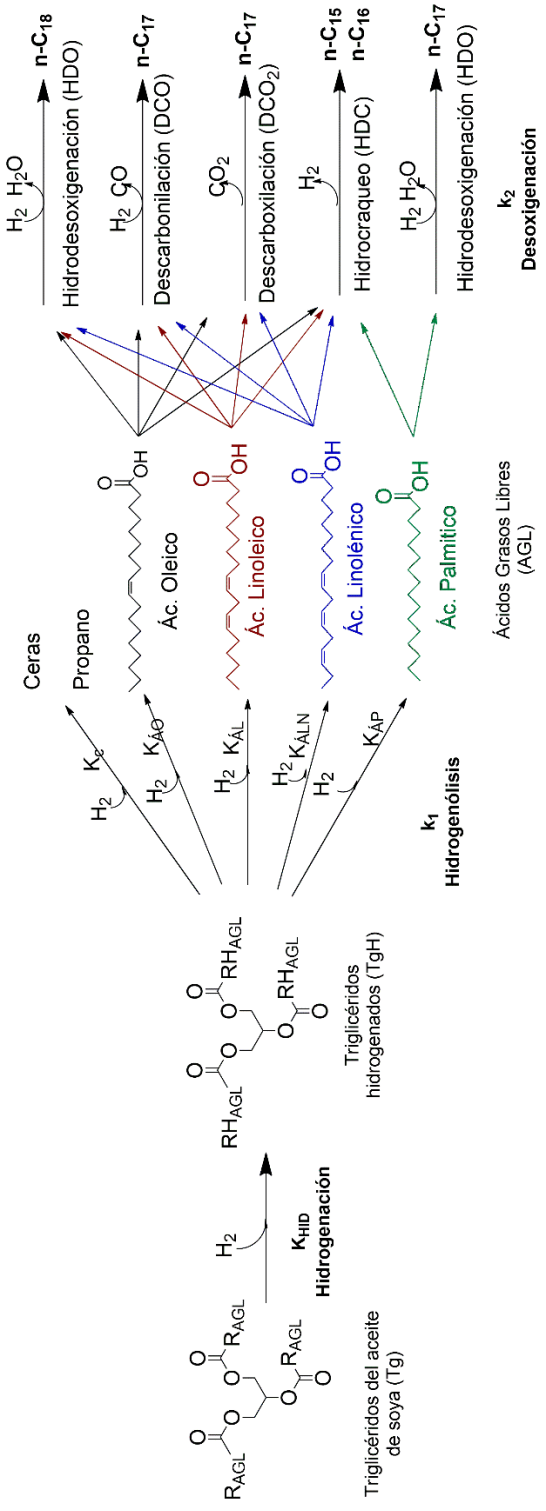


Figura 2.3. Diagrama: hidroprocesamiento de aceite de soya**.**

La transformación de los triglicéridos a hidrocarburos es el resultado de la hidroconversión de aceites de origen vegetal, logrando así una mayor compatibilidad con los sistemas de suministro y almacenamiento de combustible establecidos por las correspondientes especificaciones. El biodiésel obtenido a partir de transesterificación conserva átomos de oxígeno en forma de grupos carboxílicos, a diferencia del biodiésel obtenido por HDO que pierde oxígeno, el cual se elimina en forma de agua, ver Figura 2.4 [39].

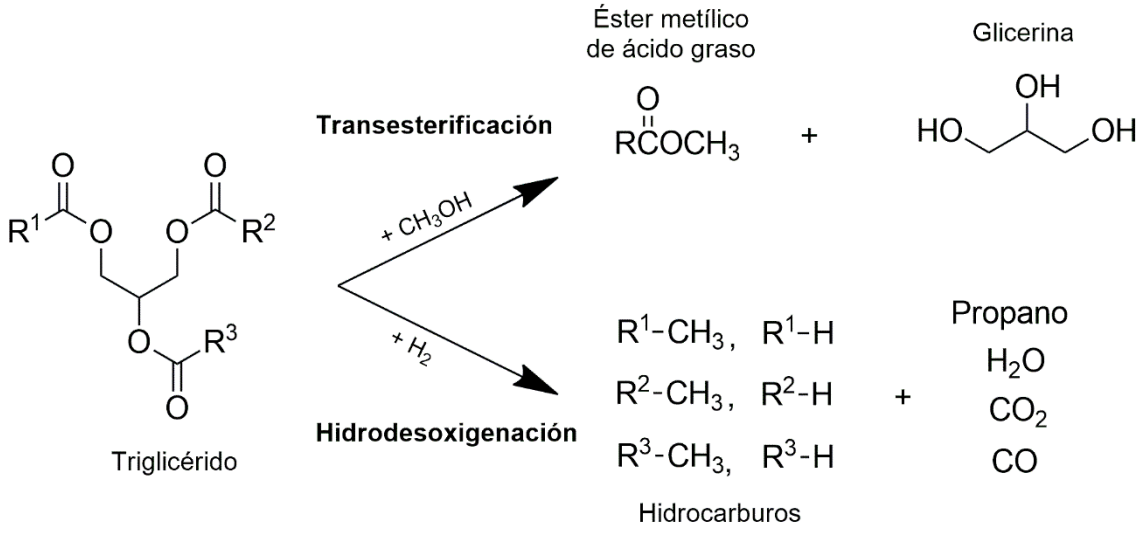


Figura 2.4. Transesterificación e hidrodesoxigenación de triglicéridos.

1.1.2.2. Proceso y condiciones de hidroconversión

La composición, propiedades y la calidad del combustible obtenido a partir de triglicéridos hidroprocesados se ven afectados por los parámetros de la reacción y la selección del catalizador a utilizar [46].

1.1.2.2.1. Efecto de aceites y grasas

El aceite de palma, soya, canola, girasol y grasas animales son las materias primas utilizadas en la síntesis de biodiésel [15]. Las características del biocombustible están determinadas principalmente por su perfil de ácidos grasos. Los principales ácidos grasos saturados que componen a un biodiésel son ácido palmítico y esteárico, mientras que entre

los insaturados predominan el ácido oleico y ácido linoleico, los cuales influyen directamente en su rendimiento y estabilidad [47].

Chen y colaboradores reportaron conversiones similares con el aceite de soya y sésamo, los cuales presentaban concentraciones similares de ácidos grasos con cadenas C18:0 y C18:1. Obtuvieron mayores conversiones en la muestra que contenía alta concentración ácidos grasos insaturados (C18:1) con respecto al ácido graso saturado (C18:0), esto puede atribuirse a que un ácido graso insaturado genera más radicales libres a temperaturas altas e induce una pérdida oxidativa en los aceites [48].

Gouveia y Oliveira estudiaron la síntesis de biodiésel a partir de aceite de soya mediante transesterificación, obtuvieron concentraciones de 50-60% de ácido linoleico destacando su importancia para obtener un biodiesel de alto rendimiento [49]. Por otra parte, Ramli y Mohd se enfocaron en la composición del aceite de soya, identificando al ácido oleico como el ácido graso predominante, en concentraciones entre el 55 y 83%, este aceite se destaca por su baja concentración de ácidos grasos, lo cual es adecuado para la producción de biodiésel para alcanzar buena estabilidad y menor tendencia a la oxidación [50].

1.1.2.2.2. Influencia de la presión

Durante el proceso de transformación catalítica de aceites derivados de plantas, la aplicación de alta presión desempeña una fusión crucial en la selectividad y eficiencia del producto en este proceso [51]. Ahmed y Azeem observaron que presiones elevadas (por encima de 40 bar) promueven la generación de productos gaseosos como el metano y etano, por lo que esto puede disminuir el rendimiento del proceso [52]. Estudios de Ren y colaboradores sobre catalizadores de NiMo soportados sobre alúmina revelaron que la presión afecta la estabilidad y la actividad de los catalizadores, por tanto, reduciendo la efectividad del catalizador, sugieren trabajar con este tipo de catalizadores a presiones entre 20 y 30 MPa donde se alcanzó un equilibrio conversión y estabilidad [53].

Arend y colaboradores realizaron estudios de los principales hidrocarburos obtenidos en la desoxigenación de ácido oleico, mostraron que las conversiones eran similares a presiones de 40 a 50 bar a una temperatura de 380 °C. Para presiones bajas (5-30 bar) las

conversiones disminuyen, debido posiblemente a que el tiempo de residencia en el catalizador es muy corto para igualar las conversiones que a mayor presión [54].

1.1.2.2.3. Influencia de la temperatura

La temperatura durante la reacción constituye un parámetro importante que afecta la conversión, el rendimiento y selectividad del biodiésel producido. Un incremento en la temperatura facilita la descomposición de los ácidos grasos presentes en los aceites vegetales, acelerando así la cinética de reacción y optimizando el proceso de hidroconversión. Zhang y colaboradores determinaron que temperaturas entre 300 y 350°C favorecen el procesamiento de ácidos grasos insaturados en alcanos saturados y cicloalcanos, y que una alta temperatura promueve la hidrogenación de los enlaces dobles mejorando así la estabilidad del biocombustible obtenido. Por otra parte, temperaturas superiores a 375°C puede provocar la descomposición de los productos, lo que genera depósitos de carbono que reducen la eficiencia del proceso. [51].

El aumento de temperatura de 300 a 360 °C incrementa la conversión del 10% al 60% de productos obtenidos. Se ha realizado la evaluación de la descarboxilación del ácido esteárico empleando catalizador de Ni al 20% a diferentes temperaturas (330, 350 y 370 °C), obteniendo la mayor selectividad alrededor del 90% a alta temperatura (370 °C) [55].

1.1.2.2.4. Influencia del agente sulfurante

La remoción de azufre en la superficie del catalizador debido a la ausencia de azufre en la materia prima es una de las causas de la desactivación del catalizador durante el proceso del hidrotratamiento. Agregar H_2S o un agente sulfurante es una solución para este problema. El añadir un agente sulfurante ayuda a mantener los sitios activos sulfurados, por lo tanto, facilita la capacidad de los catalizadores para remover oxígeno del producto final. Dado que el contenido de azufre de los bioaceites es bajo, se debe agregar un agente sulfurante a la alimentación para mantener el grado de sulfuración del catalizador [57].

La adición de dimetil disulfuro (DMDS) al aceite vegetal, en un 0.5% en peso, resultó en una estabilidad significativamente, mejorando la actividad del catalizador durante tiempos

prolongados en reacción [58]. Los disulfuros se descomponen fácilmente. El DMDS se descompone fácilmente en dimetil sulfuro (DMS) en presencia de H_2 bajo presión atmosférica con catalizadores de hidrotratamiento. Ferrari y colaboradores reportan que la producción de sulfuro de hidrógeno comienza alrededor de los 150 °C [59]. Rabarihoela y colaboradores determinaron que la presencia de H_2S aumenta la estabilidad del catalizador, ya que previene su desactivación al evitar la formación de depósitos de carbono en la superficie [60].

1.1.2.2.5. Influencia del H_2

La presencia del H_2 no solo es necesaria para la saturación de los ácidos grasos, sino también para la reducción continua del metal a su estado metálico activo [61]. Yeh y colaboradores proponen que el H_2 es esencial para la eliminación del grupo carboxilo de los ácidos grasos insaturados, facilitando la saturación de sus enlaces y promoviendo su conversión en hidrocarburos [62]. En un análisis elaborado por Peng y su equipo de trabajo, señalaron que la presencia de H_2 en mayor concentración en comparación con N_2 favorece la eliminación de oxígeno de los ácidos grasos [63]. Con esto se puede concluir que en el proceso de la desoxigenación con una proporción inicial del 10% H_2, se favorece la producción de CO [64].

1.1.2.2.6. Influencia del reactor

El tipo de reactor seleccionado en la hidroconversión de aceites vegetales influye en las características de los productos y tiene un impacto directo en la eficiencia y productividad del proceso. Numerosas investigaciones han abordado el uso de diferentes tipos de reactores para el hidrotratamiento de aceites, enfocados en la producción de hidrocarburos, se reportan estudios experimentales en reactor discontinuo (batch) así como en reactores de lecho fijo con operación continua [65].

Durante el hidroprocesamiento de aceite de soya, se ha demostrado que el reactor continuo de lecho fijo muestra mejor estabilidad y alta actividad catalítica en comparación del reactor batch, esto debido a la distribución homogénea del H_2 y aceite. El reactor de lecho fijo puede presentar una conversión más estable y mejorar la selectividad en el

hidroprocesamiento de aceites vegetales, y aunque se reportan productos con mayor saturación al utilizar un reactor batch, también presenta mayor porcentaje de desactivación debido a los productos y residuos obtenidos [66].

Mederos y colaboradores, reportaron que las temperaturas altas (425 °C) y con intervalos prolongados de 4 h incrementan el rendimiento de keroseno, mientras que condiciones moderadas favorecen la producción de diésel verde, esto realizado por medio de un reactor batch [67]. En la producción de diésel verde Putri y colaboradores, utilizaron un reactor batch con rendimientos aproximados del 69% a T=400 °C y P=15 bar. [68]. En la tabla 1.3, se muestran las condiciones y observaciones de algunas de las investigaciones enfocadas en la síntesis de biocombustibles con el uso de catalizadores Ni/Mo/Co/W soportados.

Tabla 1.3. Condiciones de trabajo bajo diferentes reactores en la síntesis de biocombustibles.

Catalizador	Condiciones	Reactor	Observaciones	Autor
CoMoS	320 °C 30 bar	Lecho fijo	CoMoS activo, pero es susceptible a desactivación.	[69]
NiMoC/γ-Al_2O_3	350-400 °C 30 bar	Lecho fijo	Aumenta el rendimiento de hidrocarburos C_{15-18} con alta temperatura.	[70]
NiMo/γ-Al_2O_3	400°C 20 bar	Batch	Ni favorece la desoxigenación y Mo favorece la formación de hidrocarburos.	[71]
NiW/SiO_2-Al_2O_3	340°C 50 bar	Lecho fijo	Alta conversión de ácidos grasos a alcanos lineales, NiW mejora HDO.	[72]
CoMo/Al_2O_3	400 °C 50 bar	Lecho fijo	Alta hidrodenitrogenación y catalizador CoMo estable.	[73]

Ni, Mo, Co/ γ-Al_2O_3	350°C 40 bar	Lecho fijo	Ni muy activo para desoxigenación. Mo favorece craqueo.	[74]
Pt/ carbón activado N-dopado	280-320°C 30 bar	Batch	Pt altamente activo en la formación de diésel.	[75]
Co-Ni/HZSM-5	400°C 20 bar	Batch	La presencia de Co-Ni mejora la actividad y selectividad de hidrocarburos	[76]
Ni/hidrotalcita	350°C 30 bar	Batch	Ni mejora la conversión y formación de hidrocarburos	[77]

1.1.3. Catalizadores de hidroconversión

El uso de catalizadores homogéneos presenta algunos inconvenientes en su separación y recuperación, esto afecta directamente su eficacia y reutilización. Por otra parte, los catalizadores heterogéneos son preferidos ya que pueden separarse fácilmente mediante métodos físicos tales como la filtración y centrifugación, por mencionar algunos [78].

En la hidroconversión de ácidos grasos los catalizadores más empleados se incluyen metales nobles, metales de transición y catalizadores sulfurados. Diversos catalizadores han sido estudiados en diferentes experimentos para investigar el efecto y productos de conversión de diferentes catalizadores en el hidrotratamiento de aceite vegetal. En orden de conversión en el hidroproceamiento han sido los siguientes catalizadores:

$NiMo/Al_2O_3 > Pd/Al_2O_3 > CoMo/Al_2O_3 > Ni/SiO_2\text{-}Al_2O_3 > Pt/ Al_2O_3 > Ru/ Al_2O_3$ [79]

En años recientes, los catalizadores heterogéneos tanto ácidos como básicos han sido investigados como una alternativa prometedora. Estos sistemas catalíticos ofrecen la simplificación de procesos de purificación, reducción de contaminantes, reutilización de catalizadores y menores costos operativos. Además, permiten convertir una amplia variedad de sustancias grasas, incluyendo aceites y grasas residuales [80, 81]. Los

catalizadores se describen en forma de tres componentes elementales; fase activa, soporte y promotor.

1.1.3.1. Metal promotor

Los catalizadores con Ni han mostrado un aumento en la desoxigenación. El hidrógeno se adsorbe en los defectos de la superficie del metal, la energía requerida para la disociación del hidrógeno disminuye. Además, las propiedades electrónicas del metal Ni pueden causar reacciones similares a las de los metales nobles (paladio o platino), como la ruptura de enlaces C-C o C-H para la reacción de los hidrocarburos. El proceso de reducción química del óxido de níquel constituye un paso fundamental en las reacciones de catálisis heterogénea, ya que el Ni con un número de oxidación cero es la forma más activa por sus propiedades, capacidad de adsorción superficial, activación y formación de radicales [82].

1.1.3.2. Soporte

Algunos de los materiales de soporte más estudiados han sido carbón, SiO_2, Al_2O_3, [71], zeolitas [83], ZrO_2 [84], TiO_2 [85]. La alúmina se utiliza frecuentemente como soporte catalítico en sistemas de hidrotratamiento basados en Ni y Mo. La alúmina se utiliza ampliamente como soporte para catalizadores en numerosas aplicaciones industriales debido a sus favorables propiedades texturales, alta estabilidad térmica y moderada acidez de Lewis [86]. Liu y colaboradores, utilizador un catalizador sulfurado de NiMo soportado sobre SiO_2-Al_2O_3 para el hidroprocesamiento del aceite de Jatropha para la formación de hidrocarburos de cadena C_{15}-C_{18} y propano [87].

1.1.3.2.1. Incorporación de Zn en soportes catalíticos

Como material de soporte en catalizadores, el ZnO se emplea en catálisis para prevenir aglomeraciones del metal promotor (Cu/Ni/Co) [88]. La adición del ZnO como soporte de catalizadores se ha empleado para la movilidad de partículas de metales y promotores, pequeños cambios en la estructura del soporte de ZnO pueden ocasionar la colisión y unión de las partículas metálicas [89].

Por lo general, el ZnO es un óxido metálico empleado en reacciones de hidrogenación, prefiriendo el ZnO sobre aleaciones de CuZn, esto último debido a los sitios activos en el ZnO que permiten una mejor selectividad. Liao y colaboradores desarrollaron catalizadores de Ni-Ru/ZnO, evaluando su actividad en la hidrogenación de CO_2, los catalizadores Ru/ZnO mostraron selectividad para amoniaco (NH_4), mientras que los catalizadores de Ni/ZnO una alta selectividad para CO [90].

La función del ZnO como soporte de catalizadores no termina de ser clara, pero de acuerdo con las evaluaciones de este material todas coinciden en que las características de este soporte influyen en las interacciones entre el soporte y las partículas metálicas (Cu/Ni/Co/Ru/Sn). Se ha reportado durante la síntesis de metanol empleando catalizadores $Cu/ZnO/Al_2O_3$, un suministro de hidrógeno en ZnO a superficies metálicas. Lee y colaboradores, desarrollaron un catalizador bimetálico Ru-Sn/ZnO utilizado para la síntesis de biobutanol a partir de la hidrogenación de ácido butírico, teniendo rendimientos mayores del 98% [91].

Kaskow y equipo de investigación estudiaron el efecto de catalizadores soportados sobre MgO, ZnO y Nb_2O_5, mostraron un efecto positivo en electrodonadores sobre la propiedades electrónicas y catalíticas de oro soportado, relacionando este efecto con la electronegatividad de los óxidos metálicos utilizados, comprobando que las propiedades catalíticas se ven favorecidas con una electronegatividad menor por parte del óxido metálico como soporte. El ZnO se trata de un oxido metálico anfótero [92].

Hidajat y colaboradores sintetizaron un catalizador RuSn/ZnO para estudiar la actividad de hidrogenación del ácido octanoico obteniendo conversiones del 99.4% y selectividad del 93% para octanol con condiciones de reacción de 300 °C y P= 30 atm de H_2 [93].

1.1.3.3. Sitio activo

Un sitio activo es la zona del catalizador generalmente un ion metálico, donde se enlaza el sustrato y se lleva a cabo la reacción. Los indicadores relacionados con la concentración de sitios activos para hidrogenación y HDO presentes en un catalizador se determina por la cantidad de H_2 consumido y H_2S liberado [94].

Se han desarrollado catalizadores altamente activos, entre que se han estudiado en los últimos años se encuentran catalizadores de molibdeno que contengan níquel o cobalto, con sitios activos para reacciones de hidrogenación. Estudios han revelado que la fuerte interacción del Ni con Al_2O_3 cambia las propiedades estructurales, lo cual mejora la dispersión de los sitios activos y por lo tanto la actividad del catalizador NiMo/Al_2O_3 [95].

1.1.3.4. Catalizadores no sulfurados

Catalizadores Ni-Mo y Ni-W sobre soportes mesoporosos se encuentran con frecuencia en aplicaciones de hidrotratamiento debido a su actividad en comparación a otros catalizadores tal como Co-Mo [96]. Los catalizadores sulfuro Ni-Mo son ampliamente estudiados e industrializados, regularmente entre el 9-16% de Mo. López-Benítez y colaboradores sintetizaron catalizadores NiMo para aplicaciones de hidrodesulfuración reportando relaciones Ni y Mo optimas del 3% y 14%, respectivamente [85].

1.1.3.5. Catalizadores sulfurados

La lixiviación del azufre, originada por la oxidación del sitio catalítico activo conduce a la desactivación del sistema catalítico. El adicionar agentes que contengan S (H_2S y CS_2) mejora la estabilidad del catalizador. Los metales nobles también muestran alta actividad de desoxigenación, pero en comparación con catalizadores sulfurados estos últimos promueven principalmente la descarbonilación/descarboxilación [97].

Los catalizadores típicos como NiMo o CoMo soportados sobre alúmina son más activos en forma de sulfuro que en forma óxido. La actividad catalítica de NiMo/γ-Al_2O_3 sulfurados para la hidrodesoxigenación de ácidos grasos libres supera a la observada en los catalizadores CoMo/γ-Al_2O_3 sulfurados, ambos catalizadores se ven inhibidos por la generación de agua durante la reacción. La adición de H_2S eficientemente compensa la inhibición del agua [98].

La actividad catalítica en la hidroconversión se favorece en presencia de sulfuro de hidrógeno. Laurent y Delmon encontraron que el H_2S tiene un impacto notable en los

catalizadores NiMo, duplicando su actividad, mientras que en catalizadores de CoMo aumentan su actividad en un 30% [99].

1.1.4. Fases activas en catalizadores NiMoS

Los catalizadores sulfuro NiMo soportados en alúmina han sido de los más estudiados en procesos de hidrodesulfuración (HDS) y recientemente en estudios de la cinética catalizadores en procesos de hidrodesoxigenación (HDO). Los catalizadores sulfuro NiMO consisten en MoS_2 promovido por Ni soportado en alúmina, donde el papel de la alúmina en el hidrotratamiento es el de apoyo sobre el rendimiento de los catalizadores sulfuro NiMo. En los procesos de hidrotratamiento la γ-alúmina es el soporte de preferencia para dispersar adecuadamente la fase activa Ni-Mo-S [100].

La función promotora del Ni en la fase Ni-Mo-S está relacionada fuertemente con las características estructurales y químicas obtenidas en la fase Ni-Mo-S. La capacidad catalítica de NiMo presenta relación con ambos tipos de estructuras de las fases activas Ni-Mo-S [101]. La fase NiMoS ha sido descrita como nanocristales de MoS_2 con forma hexagonal de con los bordes de Mo y S, donde el metal promotor (Ni) se encuentra a los bordes saturados de S [101].

Las estructuras de tipo I Ni-Mo-S se caracterizan por una elevada afinidad hacia el soporte junto con una baja sulfuración, dejando algunos enlaces de tipo Mo-O-Al con el soporte de alúmina, lo cual se relaciona con una baja actividad catalítica. Por otra parte, las estructuras de tipo II Ni-Mo-S tienen menor interacción con el soporte y alto grado de sulfuración, provocando un apilamiento de láminas MoS_2, ocasionando una mayor actividad. La interacción entre el soporte y metal no promueve la formación de estructuras Ni-Mo-S de tipo II [100,102].

Topsøe y su equipo de investigación demostraron que la concentración de átomos de azufre unidos a dos átomos de Co (Ni) (Co-S-Co) representan el motivo principal en la disminución de la actividad, y que su mayor actividad dependerá en general de la dispersión del borde tipo MoS_2 [103].

En resumen, la función promotora del Ni en la fase Ni-Mo-S está relacionada fuertemente con las características estructurales y químicas obtenidas en la fase Ni-Mo-S, observando una mayor actividad en estructuras Ni-Mo-S tipo II. Miciukiwicz y Massoth reportaron una mayor actividad en hidrogenación con una alta temperatura de sulfuración (400-700 °C) [104].

La reactividad de los catalizadores sulfurados de NiMo está relacionado con los bordes más que con el plano basal del MoS_2. Los sitios promotores ocupan sitios en los bordes de las denominadas estructuras NiMoS, lo que conduce a una mayor reactividad en comparación con los sitios de borde de Mo puro.

Byskov y su equipo de investigación, compararon el efecto de diferentes metales promotores (Ni, Co, Cu, Fe), comparando las energías de unión con azufre. Se demostró que el Ni tiene una mayor estabilidad y actividad catalítica, con el siguiente orden de estabilidad basado en energías de enlace de azufre; Ni-Mo-S > Co-Mo-S > Cu-Mo-S > Fe-Mo-S > MoS_2 [105].

Siguiendo esta misma línea de investigación, Byskov y colaboradores estudiaron la estabilidad de las estructuras y diferencias de energía de enlace en diferentes tipos de bordes MoS_2 promovidos y no promovidos en estructuras Ni-Mo-S y Co-Mo-S, obtuvieron evidencia de que los bordes Mo en las partículas de MoS_2 dominan, mientras que los bordes de S en las partículas de CoMoS se ven favorecidas las estructuras cuando se cambia la relación de H_2/H_2S [106]. Los resultados mostraron que los átomos promotores prefieren estar ubicados en los llamados bordes MoS_2 terminados en azufre. Este tipo de partículas CoMoS presentaron ser energéticamente más estables, y este tipo de partículas exponen vacantes o sitios activos que están activas en las reacciones de hidrotratamiento, dado a la creación de vacantes de azufre.

En los catalizadores de hidrotratamiento sulfídico, la fase activa consiste en láminas de MoS_2 altamente dispersas, que tienen bordes con promotor sulfídico Co/Ni, denominada fase Co-Mo-S/ Ni-Mo-S. las estructuras de MoS_2 se derivan de la estructura cristalina hexagonal de MoS_2 y tienen formas que vas desde hexágonos y triángulos perfectos hasta

a fragmentos irregulares conectados en forma de cinta. Las estructuras MoS_2 están presentes como capas individuales o pilas colocadas paralelamente o menos frecuente, perpendicularmente sobre la superficie de soporte o depositadas en los huecos entre las partículas de soporte [107].

Mientras que los sitios de borde de las estructuras de MoS_2 generalmente están asociados con la hidrogenólisis de los enlaces C-S y C-N, los sitios en el plano basal están relacionados principalmente en reacciones de hidrogenación de compuestos aromáticos. Se asignan funciones específicas a los sitios de esquina de MoS_2 a los bordes S- y Mo- de MoS_2, así como a los sitios Brim de MoS_2. Además, la presencia de los sitos de borde en la proximidad de los sitios del plano basal/borde puede ser un factor importante [108].

La eficiencia de las estructuras está determinada por su tamaño y forma específica, que determinan su proporción de los diferentes sitios en su superficie. Las diferentes capas en las pilas MoS_2 pueden tener diferentes funciones catalíticas (BRIM). La actividad y selectividad de los diferentes sitios se ven afectadas por la interacción de la fase Co-Mo-S / Ni-Mo-S con el soporte subyacente. Esto conduce a la diferenciación entre las fases tipo I y tipo II, caracterizadas por una interacción Mo-Soporte alta y baja, respectivamente [109].

1.2. Justificación

La industria petrolera a nivel global busca minimizar las emisiones contaminantes provenientes de fuentes como gasolina y el diésel. En México, se están implementando acciones para disminuir la emisión de gases responsables del calentamiento global y proteger el medio ambiente. La producción de biocombustibles mediante la hidroconversión catalítica ha reportado reducir emisiones de efecto invernadero, este proceso se favorece con la aplicación de catalizadores más activos. Por lo tanto, es necesario desarrollar catalizadores con mayor actividad que permitan la fabricación eficiente de biocombustibles con propiedades adecuadas para su uso como combustible. La incorporación del zinc al soporte de alúmina en catalizadores de NiMo puede favorecer la obtención de biocombustibles por hidroconversión catalítica, promueve la dispersión de las especies activas. La finalidad de este proyecto es desarrollar un biocombustible utilizando catalizadores NiMo soportados en Al_2O_3-ZnO en la hidroconversión de aceite vegetal de soja (*Glycine max*).

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Sintetizar y evaluar catalizadores NiMo soportados en Al_2O_3 y evaluar su actividad en reacciones de hidroconversión catalítica en aceite soya (*Glycine max*) para conocer el impacto de la adición de zinc en la producción de biodiésel.

1.3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar los soportes de Al_2O_3 y Al_2O_3 con 5% de Zn como ZnO por método de sol-gel, para obtener un material con buenas propiedades texturales.
- Analizar las propiedades texturales y superficiales de los soportes mediante técnicas de fisisorción de nitrógeno y determinación de potencial zeta, para determinar su efecto en la actividad catalítica.
- Sintetizar y caracterizar los catalizadores NiMo/Al_2O_3 y NiMo/Al_2O_3-ZnO por espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa y Raman para conocer las especies en estado óxido de Ni y Mo.
- Evaluar el rendimiento catalítico de los catalizadores NiMo/Al_2O_3 y NiMo/Al_2O_3-ZnO en la hidroconversión catalítica de aceite de soya, para determinar su actividad catalítica y selectividad en la producción de biocombustible.
- Analizar el Zn y su incorporación en el soporte en la producción de biocombustible a partir de aceite de soya, para determinar su efecto en la actividad catalítica de la hidroconversión.

1.4. Referencias

[1]. E. Buyukkaya. *Fuel*, 89 (2010). 3099-3105.

[2]. E. Kanchanatip, W. Chansiriwat, S. Palalerd, R. Khunphonoi, T. Kumsaen, K. Wantala. *Carbon Resources Conversion*, 5 (2022). 177-184.

[3]. A. Doshi, S. Pascoe, L. Coglan, T. Rainey. *Sustainable Production and Consumption*, 35 (2023). 592-604.

[4]. O. Balli, N. Caliskan, H. Caliskan. *Energy*, 263 (2023). 1-13.

[5]. B. Mridha, G. Ramana, S. Pareek, B. Sarkar. *Fuel*, 336 (2023). 1-22.

[6]. M. Ranjbari, Z. Esfandabadi, T. Shevchenko, S. Scagnelli, S. Lam, S. Varjani, M. Aghbasholo, J. Pan, M. Tabatabaei. *Chemosphere*, 309 (2022). 1-20.

[7]. E. Kouhgardi, S. Zendehboudi, O. Mohammadzadeh, A. Lohi, I. Chatzis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 172 (2023). 1-32.

[8]. D. Kurczynski, P. Lagowski, G. Wcislo. *Fuel*, 284 (2021). 1-16.

[9]. F. Saladini, N. Patrizi, F. Pulselli, N. Marchetini, S. Bastianoni. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66 (2016). 221-227.

[10]. W. Thompson, S. Meyer. *Global Food Security*, 2 (2013). 89-86.

[11]. V. Ananthi, R. Raja, I. Carvalho, K. Brindhadevi, A. Pugazhendhi, A. Arun. *Fuel*, 284 (2021). 1-10.

[12]. L. Yonghua, P. Gilles. *Oilseeds & Fats Crops and Lipids*, 20 (2013). 1-8.

[13]. Z. Shokravi, H. Shokravi, M. Aziz. *Fossil Free Fuels: Trends in Renewable Energy* (2020). 213-125.

[14]. H. Shokravi, Z. Shokravi, M. Heidarrezaei, H. Chyuan-Ong, S. Rahimian-Koloor, M. Petru, W. Jye-Lau, A. Fauzi-Ismail. *Chemosphere*, 285 (2021). 1-14.

[15]. A. Torroba. *Atlas de los biocombustibles líquidos 2023-2024* (2024).

[16]. G. Castellar, E. Angulo, B. Cardozo. *Prospect*, 12 (2014). 90-104.

[17]. W. Abdelbasset, S. Elkholi, M. Catalan-Opulencia, D. Tazeddinova, C. Su, M. Alashwal, M. Zwawi, M. Aldarni, A. Abdelrahman, H. Nguyen. *Arabian Journal of Chemistry*, 15 (2022). 1-10.

[18]. C. Chang, C. Wan. *Industrial and Engineering Chemistry*, 39 (1947). 1543-1548.

[19]. I. Soares, T. Rezende, R. Silva, E. Castro, I. Fortes. *Energy & Fuels*, 22 (2008). 2079-2083.

[20]. A. Lima-Silva, A. Felix-Farias, S. Plentz-Meneghetti, E. dos Santos-Filho, A. Figueiredo. *Arabian Journal of Chemistry*, 5 (2022). 1-13.

[21]. A. Peter, M. Alias, M. Iype, J. Jolly, V. Sankar, K. Babu, D. Baby. *Materials Today: Proceedings*, 42 (2021). 1002-1007.

[22]. N. Kumar, Varun, S. Chauhan. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21 (2013). 633-658.

[23]. P. Kumar, K. Gopala. *Grasas y Aceites*, 62 (2014). E018.

[24]. I. Vázquez-Garrido, A. Guevara-Lara, A. López-Benítez. *Chemical Engineering Journal*, 452 (2023). 139508.

[25]. M. Tajaddini, A. Khezri, R. Tahmasbi, M. Sharifi-Hoseini. *Small Ruminant Research*, 204 (2021). 106519.

[26]. A. Smirnov, W. Wang, O. Kikhtyanin, L. Xiao, W. Wu, D. Kubička. *Catalysis Today*, 418 (2022).

[27]. D. Gonzáles-Hedström, M. Granado, A. Inarejos-García. *NFS Journal*, 21 (2020). 9-15.

[28]. C. Vicentini-Polette, P. Ramos, C. Gonçalves, A. Lopes. *Food Chemistry: X*, 12 (2021). 1-8.

[29]. C. Castro, L. Beltrán, J. Ortiz. *Ra Ximhai*, 8 (2012). 93-100.

[30]. M. Ortiz, P. García, L. Lagunes, M. Arregoitia, R. García, M. León. *Multidisciplinary Scientific Journal*, 26 (2016). 3-10.

[31]. A. Singh, S. Singh, S. Jain. *Materials Today: Proceedings*, 49 (2022). 510-516.

[32]. S. Yahya, S. Muhamad-Wahab, F. Harun. *Renewable Energy*, 157 (2020). 164-172.

[33]. M. Zubair-Yameen, H. AlMohamadi, S. Raza-Naqvi, T. Noor, W. Chen, N. Saidina-Amin. *Fuel*, 337 (2023). 1-17.

[34]. U. Schuchardt, R. Sercheli, R. Vargas. *J. Braz. Chem. Soc.*, 9 (1998). 199-210.

[35]. S. García, A. Sánchez, B. Labrada, F. Lafargue, M. Díaz. *Tecnología Química*, 38 (2018). 281-297.

[36]. A. Rungsi, T. Truong, C. Thunyaratchatanon, A. Luengnaruemitchai, N. Chollacoop, S. Chen, T. Mochizuki, H. Takagi, Y. Yoshimura. *Fuel*, 298 (2021). 1-13.

[37]. A. Morais-Araújo, R. Oliveira-Lima, A. Duarte-Gondim, J. Diniz, L. Di-Souza, A. Souza-de Araujo. *Renewable Energy*, 101 (2017). 900-906.

[38]. M. Loera, E. Olguín. *Rev Latinoam Biotecnol Amb Algal*, 1 (2010). 91-116.

[39]. C. Hyun, S. Hoon, J. Jeon, D. Jin, K. Jeong, Y. Park. *Korean J. Chem Eng.*, 12 (2012). 1657-1665.

[40]. J. Blancas. Tesis de maestría, Universidad Autónoma del Estado de México (2018).

[41]. S. Bello, C. Wang, M. Zhang, H. Gao, Z. Han, L. Shi, F. Su, G. Xu. *Energy & Fuels*, 35 (2021). 10998-11016.

[42]. C. Morales. Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco (2019).

[43]. J. García, E. Ocaranza, C. Sánchez, E. Ortega, S. Tlecuitl, A. Martínez. *Rev. Mex. Ing. Química*, 16 (2017). 339-345.

[44]. G. Huber, P. O'Connor, A. Corma. *Applied Catalysis A: General*, 329 (2007). 120-129.

[45]. O. James, S. Maity, A. Mesubi, L. Usman, K. Ajanaku, T. Siyanbola, S. Sahu, R. Chaubey. *Int. J. Energy Research*, 36 (2012). 691-702.

[46]. B. Veriansyah, J. Han, S. Kim, S. Hong, Y. Kim, J. Lim, Y. Shu, S. Oh, J. Kim. *Fuel*, 94 (2012). 578-585.

[47]. J. Lam, A. Mohamed, A. Kay, M. Koh. *Fuel Processing Technology*, 36 (2022). 107394.

[48]. J. Chen, Y. Wang, W. Liu, F. Zhang, J. Li, H. Yang, Y. Bi. *LWT*, 159 (2022). 113236.

[49]. L. Gouveia, A. Oliveira. *Biomass and Bioenergy*, 33 (2009). 244-256.

[50]. M. Ramli, F. Mohd. *Food Reviews International*, 33 (2017). 233-244.

[51]. L. Zhang, X. Zhang, J. Li. *Fuel Processing Technology*, 103 (2012). 9-23.

[52]. Z. Ahmed, M. Azeem. *Journal of Cleaner Production*, 53 (2013). 188-197.

[53]. J. Ren, Y. Wang, L. Zhang. *Catalysis Today*, 222 (2014). 183-190.

[54]. M. Arend, T. Nonnen, W. Hoelderich, J. Fischer, J. Groos. *Applied Catalysis A: General*, 399 (2011). 198-204.

[55]. L. Hermida, A. Abdullah, A. Mohamed. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42 (2015). 1223-1233.

[56]. J. Wu, J. Shi, J. Fu, J. Leidl, Z. Hou, X. Lu. *Scientific Reports*, 6 (2016). 27820.

[57]. O. Şenol, E. Ryymin, T. Viljava, A. Krause. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 277 (2007). 107-112.

[58]. D. Kubička, J. Horáček. *Applied Catalysis A: General*, 394 (2011). 9-17.

[59]. M. Ferrari, R. Maggi, B. Delmon, P. Grange. *Journal of Catalysis*, 198 (2001). 47-55.

[60]. V. Rabarihoela-Rakotovao, S. Brunet, G. Perot, F. Diehl. *Applied Catalysis A: General*, 306 (2006). 34-44.

[61]. E. Cronmiller, J. Crawford, J. Zhang, D. Vardon, T. Strathmann. *J. Hazardous Materials Advances*, 10 (2023). 100273.

[62]. T. Yeh, R. Hockstad, S. Linic, P. Savage. *Fuel*, 156 (2015). 219-224.

[63]. B. Peng, C. Zha, S. Kasokov, S. Foraita, J. Lercher. *Chem. Eur. J.*, 19 (2013). 4732-4741.

[64]. J. Immer, M. Kelly, H. Lamb. *Applied Catalysis A: General*, 375 (2010). 134-139.

[65]. Y. Wang, H. Lin, Y. Zheng. *Catalysis Science & Technology* (2013). 1-35.

[66]. X. Zhang, Y. Zhang, Z. Jiang. *Journal of Energy Chemistry*, 27 (2018). 1031-1039.

[67]. F. Mederos-Nieto, A. Santoyo-López, R. Hernández-Altamirano, V. Mena-Cervantes, F. Trejo-Zárraga, G. Centeno-Nolasco, E. Ramírez-Jiménez. *Fuel*, 285 (2022). 119168.

[68]. R. Putri, B. Susanto, D. Pratama, M. Prakasa. *Earth and Environmental Science*, 105 (2018). 012051.

[69]. H. Wang, G. Li, K. Rogers, H. Lin, Y. Zheng, S. Ng. *Molecular Catalysis*, 443 (2017). 228-240.

[70]. H. Wang, S. Yan, S. Salley, K. Simon. *Fuel*, 111 (2013). 81-87.

[71]. W. Trisunaryanti, I. Kartika, R. Rakhmata, H. Hartati, T. Triyono, R. Widyawati, E. Suarsih. *Biofuels* (2019).

[72]. Y. Yang, Q. Wang, X. Zhang, L. Wang, G. Li. *Fuel Processing Technology*, 116 (2013). 165-174.

[73]. O. Klimov, K. Nadeina, Y. Vatutina, E. Stolyarova, I. Danilova, E. Gerasimov, I. Prosvirin, A. Noskov. *Catalysis Today*, 307 (2018). 73-83.

[74]. A. Srifa, K. Faungnawakij, V. Itthibenchapong, S. Assabumrungrat. *Chemical Engineering Journal*, 278 (2015). 249-258.

[75]. W. Jin, L. Pastor-Pérez, J. Villora-Pico, M. Pastor-Blas, A. Sepúlveda-Estribano, S. Gu, N. Charisiou, K. Papageridis. *Energies*, 13 (2020). 1-15.

[76]. L. Marlinda, M. Al-Muttaqii, I. Gunardi, A. Roesyadi, D. Hari. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, 12 (2017). 167-184.

[77]. H. Hafshah, D. Hari, A. Roesyadi. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, 12 (2017). 273-280.

[78]. M. Ocsachoque. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de La Plata (2012).

[79]. C. Cavalcanti, M. Ravagnani, L. Stragevitch, F. Carvalho, M. Pimentel. *Cleaner Chemical Engineering*, 1 (2022). 100004.

[80]. A. Guayara, A. Rodríguez, J. Rubio, W. Gallegos. *INNOVA Research Journal*, 2 (2017). 99-111.

[81]. M. Ocsachoque. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de La Plata (2012).

[82]. N. Hongloi, P. Prapainainar, A. Seubsai, K. Sudsakorn. *Energy*, 18 (2019). 306-320.

[83]. C. Ochoa-Hernández, Y. Yang, P. Pizarro, V. de la Peña-O´Shea, J. Coronado, D. Serrano. *Catalysis Today*, 210 (2013). 81-88.

[84]. N. Hongloi, P. Prapainainar, A. Seubsai, K. Sudsakorn, C. Prapainainar. *Energy*, 182 (2019). 306-320.

[85]. A. López-Benítez, G. Berhault, R. Silva-Rodrigo, J. Rodríguez-Ávila, M. Vrinat, A. Guevara-Lara. *Catalysis Letters* (2019).

[86]. S. Badoga, R. Sharma, A. Dalai, J. Adjaye. *Applied Catalysis A: General*, 489 (2015). 86-97.

[87]. Y. Liu, R. Sotelo-Boyás, K. Murata, T. Minowa, K. Sakanishi. *Energy & Fuels*, 25 (2011). 4675-4685.

[88]. M. Mureddu, F. Ferrara, A. Pettinau. *Applied Catalysis B: Environmental*, 258 (2019).

[89]. M. Fichtl, D. Schlereth, N. Jacobsen, I. Kasatkin, J. Schumann, M. Behrens, R. Schlögl, O. Hinrichsen. *Applied Catalysis A: General*, 52 (2015). 262-270.

[90]. W. Liao, C. Tang, H. Zheng, J. Ding, K. Zhang, H. Wang, J. Lu, W. Huang, Z. Zhang. *Journal of Catalysis*, 407 (2022). 126-140.

[91]. J. Lee, P. Upare, J. Chang, Y. Hwang, J. Lee, D. Hwang, D. Hong, S. Lee, M. Jeong, Y. Kim, Y. Kwon. *ChemSusChem*, 7 (2014). 2998-3001.

[92]. I. Kaskow, I. Sobczak, M. Ziolek, V. Cortés. *Molecular Catalysis*, 482 (2020).

[93]. M. Hidajat, G. Yun, D. Hwang. *Molecular Catalysis*, 512 (2021).

[94]. Y. Lou, B. Zhang, X. Ye, Z. Wang. *Materials Today Nano*, 21 (2023).

[95]. K. Kobayashi, M. Nagai. *Catalysis Today*, 292 (2017). 74-83.

[96]. Y. Vatutina, K. Nadeina, O. Klimov, M. Kazakov, I. Danilova, S. Cherepanova, D. Khabibulin, E. Gerasimov, I. Prosvirin, P. Dik, A. Noskov. *Catalysis Today* (2020).

[97]. Y. Yang, J. Chen, H. Shi. *Energy & Fuels*, 27 (2013). 3400-3409.

[98]. O. Şenol, T. Viljava, A. Krause. *Catalysis Today*, 106 (2005). 186-189.

[99]. E. Laurent, B. Delmon. *Applied Catalysis A: General*, 109 (1994). 97-115.

[100]. A. Coumans, E. Hensen. *Catalysis Today*, 298 (2017). 181-189.

[101]. C. Wivel, R. Candia, B. Clausen, S. Mørup, H. Topsøe. *Journal of Catalysis*, 68 (1981). 453-463.

[102]. Y. Araki, K. Honna, H. Shimada. *Journal of Catalysis*, 207 (2002). 36-370.

[103]. H. Topsøe, B. Clausen, N. Topsøe, J. Nørskov, C. Ovesen, C. Jacobsen. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 104 (1995). 283-291.

[104]. J. Miciukiwicz, F. Massoth. *Journal of Catalysis*, 119 (1989). 531-533.

[105]. L. Byskov, J. Nørskov, B. Clausen, H. Topsøe. *Journal of Catalysis*, 187 (1999). 109-122.

[106]. L. Byskov, J. Nørskov, B. Clausen, H. Topsøe. *Catalysis Letters*, 64 (2000). 95-99.

[107]. R. Schögl, M. Behrens. *Chemical Society Reviews*, 42 (2013). 5601-5618.

[108]. S. Rangarajan, M. Mavrikakis. *ACS Catalysis*, 7 (2017). 501-509.

[109]. S. Eijsbouts, L. Oetelaar, M. Rayner, H. Govaers, T. Boonen. *Journal of Catalysis*, 403 (2021). 56-73.

Capítulo 2. Experimentación

En el siguiente apartado se explican los métodos de síntesis del soporte a base de óxidos mixtos Al_2O_3-ZnO y de catalizadores soportados de óxido de níquel-molibdeno (NiMo/Al_2O_3-ZnO). El soporte y catalizador fueron caracterizados por medio de técnicas de espectroscopia y de superficie. En esta sección también se realizó la evaluación de conversión del aceite de soya.

2.1. Preparación de catalizadores soportados

2.1.1. Elaboración del soporte de Al_2O_3

La síntesis del soporte de Al_2O_3 a concentración de 100% mol fue realizada mediante la técnica sol-gel [1,2]. Para ello, se empleó isopropóxido de aluminio (Al ($OC_3H_7)_3$) (98%, Sigma-Aldrich) como precursor, el cual se disolvió en propanol (99.7%, Sigma-Aldrich) manteniendo una proporción 1:10 respecto al disolvente alcohólico, para la obtención de alcóxidos metálicos. Se aplicó reflujo a la disolución durante seis horas, hasta disolver completamente los polvos. Obtenido el alcóxido metálico previamente, se realizó una hidrólisis controlada, añadiendo a la disolución agua desionizada por goteo sobre toda la superficie, logrando generar un gel. Se realizó una evaporación del líquido en exceso a presión atmosférica, logrando formar un xerogel. Se mantuvieron los polvos en calcinación durante 4 horas a 400 °C.

2.1.2. Elaboración del soporte Al_2O_3 con ZnO

El soporte de Al_2O_3 con el 5% de concentración molar de ZnO, fue preparado mediante el método sol-gel [1,2]. Para ello, se empleó isopropóxido de aluminio (98%, Sigma-Aldrich) y acetato de zinc (≥ 98%Sigma-Aldrich) los cuales fueron disueltos por separado en propanol (≥99.7%, Sigma-Aldrich) manteniendo una proporción 1:10 respecto al disolvente alcohólico. Posteriormente de la homogenización, ambas soluciones fueron mezcladas. La formación del gel se realizó mediante un proceso de hidrólisis, añadiendo agua desionizada lentamente por goteo. Posteriormente, se secó a una temperatura de 120 °C durante 4 horas y posteriormente se calcino a 400 °C (5 °C/min) durante 4 horas.

2.1.3. Síntesis del catalizador NiMo soportado

El catalizador NiMo fue preparado por co-impregnación incipiente con 14% en peso de MoO_3 y una relación molar de 0.3=Ni/(Ni+Mo) [3]. Se prepararon dos soluciones de impregnación disolviendo sales de nitrato de níquel hexahidratado (Ni $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (≥ 97%, Sigma-Aldrich) y heptamolibdato de amonio tetrahidratado ($[NH_4]_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) (Sigma-Aldrich) en agua desionizada a pH=5 y pH=9, el pH se ajustó con el uso de soluciones acuosas de hidróxido de amonio (NH_4OH) (28-30%, J.T. Baker) 0.1 M. Posteriormente se realizó la impregnación, donde el catalizador fue secado a 120 °C durante 4 horas antes de ser calcinados a 400 °C durante 4 horas.

2.2. Caracterización

2.2.1. Potencial zeta

Durante la etapa de impregnación, los soportes se exponen a una solución acuosa de nitrato de níquel, lo que genera interacciones entre los iones metálicos en solución y la superficie del soporte. El análisis de potencial zeta permite identificar el punto de carga cero (pcc) del material, el cual corresponde al pH en la cual la carga superficial neta del soporte se neutraliza [4.5].

Se preparó una solución coloidal con 0.0025 g de soporte alúmina dispersa en una solución acuosa de nitrato de sodio ($NaNO_3$) (≥99%, Sigma-Aldrich) a una concentración de 0.1 M. Posteriormente se colocó durante 5 min en un ultrasonificador cole-Parmer 8890. Se mide el pH de la muestra. Con el uso de soluciones de HNO_3 (66%, J.T. Baker) e hidróxido de amonio, ambas 0.1 M y 0.01 M, se ajusta el pH de la muestra. El análisis de potencial zeta se llevó a cabo utilizando en un equipo Malvern Zetasizer nano Z-S90.

2.2.2. Caracterización mediante fisisorción de nitrógeno

La técnica de adsorción de N_2 a 77 K ofrece información sobre el área superficial del catalizador y caracterizar su estructura porosa. La adsorción de N_2 es una técnica que fundamenta en la obtención de la isoterma de adsorción, que representa la cantidad de N_2 adsorbido en función de la presión relativa [6, 7].

Para la caracterización de los polvos de soporte seco y calcinado, se toma una muestra de 0.1 g aproximadamente de soporte, previamente pulverizado en un mortero de porcelana. Posteriormente, la muestra se desgasifica a 300 °C durante 4 horas a una presión de 30 µmHg, en un equipo Micromeritics ASAP 2020.

2.2.3. Análisis por espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

La técnica de espectroscopia ultravioleta-Visible de reflectancia difusa (ERD UV-Vis) permite obtener información detallada sobre la simetría local de especies metálicas Ni y Mo, así como analizar las transiciones electrónicas y los procesos de transferencia de carga asociados a las especies de zinc y su estado de oxidación [8].

Los espectros UV-Vis de reflectancia difusa se registraron en muestras sólidas previamente pulverizadas y homogenizadas, a longitudes de onda entre 200 y 1100 nm, en intervalo de 1 nm y un escaneo de 960 nm/min. Los datos obtenidos fueron procesados mediante la función de Kubelka-Munk para transformar las medidas de reflectancia en información relacionada con la absorción y dispersión de la muestra. Se empleó un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 35 equipado con una esfera de integración Labsphere de 150 mm de diámetro. La calibración de la reflectancia se realizó utilizando el estándar Spectralón-SRS-99-010 (reflectancia del 99%). Los datos de reflectancia son tratados con la función de Kubelka-Munk.

La teoría de Kubelka-Munk describe como la radiación incidente en un medio dispersante sufre absorción y dispersión simultáneamente. La radiación reflejada se relaciona con las constantes de absorción *(k)* y de dispersión (*s*). Para muestras de espesor infinito, esta relación se representa mediante la función F_∞, ver Ecuación 1[9].

$$F(R) = \frac{(1-R_\infty)^n}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \qquad \text{Ecuación 1}$$

Donde R es la reflectancia de la muestra, es decir, fracción de radiación incidente que es reflejada por el material [9].

2.2.4. Análisis mediante espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica analítica que permite obtener información tanto química como estructural de óxidos, así como de diversos materiales compuestos orgánicos e inorgánicos. Para el registro de los espectros Raman, se irradia la muestra con un haz de luz monocromático, en la región visible o infrarrojo. Durante esta interacción, la mayoría de la luz dispersada mantiene la frecuencia del haz incidente, mientras que una pequeña fracción experimenta un desplazamiento en frecuencias debido a la interacción con las vibraciones moleculares del material [8, 11, 12].

Los espectros Raman se obtuvieron utilizando un espectrómetro BWTEK i-Raman plus acoplado a un microscopio con aumentos de 100x, 50x y 20x, equipado con láser de excitación de 532 nm y un detector HQE-CCD. Para el análisis, las muestras de los catalizadores NiMo/Al_2O_3 y NiMo/Al_2O_3-ZnO se colocaron en una celda de aluminio. Los polvos del catalizador fueron previamente compactados para obtener una superficie uniforme y plana, sobre la cual se enfocó el haz láser ajustada entre 100 y 200 mW cubriendo un rango de 1200 cm^{-1} a 100 cm^{-1}, con una resolución entre 16 y 2 cm^{-1}.

2.3. Análisis de la actividad catalítica

2.3.1. Proceso de activación de catalizadores

La activación de los catalizadores se realiza después de su calcinación a 400 °C. Para ello, se emplea un flujo 4 L/hora de una mezcla gaseosa compuesta por un 10% molar de H_2S en H_2 a 400 °C (5 °C/min) en un periodo de 4 horas.

2.3.2. Análisis catalítico de la hidroconversión del aceite de soya

La evaluación de la actividad catalítica se realizó en un micro reactor de lecho fijo de flujo continuo, donde previamente se sulfura 0.01 g de catalizador fijado al centro del reactor con alúmina inerte. Posteriormente, se alimentó al reactor con una solución de aceite de soya (10% v/v en heptano con 0.05% de DMDS) con un flujo de 0.4 mL/min y un flujo de H_2 de 35 mL/min. Al final del reactor, las muestras de biodiesel fueron recuperadas en un separador gas/líquido a 25 °C.

2.4. Caracterización del aceite vegetal

2.4.1. Análisis de la densidad

La densidad de los aceites se determinó conforme la Norma Mexicana NMX-F-075-SCFI-2012, titulada ¨Alimentos - aceites y grasas vegetales o animales - Determinación de la densidad relativa-método de prueba¨ [13], a 20 °C con la ayuda de un picnómetro certificado de 25 mL, por triplicado. La densidad (g/mL) se calculó con la Ecuación 2.

$$\delta = \frac{G_1}{G_2} \qquad \text{Ecuación 2}$$

En esta expresión, G_1 corresponde a la masa neta del aceite, obtenida al restar la masa del picnómetro vacío (M_1) de la masa del picnómetro vacío (M), de acuerdo con lo establecido en la Ecuación 3. Por otra parte, G_2 es la masa neta del agua, calculada como la diferencia entre la masa del picnómetro con agua (M_2) y la masa del picnómetro vacío (M), de acuerdo con la Ecuación 4.

$$G_1 = M_1 - M \qquad \text{Ecuación 3}$$

$$G_2 = M_2 - M \qquad \text{Ecuación 4}$$

2.4.2. Análisis del índice de acidez

El índice de acidez (I.A.) se determinó de acuerdo con la Norma Mexicana NMX-F-101-1987, titulada ¨Alimentos - Aceites y grasas vegetales o animales - Determinación del índice de acidez¨ [14]. Para el análisis, se tomaron 5 g de aceite a los cuales se añadieron 20 mL de una mezcla de etanol y agua 95% v/v, junto unas gotas de fenolftaleína como indicador. La solución resultante fue valorada con una solución de hidróxido de potasio (KOH) al 0.1 M, previamente estandarizada. El índice de acidez se determinó por triplicado y se expresó en mg de KOH por Kg de aceite, de acuerdo con la Ecuación 5.

$$I.A. = \left(\frac{V_{KOH}\, C_{KOH}\, PM_{KOH}}{m_a}\right) \cdot 100 \qquad \text{Ecuación 5}$$

Donde V_{KOH} es el volumen gastado de la solución de KOH 0.1 M, C_{KOH} es la concentración de la solución (mol/L), PM_{KOH} es el peso molecular de KOH y m_a es la masa del aceite (Kg).

2.4.3. Análisis de humedad y materia volátil

La determinación del porcentaje de humedad y materia volátil se realizó conforme la Norma Mexicana NMX-F-211-SCFI-2012, titulada ¨Alimentos - aceites y grasas vegetales o animales - Determinación de humedad y material volátil por el método de placa caliente - Método de prueba¨ [15]. Para ello, se colocaron 5 g de aceite en un vaso de precipitado seco previamente pesado, se calentó a 120 °C durante 30 min. Posteriormente la muestra se enfrió a temperatura ambiente en un desecador y se pesó nuevamente, calculando la humedad y materia volátil por diferencia de peso, de acuerdo con la Ecuación 6.

$$\%\ humedad\ y\ material\ volátil = \left(\frac{M_1 - M_2}{M_1}\right) \cdot 100 \qquad \text{Ecuación 6}$$

Donde M_1 es la masa (g) de la muestra inicial y M_2 es la masa (g) de la muestra final.

2.4.4. Análisis por espectroscopia infrarroja

La técnica de espectroscopia infrarroja se basa en la interacción entre las moléculas y la radiación electromagnética. Esta interacción varía de acuerdo la región del espectro utilizada, ya que cada una aporta distintos niveles energéticos, definidos por su longitud o número de onda. La radiación puede inducir diferentes transiciones electrónicas, en las moléculas. Una molécula absorbe radiación infrarroja cuando la frecuencia de la luz coincide con la de un modo vibracional que produce un cambio en su polaridad. En el análisis de espectros infrarrojos de muestras sólidas, se consideran únicamente las transiciones relacionadas con los niveles vibracionales [8, 11, 12].

El aceite de soya fue caracterizado por espectroscopia infrarroja con un espectrómetro Perkin-Elmer FT-IR equipado con un ATR. Los espectros FT-IR fueron obtenidos en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1}, a 23 °C, 10 scans y una resolución de 4 cm^{-1}.

2.4.5. Análisis del perfil de ácidos grasos

La preparación de los metilésteres se realizó empleando el método estándar para análisis de aceites y grasas reportado por la IUPAC [16, 17]. Donde a 0.25 mL de aceite de soya se añadieron 0.25 mL de trifloruro de boro (BF_3) en metanol (1.3 M, Fluka) y 0.5 mL de una solución de NaOH 1 M en una ampolleta. La ampolleta se cerró, posteriormente se calentó en baño María durante 15 minutos a 100°C. Enfriado a temperatura ambiente la ampolleta se abrió y al producto de la transesterificación se le realizaron dos extracciones con 0.5 mL de hexano, colocando la muestra en una centrifuga por 5 minutos a 1000 rpm. El extracto obtenido se aforó a 2 mL con una disolución de hexano (≥98.5%, MEYER) con 320 ppm de dodecano (≥99%, SIGMA-ALDRICH) como estándar interno. Se tomó 1 μL del extracto y se inyectó en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer AutoSystem con un detector de ionización de flama (FID) y una columna HP-Ultra 2 (30 m x 0.332 mm d.i.). Las señales se asignaron a los productos de la referencia de SUPELCO 37 Components FAME Mix. El porcentaje molar de cada componente ($\%A_i$) se relacionó a la Ecuación 7.

$$\%A_i = \left(\frac{A_i}{\Sigma A_i}\right) \cdot 100 \qquad \text{Ecuación 7}$$

Donde A_i es el área del pico correspondiente a un ácido graso, $\boldsymbol{\Sigma} A_i$ es la suma de áreas de todos los picos de ácidos grasos.

2.5. Determinación de triglicéridos y ácidos grasos por espectroscopia infrarroja

La concentración de triglicéridos y ácidos grasos fue medida por espectroscopia infrarroja con un espectrómetro Perkin-Elmer FT-IR equipado con un ATR. Los espectros FT-IR fueron obtenidos en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1}, a 20 °C, 10 scans y una resolución de 4 cm^{-1}. Las áreas bajo la banda se midieron con la herramienta Peak area/Height Source and Result, en el software Perkin Elmer Spectrum.

La concentración molar de triglicéridos en heptano fue relacionada al área generada por la banda infrarrojo a 1740 cm^{-1} del estiramiento de C=O (Figura 2.1) [18, 19]. Los datos

del área integrada (AI_{Tg}) en función de la concentración de triglicéridos (C_{Tg}) se ajustó a una línea recta (Ecuación 8) con un factor de correlación R=0.9911.

$$AI_{Tg} = (7.9062 \pm 0.8618)\ C_{Tg} + (0.4827 \pm 0.1876) \qquad \text{Ecuación 8}$$

Donde AI_{Tg} es la absorbancia integrada de los triglicéridos y C_{Tg} la concentración de triglicéridos en mol L^{-1}.

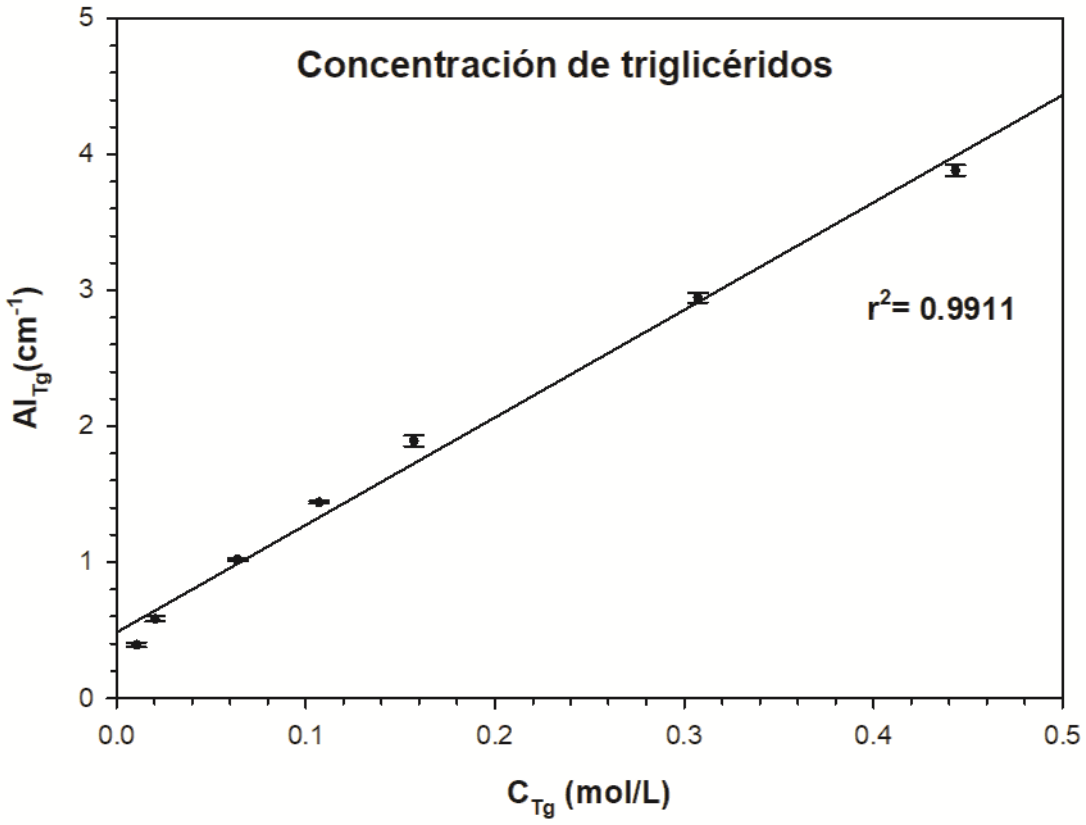


Figura 2.1. Curva patrón para la determinación de triglicéridos en muestras de biodiesel por espectroscopia infrarroja.

La concentración molar de ácidos grasos libres en heptano se relacionó a la banda de estiramiento del C=O a 1710 cm^{-1} del grupo carboxílico del ácido linoleico y ácido esteárico en heptano (Figura 2.2). Esta banda la presentan los ácidos grasos libres

producidos durante la reacción, la banda del ácido linoleico y ácido esteárico puede ser usada como molécula representativa de los ácidos grasos libres producidos [18, 19].

Los datos del área integrada (AI_{Tg}) en función de la concentración Ácidos grasos (C_{AG}) se ajustó a una línea recta (Ecuación 9) con un factor de correlación R=0.9953, la cual nos permite cuantifica la concentración de ácidos grasos originados durante la reacción.

$$AI_{AG} = (22.134 \pm 1.7537)\, C_{AG} + (0.1983 \pm 0.0629) \qquad \text{Ecuación 9}$$

Donde AI_{AG} es la absorbancia integrada de los ácidos grasos y C_{AG} la concentración de ácidos grasos en mol L^{-1}.

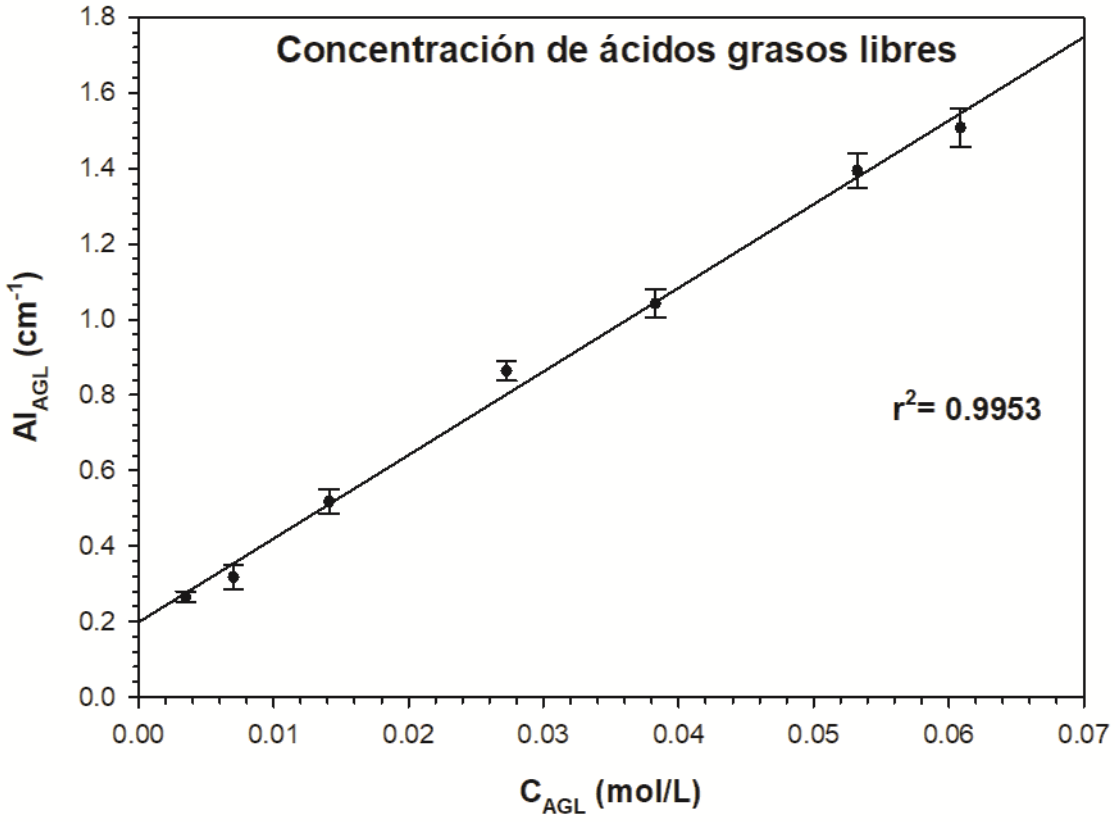


Figura 3.2. Curva patrón para la determinación de ácidos grasos en muestras de biodiesel por espectroscopia infrarroja.

2.6. Determinación de hidrocarburos por cromatografía de gases

El biodiesel obtenido se analizó por cromatografía de gases. Las muestras se analizaron por espectroscopia infrarroja, si las muestras presentaban bandas IR correspondientes a triglicéridos (1740 cm^{-1}), estas se sometían al proceso de transesterificación antes del análisis por cromatografía. En caso de no presentar bandas IR correspondientes a triglicéridos, las muestras se analizaban directamente por cromatografía.

Para la identificación de compuestos presentes en el biodiésel, las muestras fueron analizadas mediante un cromatógrafo de gases Agilent 6890 equipado con un sistema criogénico ZOEX acoplado a un detector de masas Agilent 5975MS, operando en un rango de relación masa/carga de 33 a 280, a 22.5 Hz. Se utilizó hidrógeno como gas acarreador y una columna HP-Ultra 2 con dimensiones de 30 m x 0.332 mm d.i.

2.7. Modelo cinético

Considerando la reacción general donde los triglicéridos (Tg) sufren una hidrogenación y posteriormente una hidrogenólisis para producir ácidos grasos libres (AGL) y seguido a esto una desoxigenación con la presencia de hidrogeno para producir hidrocarburos (HC).

$Tg + H_2 \rightarrow AGL \rightarrow HC$

Se consideró en la reacción de hidrogenólisis una velocidad de primer orden (r_A o r_1), por lo tanto (Ecuación 10):

$$-r_A = k_1 C_A \qquad \text{Ecuación 10}$$

Donde C_A es la concentración de reactivo (triglicéridos) en mol por litro, calculada con la Ecuación 11 y sustituyéndola en la ecuación, el coeficiente de velocidad de hidrogenólisis es calculada con la ecuación 12.

$$C_A = C_{A_0}(1 - x_A) \qquad \text{Ecuación 11}$$

$$-r_1 = k_1 C_{Tg_0}(1 - x_1) \qquad \text{Ecuación 12}$$

k_1 es la constante de velocidad de hidrogenólisis (L s^{-1} g^{-1}) calculada con la Ecuación 13, x_1 es la conversión de triglicéridos hidrogenados calculada con la Ecuación 14, F_{Tg0} es el

flujo molar de triglicéridos (mol s^{-1}), C_{Tg0} y C_{Tg} son las concentraciones molares de triglicéridos (mol/L) al inicio y al equilibrio de la reacción respectivamente, m_c es la masa del catalizador (g).

$$k_1 = -\left(\frac{F_{Tg_0}}{m_c\, C_{Tg_0}}\right) \cdot Ln\,(1 - x_1) \qquad \text{Ecuación 13}$$

$$x_1 = \left(\frac{C_{Tg_0} - C_{Tg}}{C_{Tg_0}}\right) \qquad \text{Ecuación 14}$$

Durante la reacción de desoxigenación, los ácidos grasos son transformados en diésel verde. La velocidad de desoxigenación de ácidos grasos libres (r_2) se consideró de primer orden y se calculó con la Ecuación 15.

$$-r_2 = k_2\, C_{AGL_0}\,(1 - x_2) \qquad \text{Ecuación 15}$$

Donde k_2 representa la constante de velocidad cinética de la reacción de desoxigenación (L s^{-1} g^{-1}) de los ácidos grasos libres, determinada mediante la Ecuación 16, x_2 es la conversión de los ácidos grasos libres calculada con la Ecuación 17, F_{AG0} es la velocidad molar del flujo de los ácidos (mol s^{-1}), m_c es la masa del catalizador (g), C_{AG0} y C_{AG} son las concentraciones molares de los ácidos grasos libres (mol/L) al principio y al equilibrio de la reacción respectivamente, calculadas con la Ecuación 18.

$$k_2 = -\left(\frac{F_{AGL_0}}{m_c\, C_{AGL_0}}\right) Ln(1 - x_2) \qquad \text{Ecuación 16}$$

$$x_2 = \frac{C_{AGL_0} - C_{AGL}}{3\,\varepsilon_1} \qquad \text{Ecuación 17}$$

$$C_{AGL} = C_{AGL_0} + 3\varepsilon_1 \qquad \text{Ecuación 18}$$

Considerando que la concentración inicial de ácidos grasos libres es cero, asumimos que:

$$C_{AGL} = 3\varepsilon_1 \qquad \text{Ecuación 19}$$

Donde ε_1 es la diferencia entre la concentración inicial de triglicéridos (C_{TG0}) y la concentración de los ácidos grasos libres (C_{AGL}) de acuerdo con la Ecuación 20:

$$\varepsilon_1 = C_{Tg_0} + C_{AGL_0} \qquad \text{Ecuación 20}$$

El rendimiento integral (Y_D) del diésel verde (HC) es el resultado de integrar el rendimiento puntual (Y_p) el cual es la relación de su tasa de aparición neta en relación con la desaparición del reactivo (Tg) calculado con la Ecuación 21.

$$Y_p = \frac{d(HC)/\,dt}{d(Tg)\,/\,dt} = \frac{d\,(HC)}{d\,(Tg)} \qquad \text{Ecuación 21}$$

De este modo, el rendimiento integral se calcula con la Ecuación 22.

$$Y_D = \frac{HC}{Tg_0 - Tg} = \frac{HC}{Tg_0 \cdot\, x} \qquad \text{Ecuación 22}$$

La selectividad de los hidrocarburos en el biocombustible (S_x) se evaluó de acuerdo con la siguiente formula (Ecuación 23):

$$S_x = \frac{A_x}{\Sigma A_x} \qquad \text{Ecuación 23}$$

Donde A_x es el área correspondiente de pico de cada alcano x generado. La eficiencia de la hidrodesoxigenación (HDO) con respecto a la carboxilación y descarbonilación S_{HDO} se midió con la siguiente formula:

$$S_{HDO} = \frac{S_{C18}}{S_{C17}} \qquad \text{Ecuación 24}$$

Donde S_{C18} representa la selectividad del octadecano y S_{C17} la selectividad del heptadecano.

2.8. Referencias

[1]. A. López-Benítez, G. Berhault, A. Guevara-Lara. *Journal of Catalysis*, 344 (2016). 59-76.

[2]. R. Silva-Rodrigo, H. Castillo-Jiménez, A. Guevara-Lara, J. Melo-Banda, A. Olivas-Sarabia, A. Reyes-de la Torre, F. Montero-Flores, A. Castillo-Mares. *Catalysis Today*, 250 (2015). 2-11.

[3]. I. Vázquez-Garrido, A. López-Benítez, G. Berhault, A. Guevara-Lara. *Fuel*, 236 (2019). 55-64.

[4]. J. Batalla-Mayoral, A. Cuadros-Moreno, E. San Martín-Martínez. *Latin Am. J. Phys. Educ.*, 8 (2014). 43191–431916.

[5]. B. Betancur, D. Jiménez, B. Linares. *Dyna*, 9 (2012). 166-172.

[6]. J. Mogica. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (2010).

[7]. J. Mogica. Tesis de doctorado, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (2013).

[8]. R. Ávila-Rodríguez. Tesis de doctorado, Universidad Autónoma de San Luis Potosí (2010).

[9]. Y. Matatov, M. Sheintuch. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998). 309-326.

[10]. L. López. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (2018).

[11]. E. Brame, J. Grasselli. *Infrared and Raman Spectroscopy*, Vol. 1 (1977).

[12]. K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th ed. (2009).

[13]. NMX-F-075-SCFI-2012. Alimentos-aceites y grasas vegetales o animales - Determinación de la densidad relativa.

[14]. NMX-F-101-1987. Alimentos - Determinación del índice de acidez.

[15]. NMX-F-211-SCFI-2012. Determinación de humedad y material volátil - Método de placa caliente.

[16]. IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology* (2006).

[17]. NMX-F-101-SCFI-2012. Determinación de ácidos grasos libres.

[18]. P. Liang, C. Chen, S. Zhao, F. Ge, D. Liu, B. Liu, Q. Fan, B. Han, X. Xiong. *J. Spectroscopy*, 2013. 1-5.

[19]. S. Kumar, A. Kumar, A. Mandal. *AIChE Journal*, 63 (2017). 2731-2741

Capítulo 3. Estudio de aceite vegetal

3.1. Análisis del aceite vegetal

Con la finalidad de explicar el rendimiento y selectividad del proceso de hidroprocesamiento de aceite vegetal, se realizó la caracterización del aceite de soya empleado en este estudio para conocer su composición, con base a los productos obtenidos en el proceso de hidroconversión del aceite de soya (capítulo 5) se decidió también realizar un análisis al aceite de oliva y observar el efecto de la composición del aceite de oliva en la producción de biocombustible. En la Tabla 3.1, se muestran los resultados de la caracterización del aceite de oliva y soya.

3.1.1. Análisis fisicoquímico de aceite vegetal

3.1.1.1. Análisis de la densidad

La densidad que presentó el aceite de oliva fue un valor de 0.913 g/mL a 20 °C, mientras que el aceite de soya presentó un valor de 0.923 g/mL a 20 °C, con una diferencia entre resultados obtenidos entre determinaciones efectuadas por triplicado menor de 0.001 g/mL, de acuerdo con la NORMA MEXICANA ¨Alimentos-aceites y grasas vegetales o animales- Determinación de la densidad relativa-método de prueba¨ (NMX-F-075-SCFI-2012) [1].

3.1.1.2. Análisis de la humedad y materia volátil

El aceite de oliva presentó un contenido del 0.043% y el aceite de soya del 0.056% de humedad y de materia volátil, con una diferencia entre determinaciones efectuadas por triplicado no mayor de 0.002 g, conforme a lo indicado en la NORMA MEXICANA ¨Alimentos-aceites y grasas vegetales o animales-Determinación de humedad y material volátil por el método de placa caliente-Método de prueba¨ (NMX-F-211-SCFI-2012) [2].

3.1.1.3. Análisis del índice de acidez

En cuanto al índice de acidez que presentaron los aceites fue de 0.094 y 2.153 mgKOH/kg respectivamente para el aceite de oliva y soya, efectuando el procedimiento por triplicado teniendo una variación menor de ±0.003 de acuerdo con la NORMA MEXICANA ¨Alimento. Aceites y grasas vegetales o animales. Determinación del índice de acidez¨

(NMX-F-101-1987) [3] y su versión actual la NORMA MEXICANA ¨Alimentos-aceites y grasas vegetales o animales- Determinación de ácidos grasos libres- Método de prueba¨ (NMX-F-101-SCFI-2012) [4].

Tabla 3.1. Propiedades fisicoquímicas de aceite de soya y oliva empleados.

Propiedades	Aceite de soya	Aceite de oliva	Norma
Densidad a 20 °C (g/mL)	0.923±0.0003	0.913±0.00003	NMX-F-075-SCFI-2012
Humedad y materia volátil (%)	0.056±0.001	0.043±0.0009	NMX-F-211-SCFI-2012
Acidez (mgKOH/kg)	2.153±0.003	0.094±0.003	NMX-F-101-1987 NMX-F-101-SCFI-2012

3.1.2. Análisis del perfil de ácidos grasos

Para determinar la concentración de ácidos grasos libres que componen a los triglicéridos del aceite de soya y oliva, las muestras se derivatizaron y se analizaron por cromatografía de gases de acuerdo la norma ¨Alimentos-aceites y grasas vegetales o animales-Determinación de ácidos grasos libres-Método de prueba, 2012¨ (NMX-F-101-SCFI-2012) [4].

3.1.2.1. Análisis del perfil de ácidos grasos en aceite de soya

Tomando como referencia el estándar de SUPELCO 37-Component FAME Mix en diclorometano, se determinó la composición del aceite de soya, ver Figura 3.1. El aceite de soya analizado presenta mayor concentración de ácido oleico, ácido linoleico, ácido palmítico y en menor cantidad ácido linolénico, ver Tabla 3.2. El aceite de oliva tiene un peso molecular ($\overline{PM}$) de 278.5509 g/mol.

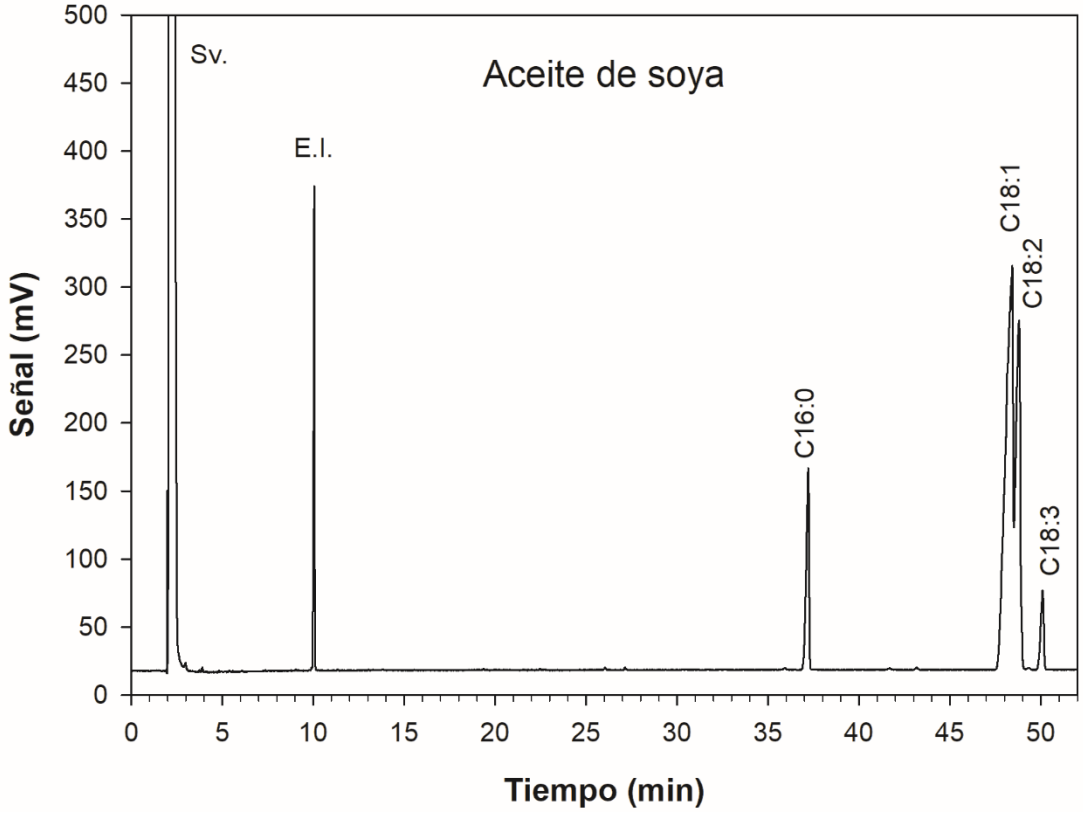


Figura 3.1. Cromatograma de la transesterificación del aceite de soya.

Tabla 3.2. Composición del aceite de soya determinada mediante cromatografía de gases

Ácido graso	Carbonos	% mol	M (mol/L)
Sv. Hexano	C6	—	—
E.I. Dodecano	C12	—	—
Palmítico	C16:1	10.5	0.37
Oleico	C18:1	55.5	1.78
Linoleico	C18:2	29.4	0.95
Linolénico	C18:3	4.5	0.15

3.1.2.2. Análisis del perfil de ácidos grasos en aceite de oliva

Tomando como referencia el estándar de SUPELCO 37-Component FAME Mix in Dichloromethane, se determinó la composición del aceite de oliva (Figura 3.2). El aceite de oliva empleado tiene un mayor contenido de ácido oleico, ácido palmítico, esteárico,

linoleico, pentadecanoico y ácido linolénico en menor cantidad (Tabla 3.3). El aceite de oliva tiene un peso molecular ($\overline{PM}$) de 273.5128 g/mol.

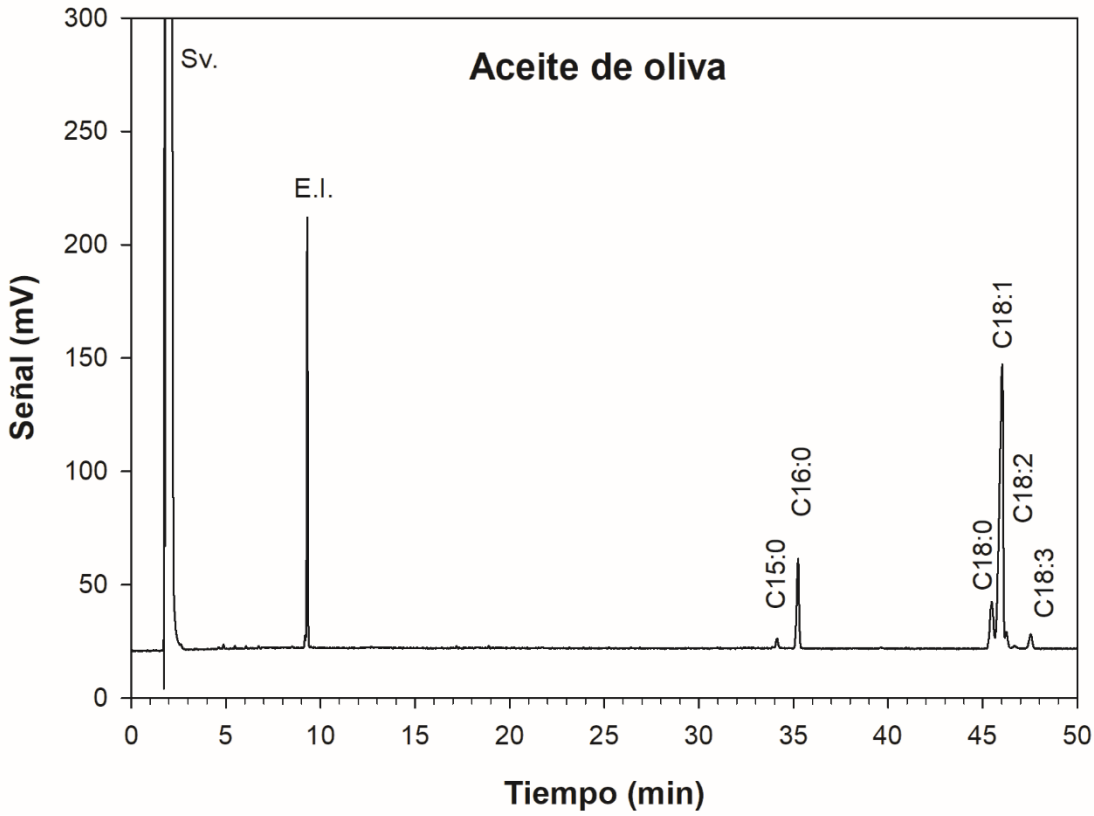


Figura 3.2. Cromatograma de la transesterificación del aceite de oliva.

Tabla 3.3. Composición del aceite de oliva determinada mediante cromatografía de gases.

Ácido graso	Carbonos	% mol	[M] (mol/L)
Sv. Hexano	C6:0	—	—
E.I. Dodecano	C12:0	—	—
Pentadecanoico	C15:0	1.668	0.06
Palmítico	C16:0	14.144	0.50
Esteárico	C18:0	10.903	0.35
Oleico	C18:1	70.846	2.27
Linoleico	C18:2	2.436	0.08
Linolénico	C18:3	0.002	0.0001

3.2. Conclusión

Se determinó el perfil de ácidos grasos en el aceite de oliva con la finalidad de tener una opción viable para entender la desoxigenación de ácidos grasos libres en el proceso de la hidroconversión de aceite vegetal.

El aceite de soya presentó mayor densidad (0.923 g/mL) en contraste del aceite de oliva (0.913 g/mL), esto debido a que el aceite de soya tiene mayor concentración de ácidos grasos insaturados.

Se determinó, que tanto el aceite de soya y oliva tienen bajo porcentaje de humedad y materia volátil, siendo del 0.056% para el aceite de soya y un 0.043% para el aceite de oliva. Esto representa un factor favorable, ya que un alto contenido de agua produce inestabilidad térmica, lo cual afecta la eficiencia de la actividad catalítica.

La acidez del aceite de soya es significativamente más alta (2.153 mgKOH/kg) en comparación de la del aceite de oliva (0.094 mgKOH/kg), lo que puede contribuir a la obtención de productos no deseados e incluso desactivación del catalizador.

En cuanto el perfil de ácidos grasos el aceite de soya tiene mayor concentración de ácido oleico (55.5%) seguido de ácido linoleico (29.4%), palmítico (10.5%) y en menor concentración ácido linolénico (4.5%), es decir, la composición del aceite de soya tiene una alta concentración de ácidos grasos insaturados. Por otra parte, el aceite de oliva tiene una concentración mayor de ácido oleico (77.85%) y en concentraciones más bajas ácido palmítico (14.14%) y esteárico (10.90%). En comparación con el aceite de soya, el aceite de oliva presenta baja concentración de ácidos grasos insaturados como linoleico (2.43%) y linolénico (0.0002%). Esto sugiere que el aceite de oliva presenta mejor estabilidad térmica y por tanto una opción viable para determinar los mecanismos de reacción en el hidroprocesamiento de aceite vegetal.

La evaluación del aceite vegetal permite entender el mecanismo de reacción, explicar los rendimientos obtenidos y la selectividad de los productos en el hidroprocesamiento de aceite vegetal.

3.3. Referencias

[1]. NMX-F-075-SCFI-2012. Determinación de densidad relativa en aceites y grasas.

[2]. NMX-F-211-SCFI-2012. Determinación de humedad y volátiles por placa caliente.

[3]. NMX-F-101-1987. Determinación del índice de acidez en aceites y grasas.

[4]. NMX-F-101-SCFI-2012. Determinación de ácidos grasos libres en aceites y grasas.

Capítulo 4. Evaluación de los soportes y catalizadores

4.1. Evaluación de soportes

4.1.1. Potencial Zeta

La determinación del pH superficial neto de los soportes sintetizados por el método sol-gel, se llevó a cabo por un análisis de potencial zeta, cuyos resultados se presentan en la Figura 4.1. El punto de carga cero (PCC), que representa el pH en el cual la superficie del soporte no presenta carga neta, facilita la compresión de las diversas interacciones posibles entre los iones metálicos presentes en la solución y la superficie del soporte. En este estudio, el soporte de Al_2O_3 obtenido por sol-gel mostró un pH neto superficial de 7.8, mientras que el soporte al que se le añadió Zn mostró propiedades alcalinas, con un pH de 9.9. El incremento del pH superficial neto del soporte de Al_2O_3-ZnO está asociado a la adición del ZnO, este óxido tiene un punto isoeléctrico de 9.4 [1]. El pH neto superficial reportado se ve modificado de acuerdo con un óxido metálico presente en el soporte [2].

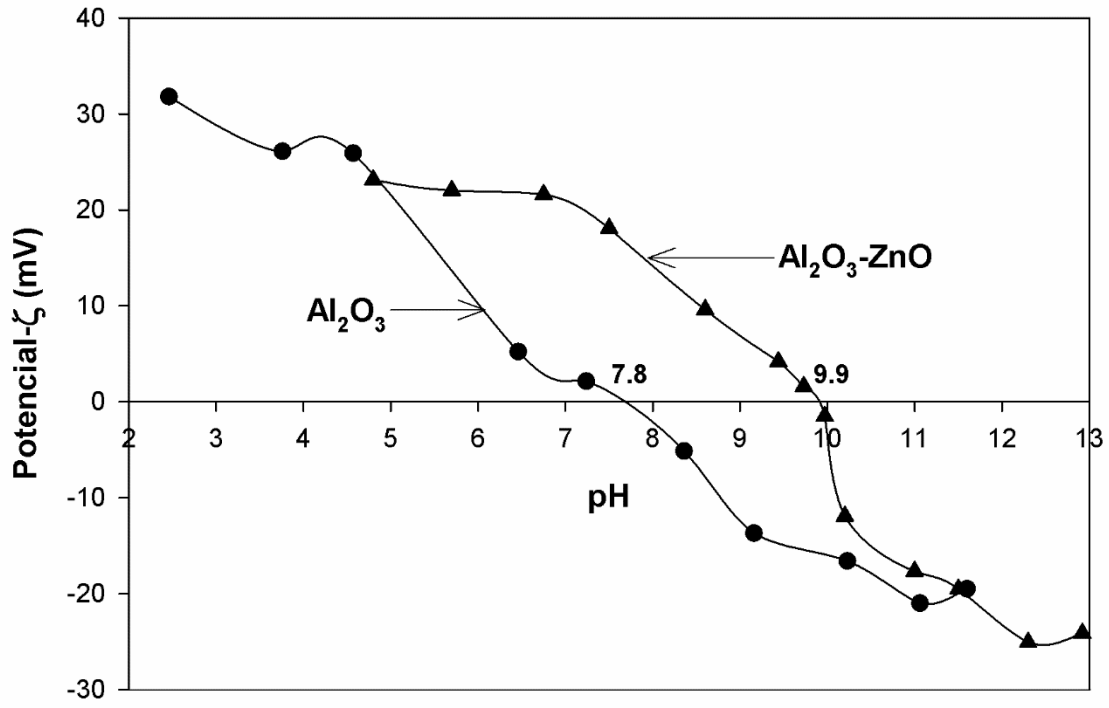


Figura 4.1. Potencial Z de soluciones de soportes sintetizados en $NaNO_3$ 1M.

4.1.2. Caracterización mediante fisisorción de nitrógeno

La Figura 4.2. muestra la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno correspondiente a los soportes de Al_2O_3 y Al_2O_3-ZnO.

La isoterma de la Al_2O_3 de acuerdo con lo reportado por IUPAC, 2015 corresponde al tipo IV (a) que se asocia a con materiales mesoporosos. Esta isoterma presenta una histéresis del tipo H1, que se relaciona con la presencia de poros cilíndricos que se encuentran distribuidos de manera uniforme sobre el soporte [3]. Al igual que el soporte de Al_2O_3 la isoterma del soporte de Al_2O_3-ZnO corresponde al tipo IV(a) e histéresis de tipo H1, que se asocia a sólidos mesoporosos y con la presencia de poros cilíndricos distribuidos de manera uniforme sobre el soporte [4]. En la isoterma de desorción del soporte Al_2O_3-ZnO se aprecia que no se sigue exactamente la isoterma de adsorción de N_2 tras la despresurización, siendo explicado que al momento del llenado de los poros no es el mismo al vaciado, lo cual provoca cambios.

La adición del 5% de Zn al soporte de Al_2O_3 obtenido a través de la técnica de sol-gel optimiza las propiedades texturales del soporte (S_g= 412 m^2 g^{-1}, V_p= 1.5 cm^3 g^{-1} y D_p= 15 nm) en comparación a una alúmina industrial (S_g= 274 m^2 g^{-1}, V_p= 0.5 cm^3 g^{-1} y D_p= 3 nm). En la Tabla 4.1 se detallan las características superficiales de soportes Al_2O_3 y Al_2O_3-ZnO desarrollados en este proyecto, así como de otros autores. Estos resultados sugieren que, la síntesis mediante el método sol-gel, es una técnica viable para lograr una dispersión superior del catalizador en comparación de otros estudios previos reportados [5-7].

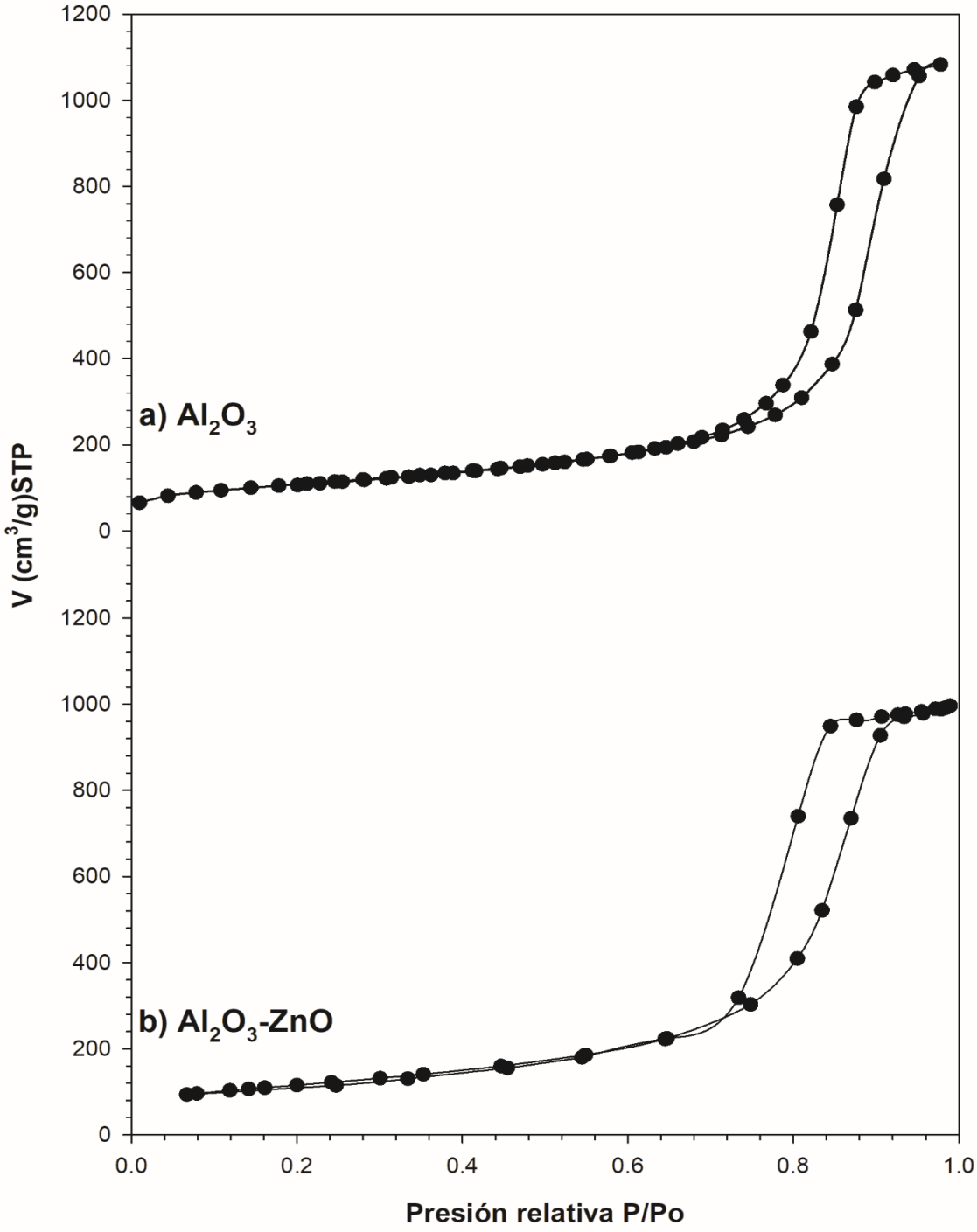


Figura 4.2. Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno en los soportes a) Al_2O_3 y b) Al_2O_3-ZnO.

Tabla 4.1. Análisis de las propiedades texturales de diferentes soportes.

Soporte	Área superficial BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Tamaño de poro promedio (nm)	Ref.
Al_2O_3 Referencia	274	0.5	3	Industrial
Al_2O_3	366	1.7	18	[8]
Al_2O_3	385	1.9	8	[5]
Al_2O_3-ZnO	148	0.37	10	[6]
Al_2O_3-ZnO	88	0.35	16.2	[7]
Al_2O_3	377	1.7	18	Este trabajo
Al_2O_3-ZnO	412	1.5	15	Este trabajo

4.1.3. Análisis por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (ERD-UV-Vis)

La figura 4.3 muestra los espectros UV-Vis de reflectancia difusa correspondientes a los soportes sintetizados. En la región comprendida entre 200 y 1100 nm, el soporte de Al_2O_3 no muestra presencia de bandas de absorción [9]. Por otra parte, el soporte de Al_2O_3-ZnO exhibe una banda de absorción alrededor de 370 nm, atribuida a la transferencia de carga $Zn^{2+} \rightarrow O^{2-}$ [10-12].

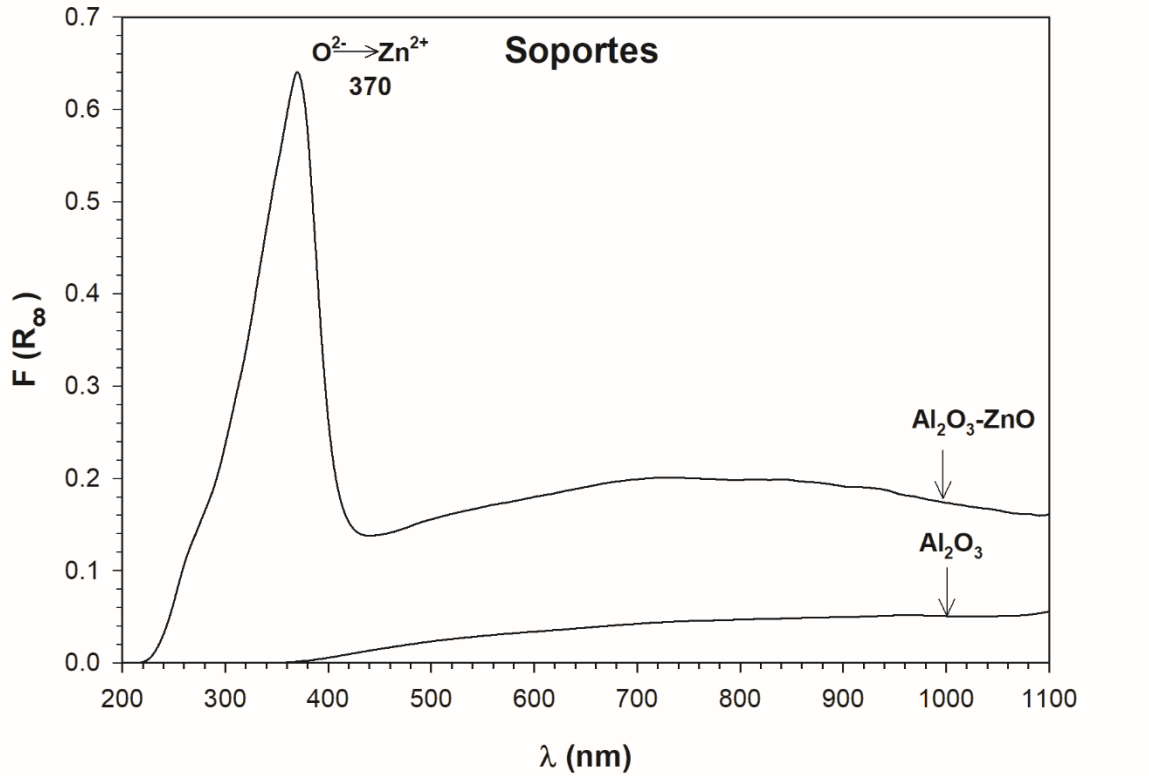


Figura 4.3. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de soportes sintetizados por método sol-gel.

4.2. Análisis de las soluciones de impregnación

Para determinar las diferentes especies de Ni y Mo disponibles para depositarse sobre la superficie de los soportes, se analizaron las soluciones de tratamiento con pH ajustado en 5 y 9 por espectroscopias UV-Vis y Raman.

Se estudiaron las especies de Ni y Mo presentes en las soluciones de impregnación de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ + $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ ajustadas a pH 5 y pH 9, disponibles para depositarse sobre los soportes fueron identificadas por espectroscopia UV-Vis en la región 200-1100 nm, ver Figura 4.4. Las bandas en la región 200-400 nm son atribuidas a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$: Mo con simetría tetraédrica (T_d) en 240-280 nm y Mo con simetría octaédrica (O_h) en 300-320 nm [13].

El espectro UV-Vis de la solución precursora para la impregnación con pH de 5 muestra una mezcla de especies de Mo^{6+} tetraédrico y octaédrico, una banda de Mo^{6+} (T_d) en 250 nm que se asocia con la presencia de la especie MoO_4^{2-}, y otra banda de Mo^{6+} (O_h) en 300 nm se asocia a la formación de especies tipo $Mo_7O_{24}^{6-}$ [13, 14]. Una banda de absorción a 380 nm es correspondiente a especies de Ni que interaccionan con el agua $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ [5, 15]. La banda en 660 se asocia al Ni^{2+} con simetría local tetraédrica (T_d) como $[Ni^{2+} 4O^{2-}]$ [16]. Finalmente, se identifica una banda a 720 nm, atribuida a la presencia de iones Ni^{2+} con simetría local octaédrica (O_h) como $[Ni^{2+} 6O^{2-}]$ [5, 16].

A diferencia de la solución de impregnación a pH de 5, el espectro UV-Vis de la solución ajustada a pH de 9 muestra una banda de Mo^{6+} (T_d) en 240 nm asociada con la presencia de la especie MoO_4^{2-}. Mientras, especies de Ni^{2+} (T_d) y Ni^{2+} (O_h) se asocia con la banda a 635 nm y 720 nm, respectivamente [5, 16]. La banda a 380 nm se atribuye a especies de Ni^{2+} que interaccionan con el agua $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ [5, 15].

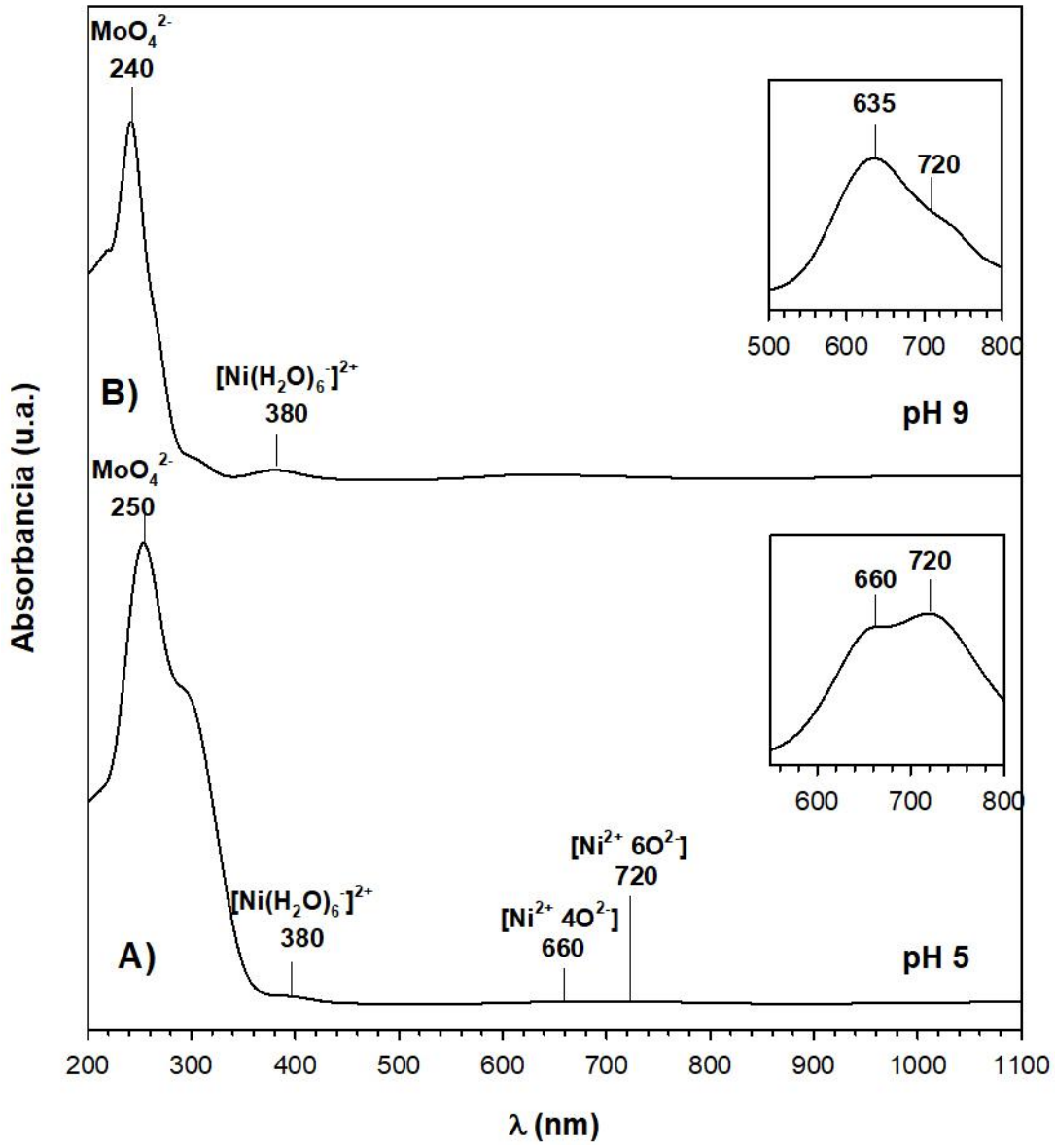


Figura 4.4. Espectros del análisis UV-Vis de las soluciones de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ + $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$: A) pH 5 y B) pH 9.

Los espectros Raman muestran los modos vibracionales de las diferentes especies metálicas de Ni y Mo, presentes en las soluciones precursoras para la impregnación ajustadas pH 5 y pH 9, como se muestran en la Figura 4.5. En ambas soluciones se detectó una señal en el rango de 1046-1050 cm^{-1} correspondiente a la presencia del ion nitrato [5].

La solución precursora para la impregnación tratada a pH 5 presenta bandas relacionadas al modo vibracional del estiramiento Mo=O del ion $Mo_7O_{24}^{6-}$ en 946 y 896 cm^{-1} [17-19]. Por otra parte, en el espectro de la solución de impregnación ajustada a pH 9, se observan las bandas de 896 y 828 cm^{-1} correspondientes a los modos de estiramiento vibracional de enlaces Mo=O del ion MoO_4^{2-}, mientras que la banda en 317 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión del enlace Mo=O [5, 17-21].

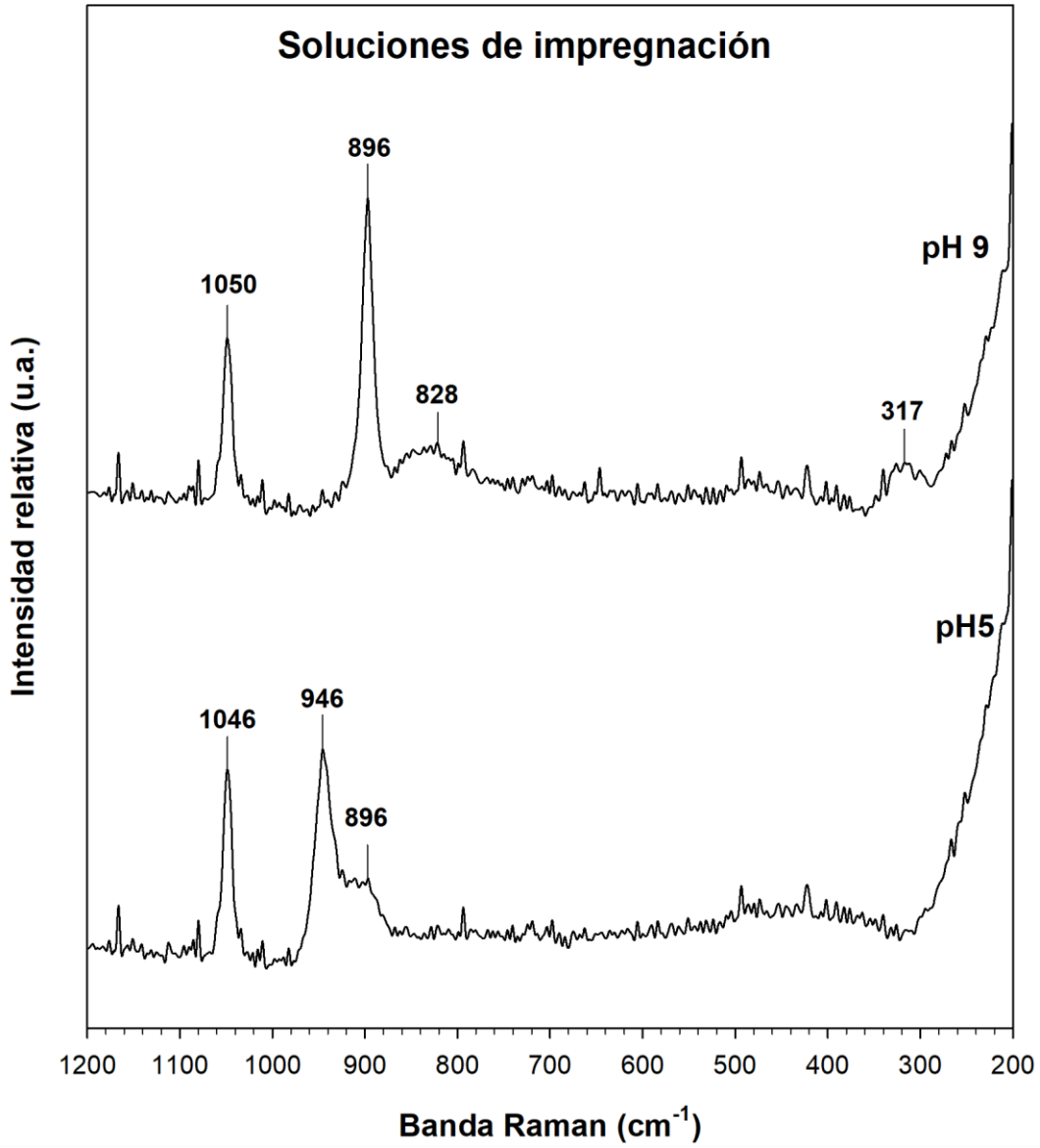


Figura 4.5. Espectros Raman de las soluciones de Ni+Mo A) pH 5 y B) pH 9.

4.2.1. Resumen general las especies Ni y Mo en las soluciones de impregnación

Con base a nuestros resultados, podemos concluir las especies detectadas en las soluciones de impregnación $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ + $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ a pH 5 y pH 9 por espectroscopia UV-Vis y Raman, ver Tabla 4.2. La solución de impregnación a pH de 5 contiene una mezcla de especies de $Mo_7O_{24}^{6-}/Ni^{2+}$ (O_h) y MoO_4^{2-}/Ni^{2+} (T_d). Por otra parte, la solución a pH de 9 presenta especies de MoO_4^{2-}/Ni^{2+} (T_d).

Tabla 4.2. Resumen de especies presentes en las soluciones de impregnación a pH 5 y 9.

Solución de impregnación $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ + $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$				
Especie	pH 5		pH 9	
	UV-Vis (nm)	Raman (cm^{-1})	UV-Vis (nm)	Raman (cm^{-1})
$Mo_7O_{24}^{6-}$		946 896		
MoO_4^{2-}				896
	250		240	828
				317
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	380		380	
$[Ni^{2+}4O^{2-}]$	660		635	
$[Ni^{2+}6O^{2-}]$	720		720	
NO_3^-		1046		1050

4.3. Análisis de catalizadores en estado óxido

La influencia del pH de las soluciones de impregnación, así como el contenido de Zn de los soportes sobre las especies de Ni y Mo depositadas sobre los catalizadores secos y calcinados se analizó a través de reflectancia difusa en espectroscopia UV-Vis. Los resultados de los catalizadores desarrollados con la técnica sol-gel se compararon con los de un catalizador industrial $NiMo/Al_2O_3$.

4.3.1. Análisis de catalizadores NiMo/Al_2O_3 de referencia

La Figura 4.7 presenta el espectro de reflectancia difusa por espectroscopia UV-Vis correspondiente al catalizador de referencia NiMo/Al_2O_3. El catalizador presenta una banda en 310 nm que se atribuye a la presencia de Mo^{6+} (O_h) [5,13, 22, 23]. Se observan dos bandas a 660 y 750 nm que se asocian principalmente a especies de Ni^{2+} (T_d) como [Ni^{2+} $4O^{2-}$] y especies de Ni^{2+} (O_h) como [Ni^{2+} $6O^{2-}$], respectivamente [5, 16, 24]. También, presenta una banda en 400 nm correspondiente a la interacción del níquel con el soporte, formando probablemente una fase espinela $NiAl_2O_4$, esta fase espinela se forma cuando hay una interacción fuerte entre el Ni y Al, lo cual afecta la disposición de los centros activos de Ni influyendo de esta manera en una disminución en la dispersión de los metales, lo cual pude causar una actividad catalítica reducida [25, 26, 27]. La estructura espinela $NiAl_2O_4$ es una red cristalina cubica basada en el tipo espinela normal con fórmula general AB_2O_4, donde A son sitios tetraédricos (Ni^{2+}), B son sitios octaédricos (Al^{3+}) y O^{-2} son loa aniones del oxígeno que forman la red tridimensional. El Ni que forma parte de la espinela $NiAl_2O_4$, queda inmovilizado en la red del soporte, reduciendo la formación de la fase activa NiMoS, lo que reduce su actividad catalítica, ver Figura 2.6.

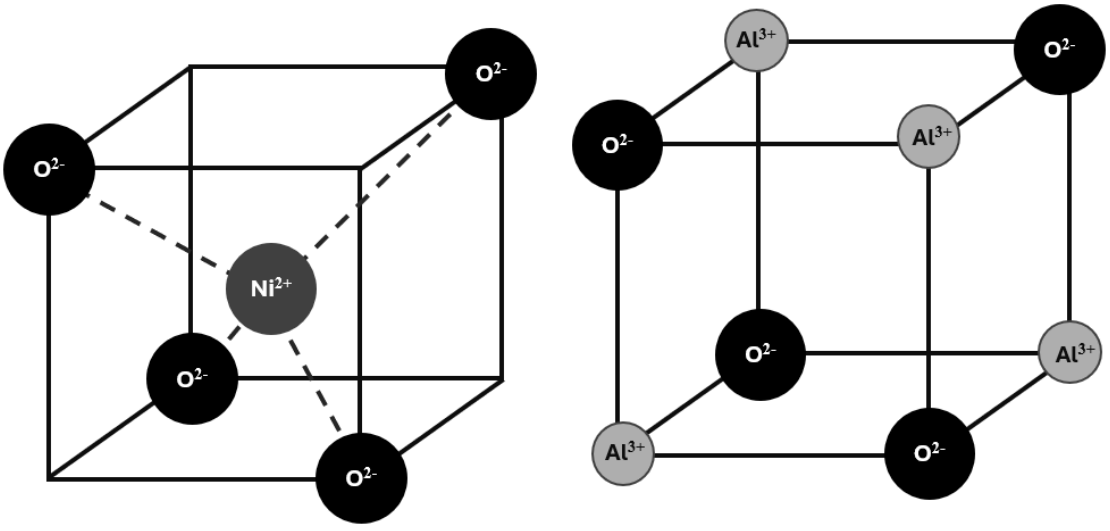


Figura 4.6. Estructura tridimensional tipo espinela $NiAl_2O_4$.

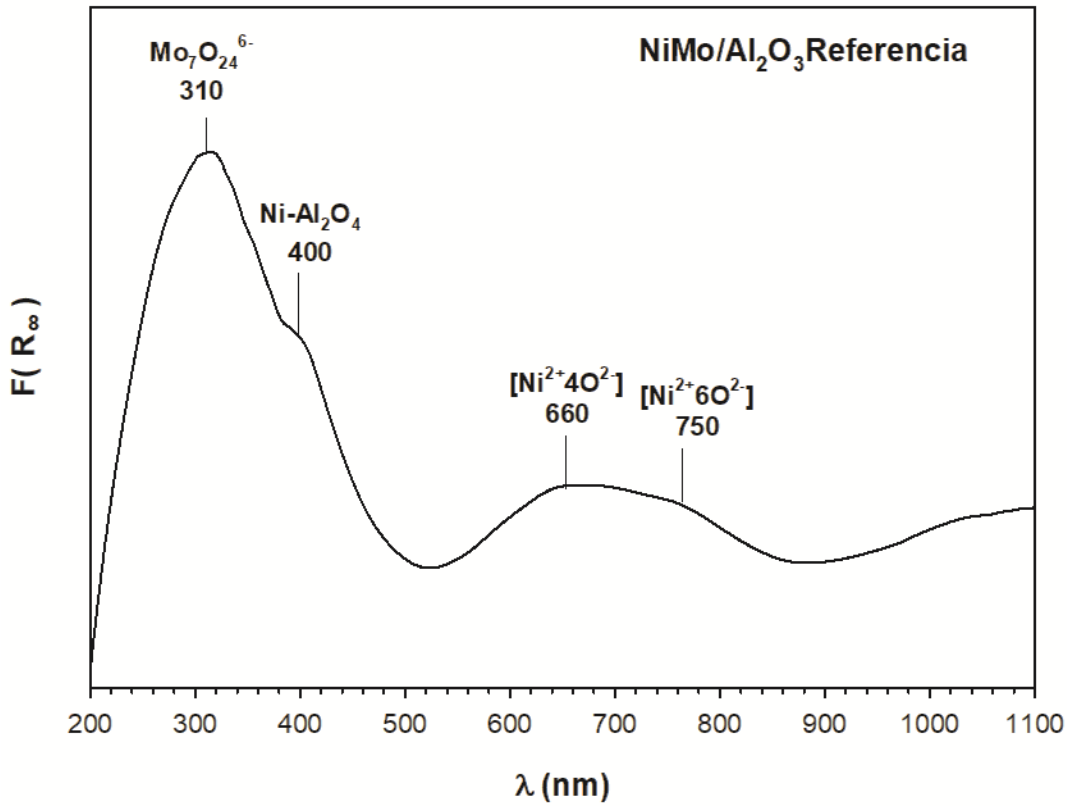


Figura 4.7. Espectro UV-Vis de reflectancia difusa del catalizador de referencia NiMo/ Al_2O_3.

4.3.2. Análisis de los catalizadores NiMo/Al_2O_3 sintetizados

La Figura 4.8 muestra los espectros UV-Vis de reflectancia difusa correspondiente de los catalizadores de NiMo/Al_2O_3 elaborados por sol-gel, secos (120 °C) a un pH de 5 y pH de 9. El catalizador NiMo/Al_2O_3 seco a pH 5 presenta una banda en 300 nm asociada con especies Mo^{6+} (O_h) como $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ [5, 13, 22]. Dos bandas en 660 y 750 nm relacionadas a especies de Ni^{2+} (T_d) como $[Ni^{2+}\ 4O^{2-}]$ y Ni^{2+} (O_h) como $[Ni^{2+}\ 6O^{2-}]$ respectivamente, que interaccionan con Mo^{6+} [5, 16, 24], debido a la proximidad de bandas de identificación de especies de níquel las bandas resultantes se traslapan formando una señal muy gruesa. Se aprecia una banda en 400 nm que corresponde a la interacción del níquel con el soporte, formando probablemente una fase espinela $NiAl_2O_4$ [25-28].

El catalizador seco impregnado un pH de 9 presenta las mismas bandas que el catalizador $NiMo/Al_2O_3$ seco a pH de 5. Mostrando que el pH de las soluciones precursoras de la impregnación no modifica las especies de Ni y Mo depositadas sobre las superficies de los catalizadores secos soportados.

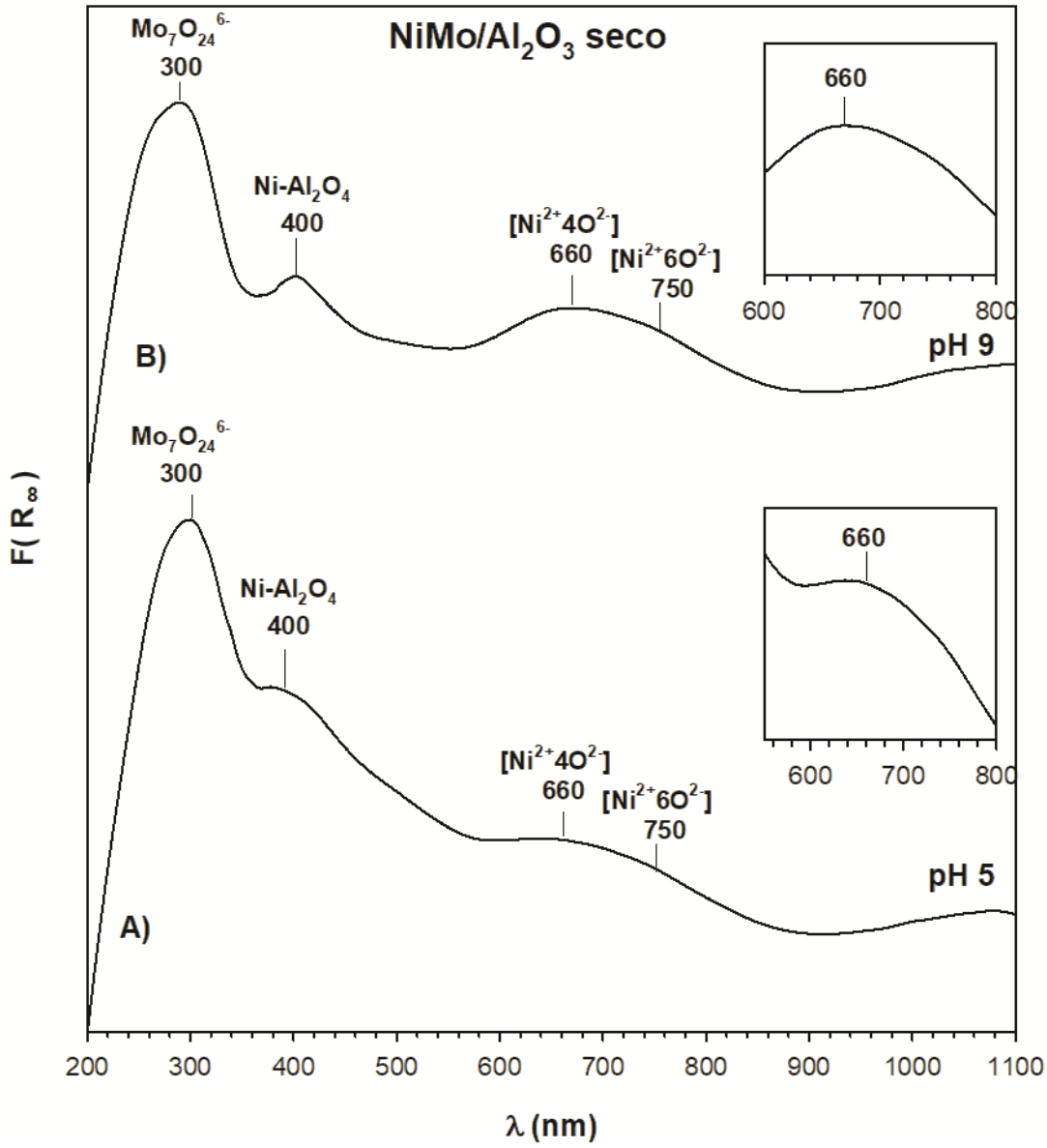


Figura 4.8. Espectro UV-Vis de reflectancia difusa de los catalizadores $NiMo/Al_2O_3$ secos (120 °C) A) pH 5 y B) pH 9.

Por otra parte, para determinar la naturaleza de las especies de Ni y Mo presentes en la superficie del soporte de Al_2O_3 después del proceso de calcinación a 400 °C, se realizó el análisis mediante espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa en los catalizadores $NiMo/Al_2O_3$ calcinados e impregnados a un pH de 5 y pH de 9, Figura 4.9. Tras la calcinación, el catalizador $NiMo/Al_2O_3$ impregnado a pH de 5 presenta la banda en 300 nm asociada con especies Mo^{6+} (O_h) [5, 13, 22]. La banda a 640 nm se atribuye a especies de Ni^{2+} (T_d) como [Ni^{2+} $4O^{2-}$], mientras que la banda en 750 nm que está relacionada con especies de Ni^{2+} (O_h) como [Ni^{2+} $6O^{2-}$] [5, 16]. También, se registra un incremento en la intensidad de la banda alrededor de 400 nm, relacionada a la interacción del níquel con el soporte [20, 25- 28].

Por otra parte, el catalizador $NiMo/Al_2O_3$ calcinado e impregnado a un pH ajustado de 9 presenta bandas similares, correspondientes a las mismas especies de Ni y Mo formadas en el catalizadores impregnado a pH de 5. Una banda asociada a especies Mo^{6+} (O_h) en 300 nm [22] [5] [13]. Una banda a 640 nm que se asocia a especies de Ni^{2+} (T_d) como [Ni^{2+} $4O^{2-}$] y otra banda a 715 nm que se relaciona con especies de Ni^{2+} (O_h) como [Ni^{2+} $6O^{2-}$] [16] [5]. La diferencia del catalizador impregnado a pH de 5 es que muestra un aumento en la interacción del níquel con el soporte a los 400 nm, misma banda se ve disminuida en el catalizador calcinado que fue impregnado a un pH de 9, favoreciendo la interacción Ni-Mo y no Ni-soporte. [25-28].

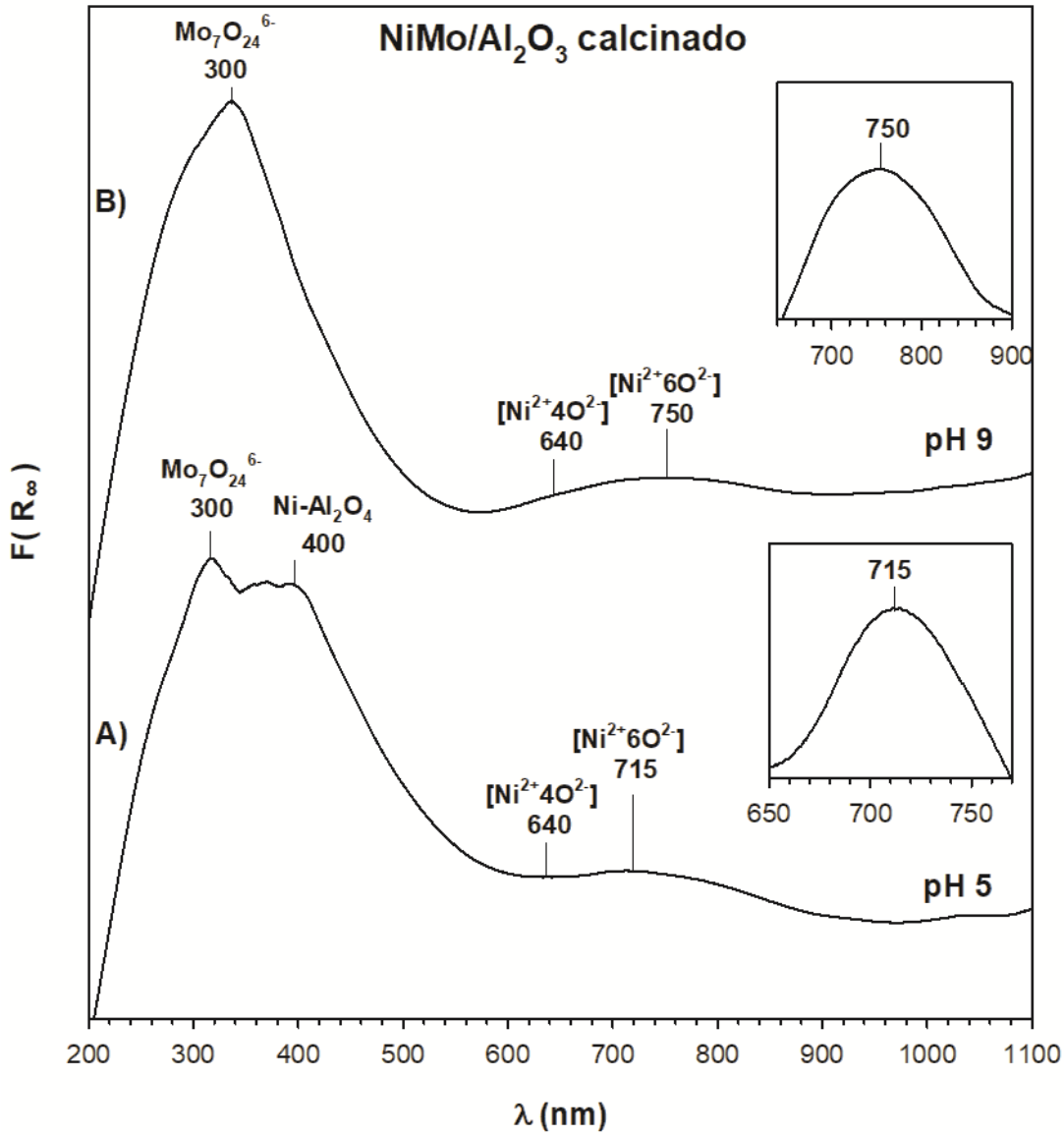


Figura 4.9. Espectros de UV-Vis de reflectancia difusa de los catalizadores NiMo/Al_2O_3 calcinados (400 °C) A) pH 5 y B) pH 9.

4.3.3. Análisis de los catalizadores NiMo/Al_2O_3-ZnO sintetizados

Con el propósito de evaluar el impacto de la incorporación del Zn sobre las especies de Ni y Mo depositadas en la superficie del soporte de Al_2O_3, se realizó el análisis por espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa en los catalizadores NiMo soportados en

Al_2O_3–ZnO secos a pH ajustados de 5 y 9, sintetizados por la técnica de sol-gel, como se muestra en la Figura 4.10. El catalizador NiMo/Al_2O_3–ZnO impregnado a pH de 5 seco presenta una banda en 300 nm asociada con especies Mo^{6+} (O_h) [5, 13, 22]. Dos bandas en 630 y 750 nm relacionadas a especies de Ni^{2+} (T_d) y Ni^{2+} (O_h) respectivamente, que interaccionan con Mo^{6+} [5, 16], debido a la intensidad de las bandas, estas se traslapan formando una señal muy gruesa [28].

El catalizador NiMo/Al_2O_3–ZnO impregnado a pH de 9 seco presenta bandas similares en 300 nm asociada con especies Mo^{6+} (O_h) [5, 13, 22]. Dos bandas en 620 y 750 nm relacionadas a especies de Ni^{2+} (T_d) y Ni^{2+} (O_h) respectivamente, que interaccionan con Mo^{6+} [5, 16], debido a la intensidad de las bandas se traslapan formando una señal muy gruesa. En ambos catalizadores se aprecia una banda en 410 nm relacionada con la interacción del níquel y el soporte, formando probablemente una fase espinela $NiAl_2O_4$ [25-28].

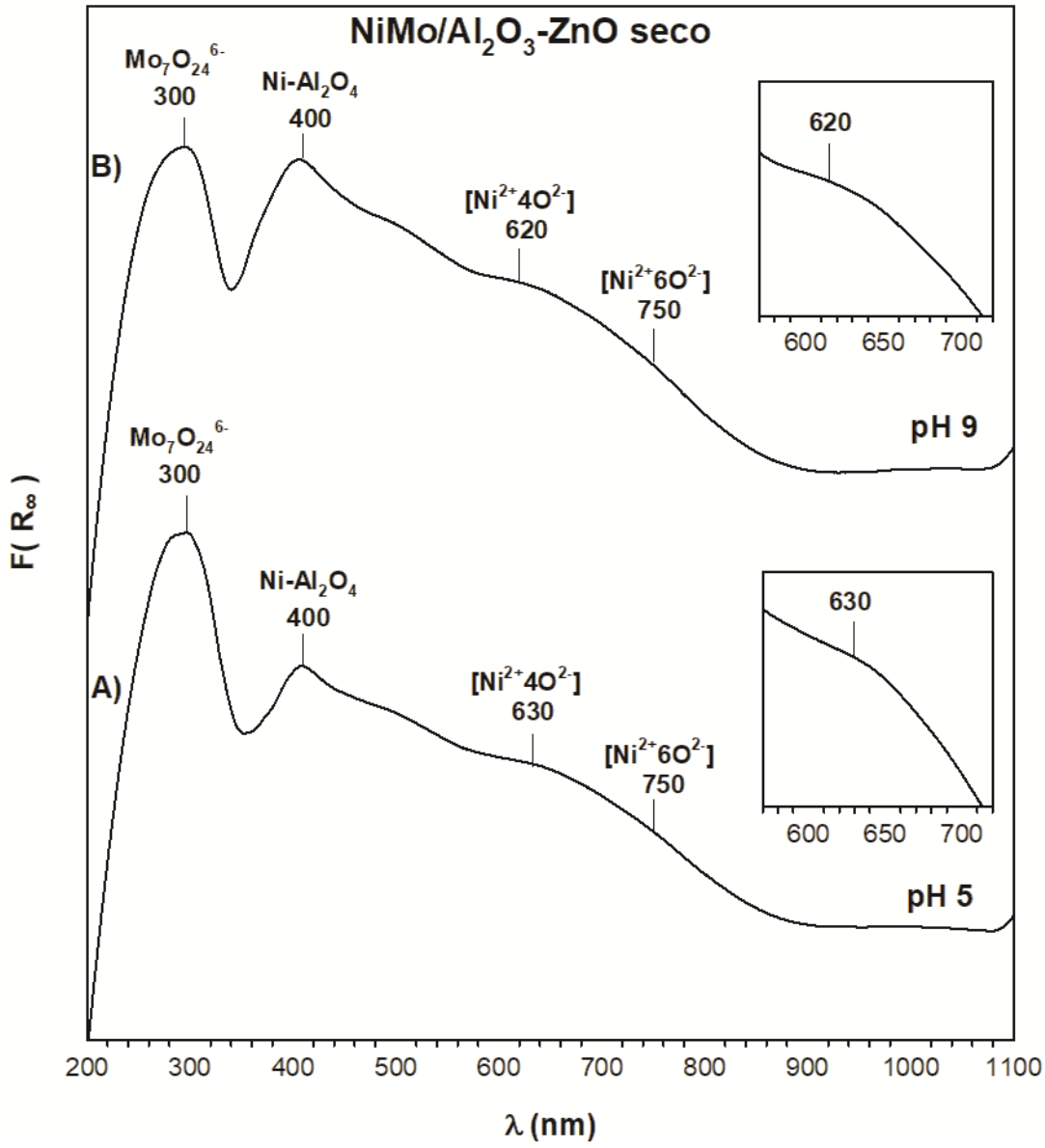


Figura 4.10. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los catalizadores NiMo/Al_2O_3–ZnO secos (120 °C) A) pH 5 y B) 9.

Por otra parte, para determinar la naturaleza de las especies de Ni y Mo presentes sobre la superficie del soporte de Al_2O_3-ZnO posterior al proceso de calcinación (400 °C se realizó el análisis mediante espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa en los catalizadores NiMo/Al_2O_3-ZnO calcinados e impregnados a un pH de 5 y pH de 9, Figura 4.11. Después

del proceso de calcinación, el catalizador NiMo-ZnO impregnado a un pH de 5 presenta bandas en la región de 300-350 nm asociada con especies Mo^{6+} (O_h) interaccionando con el soporte [5, 13, 22], de igual forma, la banda mostrada a 400 nm sugiere una interacción entre las especies de níquel y el soporte [25-28]. Especies de Ni^{2+} (T_d) como [Ni^{2+} $4O^{2-}$] a 650 nm, además se observa una banda en 770 nm que se asocia con especies de Ni^{2+} (O_h) como [Ni^{2+} $6O^{2-}$] [5, 16].

El catalizador NiMo/Al_2O_3-ZnO impregnado a pH de 9 presenta bandas similares que el catalizador calcinado de NiMo/Al_2O_3-ZnO impregnado a pH de 5. Hay presencia de especies de Mo^{6+} (O_h) a 330 nm [5, 13, 22], especies de Ni^{2+} (T_d) como [Ni^{2+} $4O^{2-}$] relacionadas a la banda de 650 nm y especies de Ni^{2+} (O_h) como [Ni^{2+} $6O^{2-}$] a 750 nm [5, 16], debido a la dificultad para identificar las de especies de níquel debido a su proximidad de bandas, las bandas resultantes se traslapan formando una señal muy gruesa en esta región (400-800 nm) [25-28].

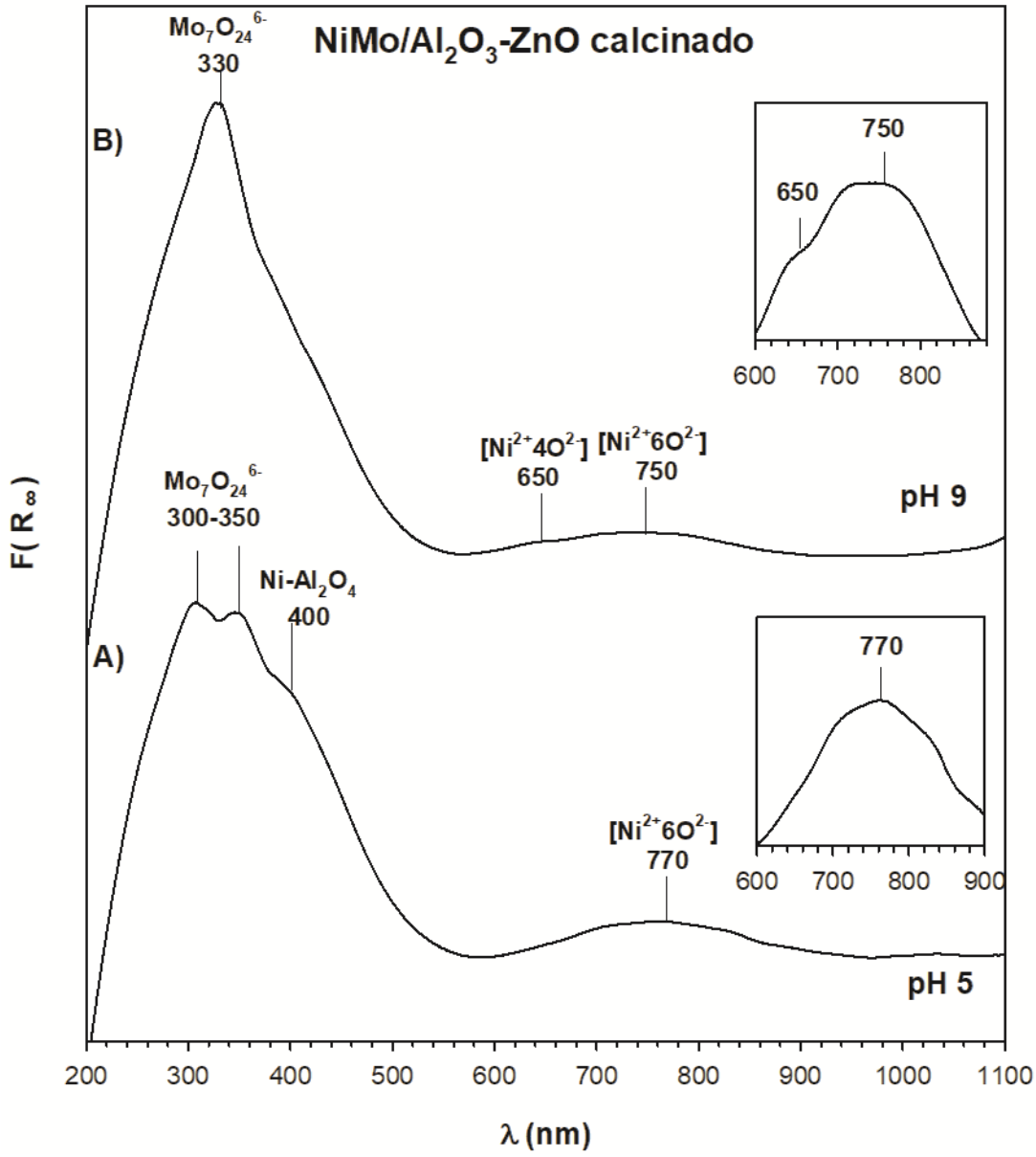


Figura 4.11. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los catalizadores NiMo/Al_2O_3–ZnO secos (120 °C) A) pH 5 y B) 9.

Con base los resultados obtenidos de la espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa, se determina que molibdeno adopta un simetría local octaédrica sobre el soporte. Se presenta una mezcla de especies de Ni^{2+} (T_d) y especies de Ni^{2+} (O_h) en los catalizadores sin importar su pH de impregnación. Después de calcinados los catalizadores sintetizados por

el método sol-gel se observan mayoritariamente especies de Ni^{2+} (O_h) como [Ni^{2+} $6O^{2-}$], interaccionando con Mo^{6+}. Se puede observar que la interacción de Ni-soporte se ve reducida con un pH de impregnación de 9 después de su calcinación. Por otra parte, los catalizadores impregnados a pH de 5 tras la calcinación, la interacción entre el Ni y el soporte persiste como resultado de la presencia de la espinela de níquel ($NiAl_2O_4$), lo cual pude provocar una reducción en la actividad catalítica del catalizador.

4.3.4. Especies Ni y Mo en los catalizadores sintetizados

La Tabla 4.3 se presenta un resumen de las especies de Ni y Mo en estado óxido presentes en los catalizadores obtenidos mediante el método sol-gel.

Tabla 4.3. Especies Ni y Mo presentes en los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Seco	calcinado
NiMo/Al_2O_3 a pH 5	$Mo_7O_{24}^{6-}$ > $NiAl_2O_4$ > Ni^{2+} (T_d) > Ni^{2+} (O_h)	$Mo_7O_{24}^{6-}$ > $NiAl_2O_4$ > Ni^{2+} (O_h) > Ni^{2+} (T_d)
NiMo/Al_2O_3 a pH 9	$Mo_7O_{24}^{6-}$ > $NiAl_2O_4$ > Ni^{2+} (T_d) > Ni^{2+} (O_h)	$Mo_7O_{24}^{6-}$ > Ni^{2+} (O_h) > Ni^{2+} (T_d)
NiMo/Al_2O_3-ZnO a pH 5	$Mo_7O_{24}^{6-}$ > $NiAl_2O_4$ > Ni^{2+} (T_d) > Ni^{2+} (O_h)	$Mo_7O_{24}^{6-}$ > $NiAl_2O_4$ > Ni^{2+} (O_h) > Ni^{2+} (T_d)
NiMo/Al_2O_3-ZnO a pH 9	$Mo_7O_{24}^{6-}$ > $NiAl_2O_4$ > Ni^{2+} (T_d) > Ni^{2+} (O_h)	$Mo_7O_{24}^{6-}$ > Ni^{2+} (O_h) > Ni^{2+} (T_d)

4.4. Análisis de los catalizadores en estado sulfuro

4.4.1. Análisis por espectroscopia infrarroja de adsorción de piridina

El tipo de sitios ácidos en los catalizadores es estado sulfuro fueron determinados mediante la reacción de adsorción de piridina con espectroscopia infrarroja. Con piridina gaseosa hay una cantidad significativa de piridina unida por enlaces de hidrógeno en la superficie, esto puede detectarse mediante una fuerte absorción a 1450-1445 cm^{-1} junto a una banda más débil a 1595 cm^{-1} que indica piridina unida mediante enlaces de hidrógeno a grupos -OH superficiales [29, 30].

4.4.1.1. Reacción de piridina con catalizadores NiMo/Al_2O_3 industrial

Con la finalidad de evaluar y comparar la adsorción de piridina de los diferentes catalizadores en estado sulfuro en función de la temperatura, se analizó el espectro FTIR de la adsorción de piridina de un catalizador referencia de NiMo/Al, Figura 4.12. El

catalizador industrial de NiMo/Al presenta las bandas relacionadas a sitos ácidos de Lewis en 1615 [31] y 1444 cm^{-1} [30, 32]. Dos bandas en 1598 y 1577 cm^{-1} se relacionan a los enlaces de H, formados entre el nitrógeno de la piridina y los grupos hidroxilo (-OH) presentes en la superficie del catalizador. Una banda con baja intensidad en 1490 cm^{-1} atribuida al traslape de sitios ácidos de Brönsted y Lewis [33]. Por último, una banda con baja intensidad en 1540 cm^{-1} relacionada con sitios ácidos de Brönsted [34].

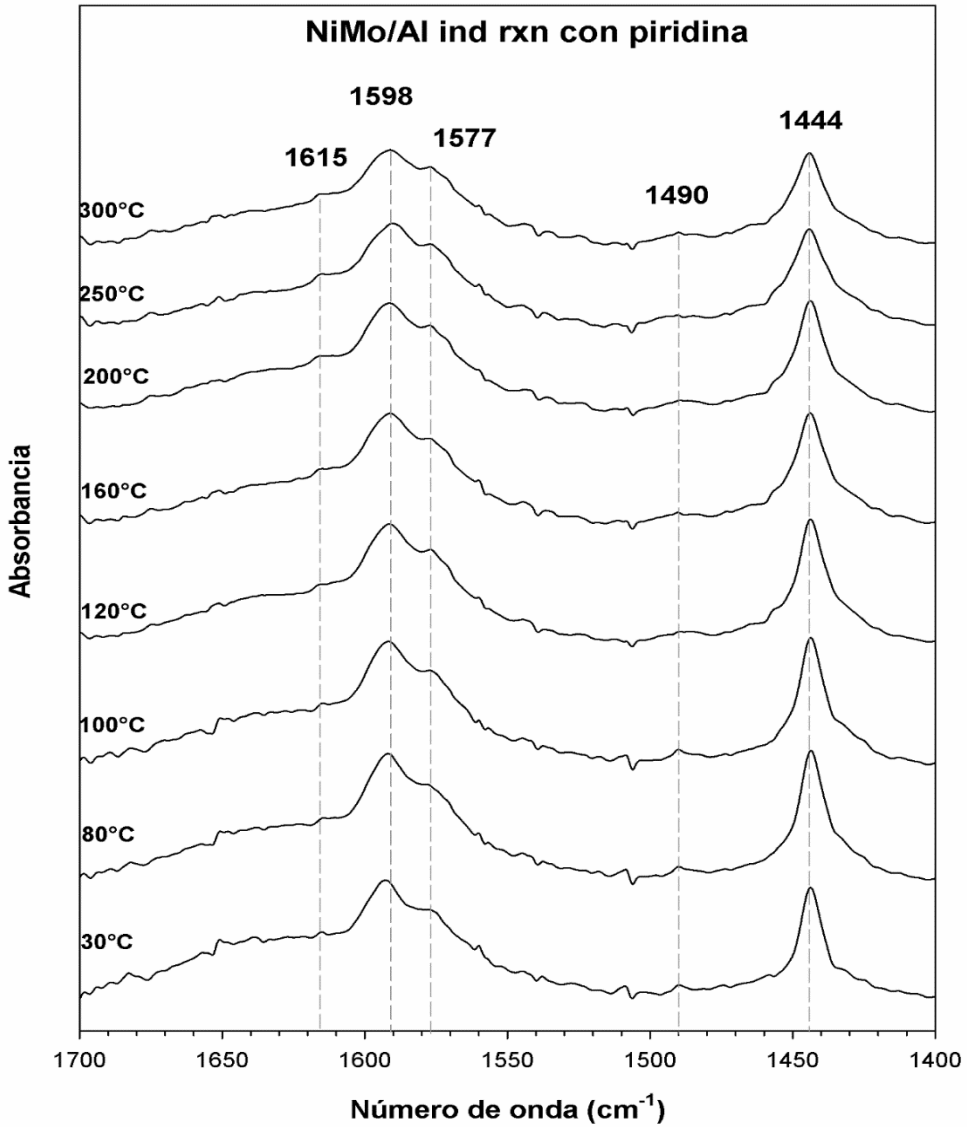


Figura 4.12. Espectros FTIR de piridina adsorbida a temperaturas de 30, 80, 100, 120, 160, 200, 250 y 300°C en el catalizador industrial de $NiMo/Al_2O_3$ en estado sulfuro.

4.4.1.2. Reacción de piridina con catalizadores NiMo/Al_2O_3

El espectro FTIR de la adsorción de piridina en el catalizador NiMo/Al preparado a pH 5 en función de la temperatura se muestra en la Figura 4.13. Las regiones de 1615 cm^{-1} [31] y 1444 cm^{-1} son relacionadas a sitos ácidos de Lewis [32], mientras las bandas en 1598 y 1577 cm^{-1} se atribuyen a los enlaces de H formados. La banda en 1490 cm^{-1} es atribuida al traslape de sitios ácidos de Bronsted y Lewis [33], cuya concentración se reduce con el incremento de la temperatura. Dado que no se observa alguna banda en 1540 cm^{-1}, podemos asumir que los sitios ácidos de Lewis dominan en la superficie del catalizador y que la banda en 1490 cm^{-1} se debe completamente a la adsorción sobre los sitios ácidos de Lewis. Dichos sitios son centros capaces de aceptar electrones, coordinando con el grupo carbonílico de los productos con el sitio ácido, promoviendo así la activación del catalizador durante la reacción química [35].

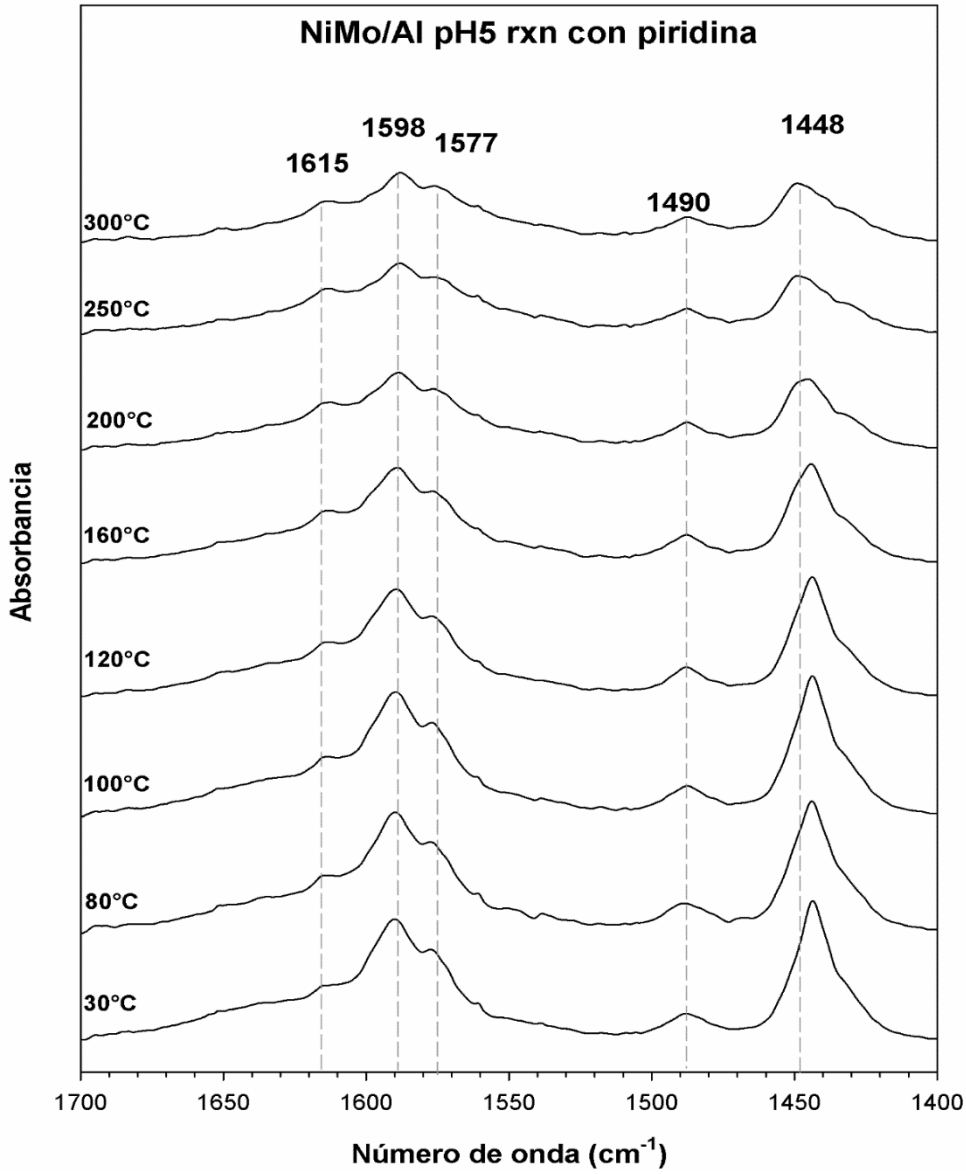


Figura 4.13. Espectros FTIR de piridina adsorbida a temperaturas de 30, 80, 100, 120, 160, 200, 250 y 300°C en el catalizador de $NiMo/Al_2O_3$ a pH de 5 en estado sulfuro.

El espectro FTIR de la adsorción de piridina en el catalizador NiMo/Al preparado a pH de 5 en función de la temperatura se muestra en la Figura 4.14. Las bandas presentadas en 1615 [31] y 1444 cm^{-1} son relacionadas a sitos ácidos de Lewis [32], mientras las bandas en 1590 y 1577 cm^{-1} se atribuyen a los enlaces de H formados. La banda en 1487 cm^{-1} es

atribuida al traslape de sitios ácidos de Bronsted y Lewis [33], cuya concentración se reduce con el incremento de la temperatura. Dado que no se observa alguna banda en 1540 cm^{-1} podemos asumir que los sitios ácidos de Lewis dominan en la superficie del catalizador y que la banda en 1490 cm^{-1} se debe completamente a la adsorción en los sitios ácidos de Lewis [35].

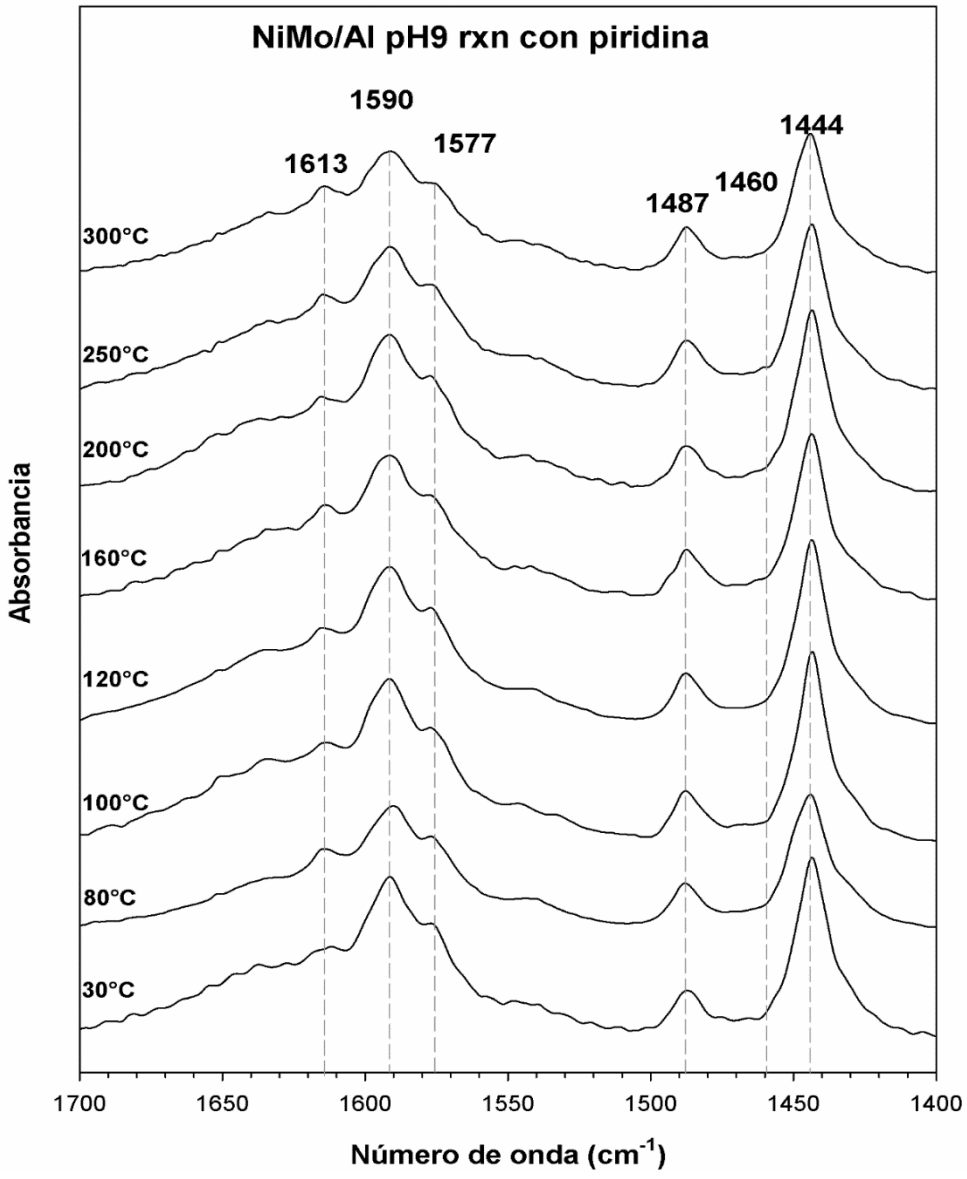


Figura 4.14. Espectros FTIR de piridina adsorbida a temperaturas de 30, 80, 100, 120, 160, 200, 250 y 300°C en el catalizador de $NiMo/Al_2O_3$ a pH de 9 en estado sulfuro.

A partir de los espectros obtenidos se calculó la concentración de los sitios ácidos de Lewis en los catalizadores NiMo soportados sobre Al_2O_3 ajustados a pH 5 y pH 9 en estado sulfuro a diferentes temperaturas de desorción de piridina, Figura 4.15.

El contenido de sitios ácidos de Lewis en los catalizadores de NiMo/Al cuya concentración se reduce con el incremento de la temperatura., Tabla 4.4. Los catalizadores NiMo/Al sintetizados presentan una concentración de sitios ácidos de Lewis similares ($C_L\mu mol/g$= 313.56 a pH=5 y 316.22 a pH 9) a 300°C en comparación del catalizador NiMo/Al industrial ($C_L\mu mol/g$= 276.36). Los resultados obtenidos sugieren una mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis en el catalizador NiMo/Al a pH 9 a temperaturas altas (300 °C), lo que sugiere mayor estabilidad térmica de los sitios activos, con esto se explica porque presenta mejor actividad catalítica (77.9%) con respecto el industrial (63.9%).

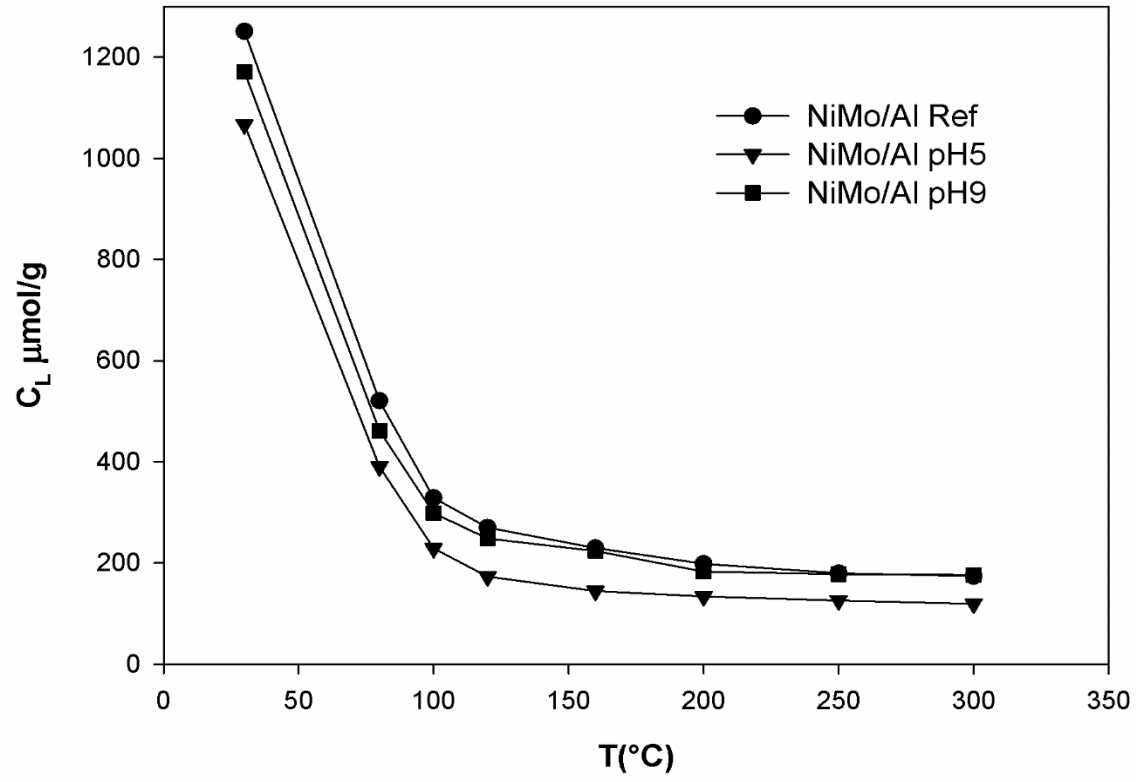


Figura 4.15. Influencia de la temperatura en la concentración de sitios ácidos de Lewis para catalizadores en estado sulfuro NiMo/Al a pH 5 y pH 9 e industrial.

Tabla 4.4. Influencia de la temperatura en la concentración de sitios ácidos de Lewis ($C_L \mu mol/g$) para catalizadores en estado sulfuro NiMo/Al.

NiMo/Al	C(Sitios L) µmol/g		
Temperatura (°C)	**Industrial**	**pH 5**	**pH 9**
30	1250.93	1066.91	1171.21
80	520.83	390.62	461.71
100	328.84	229.19	298.95
120	270.38	173.39	248.46
160	229.86	144.82	223.88
200	198.63	134.19	183.35
250	180.03	126.22	178.04
300	174.05	119.58	176.71

4.4.1.3. Reacción de piridina con catalizadores NiMo/Al_2O_3-ZnO

El espectro FTIR de la adsorción de piridina en el catalizador NiMo/AlZn a pH de 5 en función de la temperatura se muestra en la Figura 4.16. Las bandas presentadas en 1615 [31] y 1444 cm^{-1} son relacionadas a sitos ácidos de Lewis [32], mientras las bandas en 1598 y 1577 cm^{-1} se atribuyen a los enlaces de H formados. La banda en 1490 cm^{-1} es atribuida al traslape de sitios ácidos de Bronsted y Lewis [33], cuya concentración se reduce con el incremento de la temperatura. Dado que no se observa alguna banda en 1540 cm^{-1} correspondiente a los sitios ácidos de Bronsted podemos asumir que los sitios ácidos de Lewis dominan en la superficie del catalizador y que la banda en 1490 cm^{-1} se debe completamente a la adsorción en los sitios ácidos de Lewis [35].

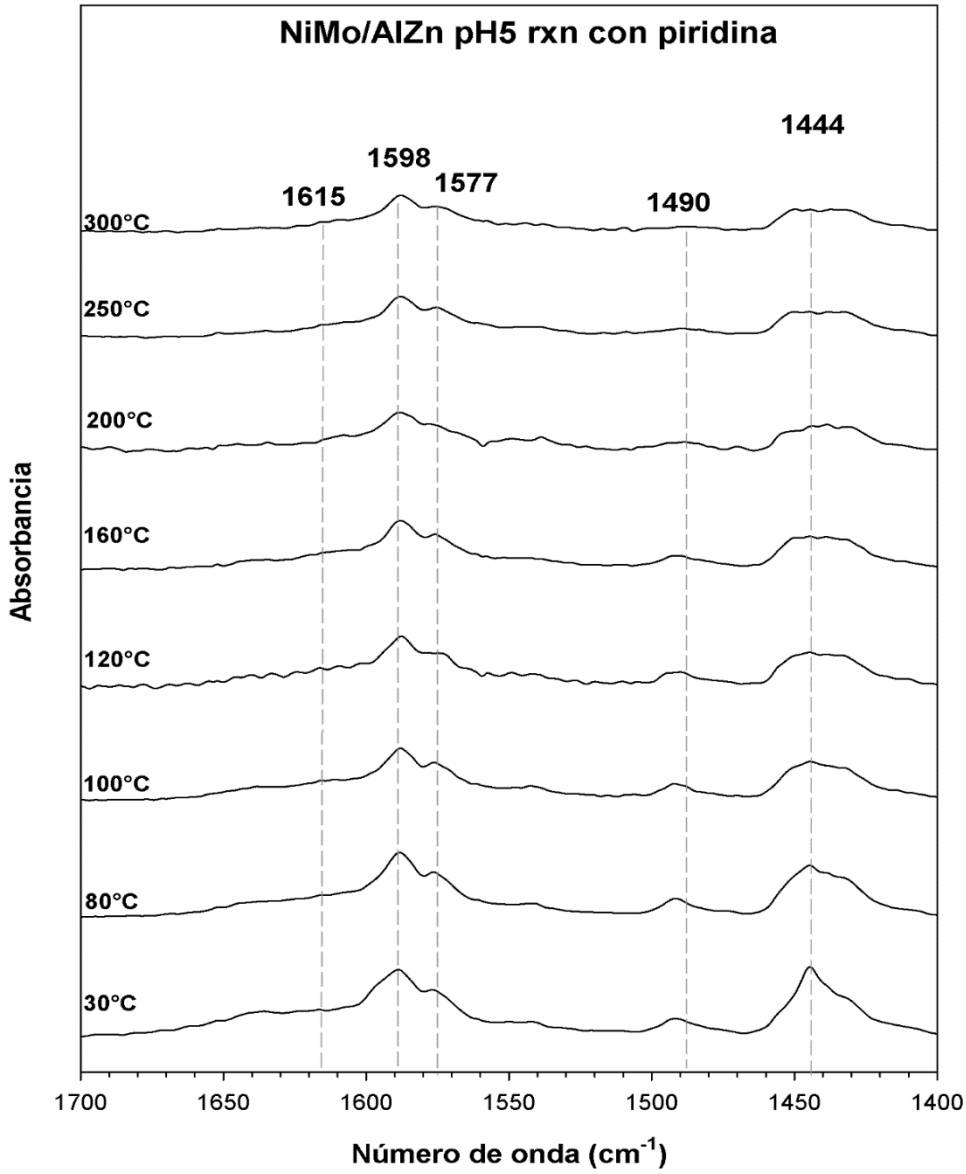


Figura 4.16. Espectros FTIR de piridina adsorbida a temperaturas de 30, 80, 100, 120, 160, 200, 250 y 300°C en el catalizador de NiMo/Al_2O_3-ZnO a pH de 5 en estado sulfuro.

El espectro FTIR de la adsorción de piridina en el catalizador NiMo/AlZn a pH de 9 en función de la temperatura se muestra en la Figura 4.17. Las bandas presentadas en 1615 [31] y 1448 cm^{-1} corresponden a sitos ácidos de Lewis [32], mientras las bandas en 1598 y 1577 cm^{-1} se relacionan a los enlaces de H formados. La banda en 1490 cm^{-1} es atribuida

al traslape de sitios ácidos de Bronsted y Lewis [33], cuya concentración disminuye con el aumento de la temperatura. Debido a que no se muestra la banda en 1540 cm^{-1} correspondiente a los sitios ácidos de Bronsted podemos asumir que los sitios ácidos de Lewis dominan en la superficie del catalizador y que la banda en 1490 cm^{-1} se debe completamente a la adsorción en los sitios ácidos de Lewis [35].

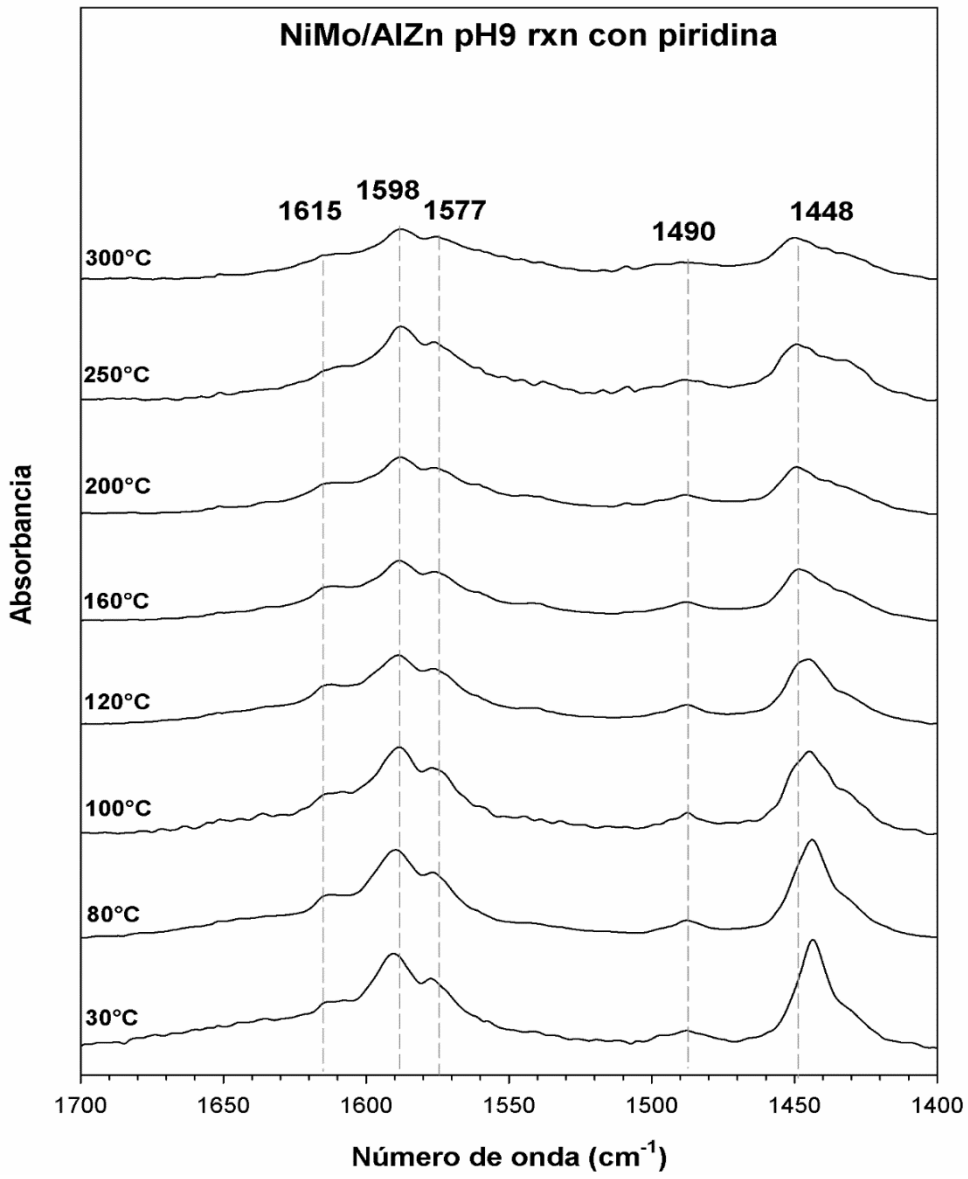


Figura 4.17. Espectros FTIR de piridina adsorbida a temperaturas de 30, 80, 100, 120, 160, 200, 250 y 300°C en el catalizador de NiMo/Al_2O_3-ZnO a pH de 9 en estado sulfuro.

A partir de los espectros obtenidos se calcularon las concentraciones de los sitios ácidos de Lewis de los catalizadores NiMo soportados sobre Al_2O_3-ZnO a pH 5 y pH 9 en estado sulfuro a diferentes temperaturas de desorción de piridina, Figura 4.18.

El contenido de sitios ácidos de Lewis en los catalizadores de NiMo/AlZn disminuye conforme la temperatura aumenta, Tabla 4.5. El catalizador NiMo/AlZn impregnado a pH de 5 presenta una mayor concentración sitios ácidos de Lewis ($C_L\mu mol/g$=303.60) a 300°C en comparación del catalizador NiMo/AlZn impregnado a pH de 9 ($C_L\mu mol/g$=175.38) y el catalizador industrial NiMo/Al ($C_L\mu mol/g$=276.36), lo que sugiere una mayor fuerza de adsorción en el catalizador NiMo/Al impregnado a pH 5. Con el aumento de temperatura el catalizador NiMo/AlZn pH9 presenta mayor pérdida de concentración de sitios ácidos de Lewis, sugiriendo una menor estabilidad térmica.

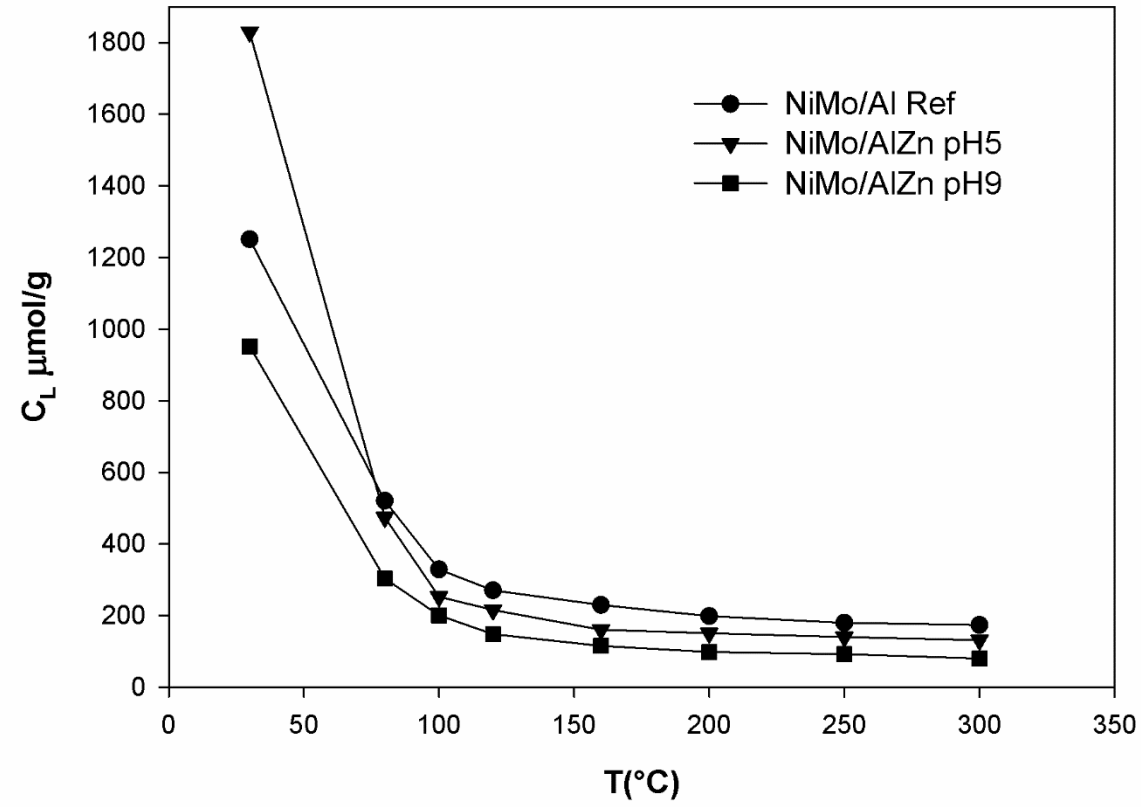


Figura 4.18. Influencia de la temperatura en la concentración de sitios ácidos de Lewis para catalizadores en estado sulfuro NiMo/AlZn a pH 5 y pH 9 e industrial.

Tabla 4.5. Influencia de la temperatura en la concentración de sitios ácidos de Lewis ($C_L \mu mol/g$) para catalizadores en estado sulfuro NiMo/AlZn.

NiMo/AlZn	C(Sitios L) µmol/g		
Temperatura (°C)	**Industrial**	**pH 5**	**pH 9**
30	1250.93	1829.56	951.98
80	520.83	474.33	303.60
100	328.84	253.11	200.63
120	270.38	215.91	148.14
160	229.86	160.77	115.59
200	198.63	150.80	98.32
250	180.03	140.17	92.34
300	174.05	131.54	80.38

4.5. Conclusiones

El análisis de potencial zeta reveló que la adición de ZnO al soporte Al_2O_3 le confiere propiedades más alcalinas, el pH neto superficial incrementa de 7.8 a 9.9. Además, la adición del 5% de ZnO le proporciona propiedades texturales superiores (S_g= 412 m2 g^{-1}, V_p= 1.5 cm^3 g^{-1} y D_p= 15 nm) al soporte sintetizado por sol-gel, esto favorece a la dispersión de fases activas en el soporte.

Por medio de espectroscopia UV-Vis y Raman se determinó que la solución de impregnación $(NH_4)_6Mo_7O_{24}{\cdot}4H_2O$ + $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ a pH de 5 contiene una mezcla de especies de $Mo_7O_{24}^{6-}/Ni^{2+}$ (O_h) y MoO_4^{2-}/Ni^{2+} (T_d), mientras que a pH de 9 presentan especies de MoO_4^{2-}/Ni^{2+} (T_d).

La espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa y Raman permitió identificar estructuras tipo espinela $NiAl_2O_4$ en los catalizadores secos a 120°C, formadas por la interacción Ni-soporte. El pH de impregnación, especialmente a pH de 9 reduce estas interacciones tras la calcinación. Esto favorece la interacción Ni y Mo, lo que mejora la actividad catalítica debido a la disposición de más centros activos sobre la superficie del soporte.

Se identificaron especies Mo^{6+} con simetría octaédrica en los catalizadores $NiMo/Al_2O_3$-ZnO, se detectó también una combinación de especies de Ni^{2+} con simetría tetraédrica y octaédrica. La adición de Zn favorece la dispersión de las especies activas sin alterar su naturaleza.

La adsorción de piridina en catalizadores en estado sulfuro NiMo soportados en Al_2O_3 y Al_2O_3-ZnO mostró que la cantidad de sitios ácidos de Lewis al aumentar la temperatura. Los catalizadores $NiMo/Al_2O_3$ presentan mayor concentración de sitios ácidos de Lewis ($C_L\mu mol/g$= 313.56 a pH=5 y 316.22 a pH 9), mientras que los catalizadores $NiMo/Al_2O_3$-ZnO presentan menor cantidad de sitios ácidos de Lewis ($C_L\mu mol/g$= 303.60 a pH 5 y 175.38 a pH 9), a 300 °C. La adición de ZnO altera la estructura del soporte generando sitios de Lewis más estables, pero un tratamiento alcalino puede generar precipitación de $Zn(OH)_2$ que luego de calcinar forma ZnO con menor interacción con el soporte de Al_2O_3, reduciendo así los sitios ácidos de Lewis.

4.6. Referencias

[1]. F. Omar, H. Aziz, S. Stoll. *J. Colloid Sci. Biotechnol.*, 3 (2014). 1-10.

[2]. J. Mogica. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. 2013.

[3]. M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing. *IUPAC Technical Report*. IUPAC & De Gruyter. 2015.

[4]. M. Briones-Llaguno. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de Madrid. 2018.

[5]. I. Vázquez-Garrido, A. López-Benítez, G. Berhault, A. Guevara-Lara. *Catalysis Today*, 365 (2021). 327-340.

[6]. T. El-Nabarawy, A. Attia, M. Alaya. *Materials Letters*, 24 (1995). 319-325.

[7]. D. César, R. Robertson, N. Resende. *Catalysis Today*, 133–135 (2008). 136-141.

[8]. C. López-Lozano. Tesis de licenciatura. 2018.

[9]. G. Hernández-Cedeño, R. Silva-Rodrigo, A. Guevara-Lara, J. Melo-Banda, A. Reyes de la Torre, F.C. Morteo-Flores, A. Castillo-Mares. *Catalysis Today* (2015).

[10]. M. Farag, S. El-Dafrawy, S. Hassan. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* (2023).

[11]. C. Li, X. Fan, L. Yu, L. Cui, M. Yin, Y. Li, N. Nan, N. Liu. *Optical Materials*, 103 (2020).

[12]. M. Mittal, M. Sharma, O. Pandey. *Solar Energy*, 110 (2014). 386-397.

[13]. M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure. *Journal of Catalysis*, 119 (1989). 400-414.

[14]. A. Duan, G. Wan, Z. Zhao, C. Xu, Y. Zheng, Y. Zhang, T. Dou, X. Bao, K. Chung. *Catalysis Today*, 119 (2007). 13-18.

[15]. Y. Vatutina, K. Nadeina, M. Kazakov, S. Cherepanova, D. Khabibulin, E. Gerasimov, I. Prosvirin, P. Dik, S. Noskov. *Catalysis Today* (2020).

[16]. A. Guevara-Lara, A. Cruz-Pérez, Z. Contreras-Valdez, J. Mogica-Betancourt, A. Alvarez-Hernández, M. Vrinat. *Catalysis Today*, 149 (2010). 288-294.

[17]. López-Benítez, G. Berhault, A. Guevara-Lara. *Journal of Catalysis*, 344 (2016). 59-76.

[18]. Si-Chung, A. Leugers, S. Bare. *J. Phys. Chem.*, 96 (1992). 10358-10365.

[19]. Cheng, L. Schrader. *Journal of Catalysis*, 60 (1979). 276-294.

[20]. H. Jezlorowski, H. Knözinger. *J. Phys. Chem.*, 83 (1978). 1166-1173.

[21]. S. Bare. *Langmuir*, 14 (1998). 1500-1504.

[22]. Y. Vatutina, K. Nadeina, O. Klimov, M. Kazakov, I. Danilova, S. Cherepanova, D. Khabibulin, E. Gerasimov, I. Prosvirin, P. Dik, A. Noskov. *Catalysis Today*, 375 (2021). 377-392.

[23]. Y. Duan, Y. Wu, Q. Zhang, R. Ding, Y. Chen, J. Liu, M. Yang. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 398 (2015). 72-78.

[24]. K.A. Nadeina, M.O. Kazakov, A.A. Kovalskaya, I.G. Danilova, S.V. Cherepanova, V.V. Danilevich, E.Yu. Gerasimov, I.P. Prosvirin, D.O. Kondrashev, A.V. Kleimenov, O.V. Klimov, A.S. Noskov. *Catalysis Today* (2019).

[25]. I. Vázquez-Garrido, A. López-Benítez, G. Berhault, A. Guevara-Lara. *Fuel*, 236 (2019). 55-64.

[26]. A. López-Benítez, G. Berhault, R. Silva-Rodrigo, J. Rodríguez-Ávila, M. Vrinat, A. Guevara-Lara. *Catalysis Letters*, 149 (2019). 2656-2670.

[27]. Olivas, T. Zepeda. *Catalysis Today*, 143 (2009). 120-125.

[28]. P. Liang, C. Chen, S. Zhao, F. Ge, D. Liu, B. Liu, Q. Fan, B. Han, X. Xiong. *Journal of Spectroscopy*, 2013. 1-5.

[29]. N. Cardona-Martínez, A. Dumesic. *Journal of Catalysis*, 125 (1990). 427-444.

[30]. W. Suarez, W. Dumesic, C. Hill. *Journal of Catalysis*, 94 (1985). 408-421.

[31]. Emeis. *Journal of Catalysis*, 141 (1993). 347-354.

[32]. K. Yu, W. Kong, Z. Zhao, A. Duan, L. Kong, X. Wang. *Petroleum Science*, 21 (2024). 654-666.

[33]. S. Badoga, R. Sharma, A. Dalai, J. Adjaye. *Appl. Catal. A: Gen.*, 489 (2015). 86-97.

[34]. M. Cervantes-Gaxiola, M. Arroyo-Albiter, R. Maya-Yescas, J. Rico-Cerda, A. Guevara-Lara, J. Espino-Valencia. *Fuel*, 100 (2012). 57-65.

[35]. Z. Rahmawati, J. Anderson, A. McCue. *Applied Catalysis A: General*, 666 (2023). 119437.

Capítulo 5. Hidroconversión de aceite vegetal

5.1. Actividad catalítica

Con la finalidad de evaluar el efecto del zinc, la influencia del pH de las soluciones de impregnación y la temperatura en la producción de biocombustible, los diferentes catalizadores NiMo soportados en Al_2O_3 y Al_2O_3-ZnO fueron evaluados en la hidroconversión catalítica del aceite de soya. Los resultados obtenidos fueron comparados con la evaluación catalítica de un catalizador de NiMo/Al_2O_3 de referencia.

Para corroborar los resultados de la hidroconversión del aceite soya se realizó un análisis por espectroscopia infrarroja, identificando las bandas características a los modos de vibración en triglicéridos y ácidos grasos libres. En la Figura 5.1 se observa el espectro IR del aceite de soya empleado en el proceso de hidroconversión catalítica y del ácido linoleico para identificar las bandas características del estiramiento de ácidos grasos libres. El espectro IR del aceite de soya muestra bandas características al modo vibracional del estiramiento de C=O de los ésteres de ácidos grasos ($\nu_{-C=O}$) en 1750 cm^{-1}, la banda en 1160 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del C-O-C del éster (ν_{O-C-O}) y 3009 cm^{-1} asociada a la vibración de tensión de C-H de alquenos ($\nu_{=C=H}$) [1,2]. Se observan bandas entre 2925 y 2849 cm^{-1} correspondientes a los modos vibracionales de C-H de las cadenas de carbono (ν_{-C-H}) [1,2]. También se muestran bandas características del movimiento tijera de los grupos CH_3 y CH_2 (δ_{-CH2}) [1,2]. Por otro lado, se analizó el ácido linoleico determinando bandas características al modo vibracional de tensión de C=O del grupo carbonil de ácidos grasos libres a 1710 cm^{-1} [1,2].

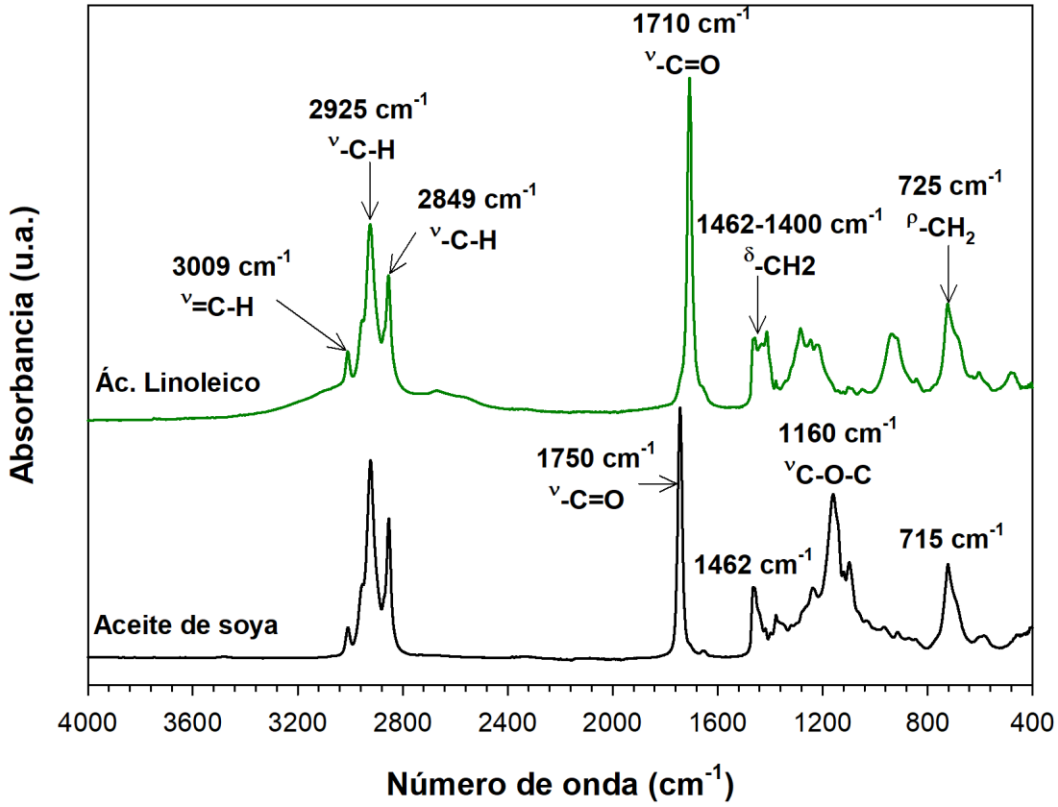


Figura 5.1. Espectros FTIR de aceite de soya y ácido linoleico.

5.1.1. Hidroconversión de aceite de soya

En la Tabla 5.1 se muestra la actividad catalítica del catalizador de referencia $NiMo/Al_2O_3$ en función de la temperatura a una P=40 bar. Se muestra que con el aumento de temperatura aumenta el porcentaje de conversión de triglicéridos, además, a bajas temperaturas (360 °C) se observa presencia de un sólido insoluble. Este sólido es asociado a la formación de ceras debido a la hidrogenación parcial del aceite de soya. Por otra parte, la constante de velocidad de hidrogenólisis (k_1) aumenta proporcionalmente con la temperatura al igual que la constante de velocidad de desoxigenación (k_2). Se observa que el catalizador mantiene una velocidad de desoxigenación más estable, lo que sugiere que el catalizador está alcanzando el equilibrio termodinámico.

Tabla 5.1. Conversión y constantes de velocidad de hidrogenólisis (x_1 y x_2) y desoxigenación (k_1 y k_2) del catalizador en referencia de $NiMo/Al_2O_3$ a diferentes temperaturas.

Catalizador	T (°C)	Conversión (%)	k_1 ($x10^{-5}$ L s^{-1} g^{-1})	Conversión (%)	k_2 ($x10^{-4}$ L s^{-1} g^{-1})
	360	8.2 ± 0.7	5.7 ± <0.0001	55.0 ± 11	6.3 ± 0.0002
	370	10.4 ± 1	7.3 ± <0.0001	56.3 ± 3	4.8 ± <0.0001
$NiMo/Al_2O_3$ de	380	12.6 ± 0.7	9.0 ± <0.0001	56.3 ± 17	1.3 ± 0.0003
referencia	390	29.7 ± 1	23.5 ± <0.0001	57.0 ± 2	16.8 ± 0.0002
	400	46.8 ± 7	42.6 ± 0.0001	62.6 ± 15	29.2 ± 0.0015
	410	63.8 ± 1	67.9 ± <0.0001	63.9 ± 4	38.3 ± <0.0006

En la Tabla 5.2 se muestra la actividad catalítica de los catalizadores de $NiMo/Al_2O_3$ a pH de 5 y pH de 9 en función de la temperatura a una P=40 bar. Se muestra que con el aumento de temperatura aumenta el porcentaje de conversión de triglicéridos y a baja temperatura (360 °C) se observa presencia de un sólido insoluble. Este sólido es asociado a la formación de ceras debido a la hidrogenación parcial del aceite de soya. Por otra parte, la constante de velocidad de hidrogenólisis (k_1) y la constante de velocidad de desoxigenación (k_2) aumenta proporcionalmente con la temperatura. El catalizador $NiMo/Al_2O_3$ a pH de 5 muestra mayor concentración de ácidos grasos convertidos, pero con menor velocidad de desoxigenación, lo que puede indicar que no promueve la eliminación de oxígeno en el biocombustible de manera eficiente. El catalizador $NiMo/Al_2O_3$ a pH de 9 presenta una mayor conversión a 370 °C (84.2%) y 380 °C (79.7%) pero con un proceso menos eficiente debido a la formación de ceras insolubles, siendo más eficiente en el proceso de desoxigenación a 410 °C, lo que sugiere una mayor actividad catalítica.

Tabla 5.2. Conversiones (x_1 y x_2) y constantes de velocidad (k_1 y k_2) de los catalizadores de $NiMo/Al_2O_3$ a pH 5 y 8 a diferentes temperaturas.

Catalizador	T (°C)	Conversión (%)	k_1 ($x10^{-5}$ L s^{-1} g^{-1})	Conversión (%)	k_2 ($x10^{-4}$ L s^{-1} g^{-1})
	360	32.5 ± 8	26.6 ± 0.0001	82.1 ± 7	7.0 ± 0.0007
	370	33.0 ± 4	26.8 ± <0.0001	83.2 ± 4	7.6 ± 0.0002
$NiMo/Al_2O_3$	380	34.7 ± 1	28.4 ± <0.0001	81.3 ± 2	8.2 ± 0.0001
a pH5	390	35.3 ± 2	29.0 ± <0.0001	72.2 ± 1	7.8 ± 0.0001
	400	51.5 ± 1	48.2 ± <0.0001	72.4 ± 0.3	10.9 ± <0.0001
	410	66.0 ± 1	72.0 ± <0.0001	73.1 ± 1	14.0 ± 0.0001
	360	22.1 ± 9	17.1 ± 0.0001	76.5 ± 10	30.0 ± 0.002
	370	37.7 ± 2	31.6 ± <0.0001	84.2 ± 0.6	34.1 ± 0.0002
$NiMo/Al_2O_3$	380	39.8 ± 2	33.8 ± <0.0001	79.7 ± 0.4	31.1 ± 0.0002
a pH9	390	41.8 ± 3	36.1 ± <0.0001	69.0 ± 4	32.7 ± 0.0005
	400	44.8 ± 12	41.1 ± 0.0001	72.7 ± 17	37.3 ± 0.0014
	410	68.4 ± 3	77.2 ± 0.0001	73.6 ± 1	48.4 ± 0.0004

En la Tabla 5.3 se muestra la actividad catalítica de los catalizadores de $NiMo/Al_2O_3$-ZnO a pH de 5 y pH de 9 en función de la temperatura a una P=40 bar. Se muestra que el porcentaje de conversión de triglicéridos y la constante de velocidad de hidrogenólisis (k_1) aumentan proporcionalmente con la temperatura. La constante de velocidad de desoxigenación (k_2) se muestra variante con el aumento de temperatura, esta alcanza su mayor valor a 410 °C viéndose favorecida la desoxigenación en el catalizador $NiMo/Al_2O_3$ a pH de 9.

Tabla 5.3. Conversiones (x_1 y x_2) y constantes de velocidad (k_1 y k_2) de los catalizadores de NiMo/Al_2O_3-ZnO a pH 5 y 8 a diferentes temperaturas.

Catalizador	T (°C)	Conversión (%)	k_1 (x10^{-5} L s^{-1} g^{-1})	Conversión (%)	k_2 (x10^{-4} L s^{-1} g^{-1})
	360	5.7 ± 1	3.9 ± <0.0001	46.5 ± 1	5.1 ± 0.0004
	370	16.2 ± 3	11.8 ± <0.0001	54.8 ± 3	19.0 ± 0.0013
NiMo/Al_2O_3-ZnO	380	23.1 ± 4	17.7 ± <0.0001	55.1 ± 5	29.4 ± 0.0017
a pH5	390	31.4± 14	26.3 ± 0.0001	63.2 ± 4	48.5 ± 0.0041
	400	39.3 ± 4	33.4 ± <0.0001	65.2 ± 7	56.3 ± 0.0013
	410	66.8 ± 0.4	72.6 ± <0.0001	70.6 ± 1	76.5 ± 0.0003
	360	27.2 ± 1.5	21.2 ± <0.0001	88.0 ± 3	15.9 ± 0.0002
	370	35.4 ± 1	29.2 ± <0.0001	87.9 ± 0.3	19.6 ± <0.0001
NiMo/Al_2O_3-ZnO	380	43.7 ± 1.5	38.3 ± <0.0001	86.1 ± 1	21.6 ± 0.0002
a pH9	390	43.7 ± 1	38.3 ± <0.0001	76.6 ± 1	17.4 ± <0.0001
	400	50.3 ± 1	46.7 ± <0.0001	75.8 ± 2	18.9 ± 0.0001
	410	70.4 ± 3	81.3 ± 0.0001	79.3 ± 2	29.8 ± 0.0003

En la Figura 5.3 se muestra la conversión de triglicéridos en función de la temperatura de los catalizadores sintetizados y del catalizador de referencia a una presión de 40 bar. El catalizador NiMo/Al_2O_3-ZnO a pH de 9 presenta la mayor conversión de triglicéridos (70.4%).

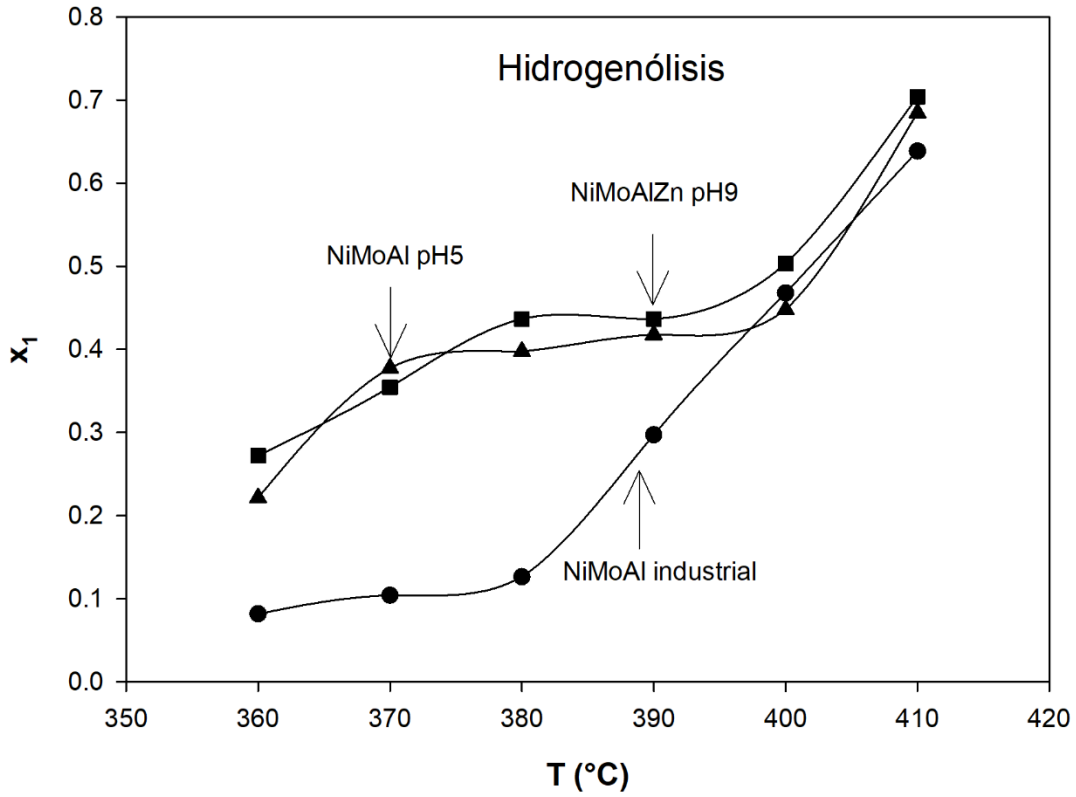


Figura 5.3. Efecto de la temperatura en la hidroconversión de triglicéridos de aceite de soya.

Por otro lado, la constante de velocidad de desoxigenación (Figura 5.4) es mayor en los catalizadores sintetizados con respecto al catalizador de referencia. El catalizador de NiMo/Al_2O_3-ZnO a pH de 9 presenta la mayor conversión de ácidos grasos libres (79.3%).

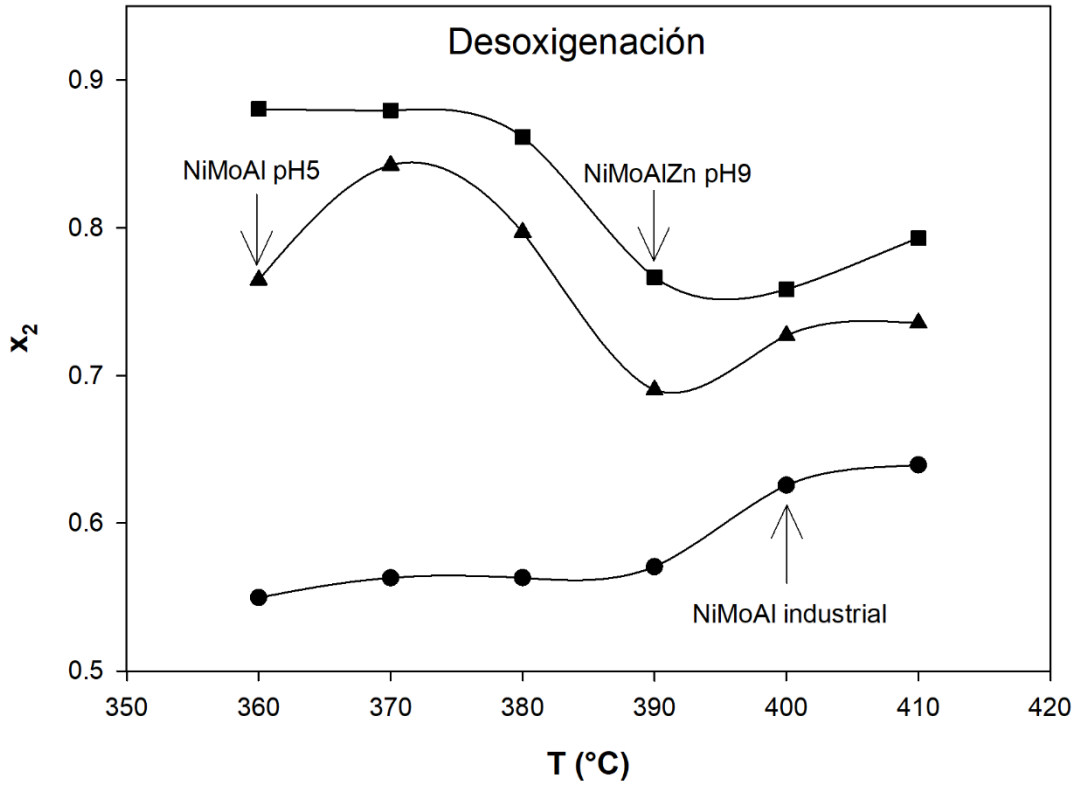


Figura 5.4. Efecto de la temperatura en la conversión de ácidos grasos libres.

La Tabla 5.4 reporta un resumen de los resultados de cada catalizador en la conversión de triglicéridos (x_1) y conversión de ácidos grasos libres (x_2), así como también la constante de velocidad de hidrogenólisis (k_1) y la constante de velocidad de desoxigenación de ácidos grasos libre (k_2) en la hidroconversión del aceite de soya. La adición de ZnO mejora la dispersión de las especies NiMo sobre el soporte Al_2O_3 mejorando la actividad catalítica.

Tabla 5.4. Resumen de la evaluación catalítica de los catalizadores; Conversiones (x_1 y x_2) y constantes de velocidad (k_1 y k_2).

Catalizador	pH	Conversión (%)	k_1 (x10^{-5} L s^{-1} g^{-1})	Conversión (%)	k_2 (x10^{-4} L s^{-1} g^{-1})
$NiMo/Al_2O_3$	5	66.0 ± 1	72.0 ± <0.0001	73.1 ± 1	14.0 ± 0.0001
$NiMo/Al_2O_3$	9	68.4 ± 3	77.2 ± 0.0001	73.6 ± 1	48.4 ± 0.0004
$NiMo/Al_2O_3$-ZnO	5	66.8 ± 0.4	79.9 ± <0.0001	70.6 ± 1	76.5 ± 0.0003
$NiMo/Al_2O_3$-ZnO	9	70.4 ± 3	81.3 ± 0.0001	79.3 ± 2	29.8 ± 0.0003
$NiMo/Al_2O_3$ de referencia	–	63.8 ± 1	67.9 ± <0.0001	63.9 ± 4	38.3 ± <0.0006

La conversión de triglicéridos (x_1) del aceite de soya disminuye en el siguiente orden; $NiMo/Al_2O_3$-ZnO a pH9 > $NiMo/Al_2O_3$ a pH9 > $NiMo/Al_2O_3$-ZnO a pH5 > $NiMo/Al_2O_3$ a pH5 > catalizador $NiMo/Al_2O_3$ de referencia. El catalizador $NiMo/Al_2O_3$-ZnO a pH9 presenta una mayor conversión de triglicéridos de aceite de soya con respecto al catalizador de referencia.

La baja actividad catalítica puede ser relacionada con la formación de una fase espinela de tipo $NiAl_2O_3$ resultando en una baja promoción de la fase NiMoS [3].

En cuanto a los ácidos grasos libres (x_2) todos los catalizadores sintetizados presentaron mayor conversión con respecto al catalizador de referencia. En las constantes de velocidad, para la hidrogenólisis de triglicéridos (k_1) la adición del ZnO muestra una mejor actividad. Por otro lado, todos los catalizadores incrementan su constante de velocidad de desoxigenación (k_2). Por lo tanto, el catalizador de $NiMo/Al_2O_3$-ZnO a pH de 9 mostró mayor actividad catalítica Los resultados de la hidroconversión catalítica de aceite de soya se muestran en la Figura 5.5 para la reacción de hidrogenólisis (k_1) y en la Figura 5.6 para la reacción de desoxigenación (k_2).

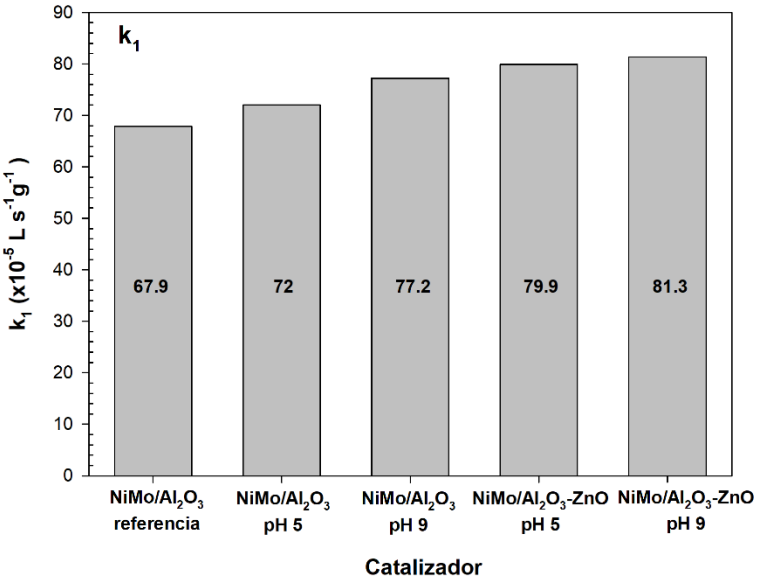


Figura 5.5. Constantes de velocidad de hidrogenólisis de triglicéridos en la hidroconversión de aceite de soya (k_1).

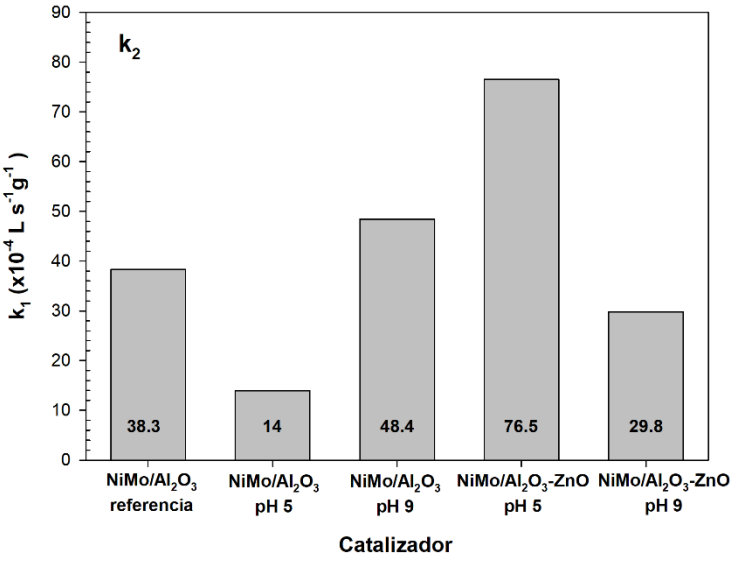


Figura 5.6. Constantes de velocidad de desoxigenación de ácidos grasos libres en la hidroconversión de aceite de soya (k_2).

5.1.1.1. Selectividad

Con base en los resultados de la selectividad (Tabla 5.5) se observa que la formación de hidrocarburos >C16 se ve favorecida con los catalizadores de NiMo/Al, destacando la selectividad los catalizadores NiMo/Al sobre los catalizadores NiMo/AlZn. Por otro lado, la adición de Zn al soporte muestra un aumento en la selectividad por productos de cadena C12-C15.

Tabla 5.5. Selectividad (%S) de los catalizadores en la formación de biodiésel (T =410°C y P=40 bar).

Catalizador	pH	Selectividad (%)		
		<C12	C12-C15	>C16
NiMo/Al	5	34	23	43
NiMo/Al	9	38	16	43
NiMo/AlZn	5	38	33	18
NiMo/AlZn	9	32	44	24
NiMo/Al	Referencia	21	26	53

Este análisis sugiere que tanto el pH de impregnación como la adición del Zn al soporte, influye en la selectividad durante la desoxigenación del ácido oleico.

5.1.2. Desoxigenación de ácido oleico

Con base en los resultados de la evaluación catalítica de los catalizadores NiMo soportados sobre Al_2O_3 y Al_2O_3-ZnO en el hidroprocesamiento de aceite de soya, se optó por realizar un análisis de la actividad catalítica con ácido oleico como molécula modelo. El ácido oleico presenta una estructura más simple y definida en comparación con el aceite de soya que tiene una mezcla de ácidos grasos en las moléculas de triglicéridos, lo cual facilita la interpretación de los mecanismos de reacción en el hidroprocesamiento de aceites vegetales.

En la Tabla 5.6 se muestra la actividad catalítica del catalizador de referencia NiMo/Al_2O_3 en función de la temperatura a una P=40 bar con ácido oleico. Con el aumento de

temperatura aumenta el porcentaje de conversión de ácidos oleico a hidrocarburos, alcanzando un 21.9% a 410 °C. También, la constante de velocidad de desoxigenación (k_1) aumenta proporcionalmente con la temperatura, alcanzando 16.5 x10^{-5} L s^{-1} g^{-1}. La energía de activación (EA) calculada es de 38.05 kcal/mol.

Conversión (x_1), velocidad de desoxigenación (k_1) y energía de activación (EA) del ácido oleico con los catalizadores de $NiMo/Al_2O_3$ a pH 5 y 8 a diferentes temperaturas.

Tabla 5.6. Conversión (x_1), velocidad de desoxigenación (k_1) y energía de activación (EA) del ácido oleico con el catalizador $NiMo/Al_2O_3$ de referencia a diferente temperatura.

Catalizador	T (°C)	Conversión (X_1, %)	k_1 (x10^{-5} L s^{-1} g^{-1})	EA (kcal mol^{-1} k^{-1})
$NiMo/Al_2O_3$ de referencia	360	2.8 ± 4	1.91 ± <0.0001	38.05
	370	5.9 ± 2	4.03 ± <0.0001	
	380	7.6 ± 4	5.26 ± <0.0001	
	390	15.9 ± 5	11.6 ± <0.0001	
	400	19.8 ± 9	14.7 ± <0.0001	
	410	21.9 ± 7	16.5 ± <0.0001	

En la Tabla 5.7 se muestra la actividad catalítica de los catalizadores de $NiMo/Al_2O_3$ a pH de 5 y pH de 9 en función de la temperatura a una P=40 bar evaluada con la conversión de ácido oleico.

Con el aumento de temperatura aumenta el porcentaje de conversión de ácidos oleico a hidrocarburos, donde el catalizador $NiMo/Al_2O_3$ a pH de 5 presenta una mayor conversión de ácido oleico (26%) con respecto el catalizador $NiMo/Al_2O_3$ a pH de 9 (17.2%). La constante de velocidad de desoxigenación (k_1) aumenta proporcionalmente con la temperatura, 20.1x10^{-5} L s^{-1} g^{-1} para $NiMo/Al_2O_3$ a pH de 5 y 12.6 x10^{-5} L s^{-1} g^{-1} $NiMo/Al_2O_3$ a pH de 9. La velocidad de reacción de desoxigenación del catalizador impregnado a pH de 5 se puede explicar debido a su baja energía de activación (EA =17.56), por lo tanto, necesita de una menor energía para activar la reacción de desoxigenación de ácido oleico a hidrocarburos.

Tabla 5.7. Conversión (x_1), velocidad de desoxigenación (k_1) y energía de activación (EA) del ácido oleico con los catalizadores de $NiMo/Al_2O_3$ a pH 5 y 9 a diferentes temperaturas.

Catalizador	T (°C)	Conversión (X_1, %)	k_1 ($x10^{-5}$ L s^{-1} g^{-1})	EA (kcal mol^{-1} k^{-1})
$NiMo/Al_2O_3$ a pH5	360	8.7 ± 12	6.04 ± <0.0001	17.56
	370	14.3 ± 13	1.03 ± 0.0001	
	380	15.4 ± 12	11.1 ± <0.0001	
	390	18.4 ± 7	13.6 ± <0.0001	
	400	19.0 ± 9	14.0 ± <0.0001	
	410	26.0 ± 3	20.1 ± <0.0001	
$NiMo/Al_2O_3$ a pH9	360	1.2 ± 3	0.79 ± <0.0001	49.73
	370	1.8 ± 1	1.24 ± <0.0001	
	380	11.4 ± 5	8.08 ± <0.0001	
	390	11.8 ± 4	8.40 ± <0.0001	
	400	13.8 ± 6	9.89 ± <0.0001	
	410	17.2 ± 1	12.6 ± <0.0001	

En la Tabla 5.8 se muestra la actividad catalítica de los catalizadores de $NiMo/Al_2O_3$-ZnO a pH de 5 y pH de 9 en función de la temperatura a una P=40 bar. Se muestra que con el aumento de temperatura aumenta el porcentaje de conversión de ácido oleico, donde el catalizador $NiMo/Al_2O_3$-ZnO a pH de 9 presenta una mayor conversión de (47.4%) con respecto el catalizador $NiMo/Al_2O_3$-ZnO a pH de 5 (12.2%). La constante de velocidad de desoxigenación (k_1) aumenta exponencialmente con la temperatura, $8.68x10^{-5}$ L s^{-1} g^{-1} para $NiMo/Al_2O_3$ a pH de 5 y $42.8x10^{-5}$ L s^{-1} g^{-1} $NiMo/Al_2O_3$ a pH de 9. La velocidad de reacción de desoxigenación del catalizador impregnado a pH de 9 se puede explicar debido a su baja energía de activación (EA =12.54), por lo tanto, necesita de una menor energía para activar la reacción de desoxigenación de ácido oleico a hidrocarburos.

Tabla 5.8. Conversión (x_1), velocidad de desoxigenación (k_1) y energía de activación (EA) del ácido oleico con los catalizadores de NiMo/Al_2O_3-ZnO a pH 5 y 9 a diferentes temperaturas.

Catalizador	T (°C)	Conversión (X_1, %)	k_1 (x10^{-5} L s^{-1} g^{-1})	EA (kcal mol^{-1} k^{-1})
NiMo/Al_2O_3-ZnO a pH5	360	0.4 ± 1	0.26 ± <0.0001	59.65
	370	1.4 ± 1	0.93 ± <0.0001	
	380	3.2 ± 2	2.17 ± <0.0001	
	390	5.4 ± 8	3.68 ± <0.0001	
	400	10.0 ± 1	7.06 ± <0.0001	
	410	12.2 ± 1	8.68 ± <0.0001	
NiMo/Al_2O_3-ZnO a pH9	360	24.4 ± 7	18.7 ± <0.0001	12.54
	370	28.5 ± 5	22.3 ± <0.0001	
	380	30.2 ± 1	24.0 ± <0.0001	
	390	31.6 ± 4	25.3 ± <0.0001	
	400	36.8 ± 7	30.5 ± <0.0001	
	410	47.4 ± 8	42.8 ± 0.0001	

La Tabla 5.9 reporta un resumen de los resultados de cada catalizador en la conversión de ácido oleico (x_1), la constante de velocidad de desoxigenación (k_1) y la energía de activación (EA) en el proceso de desoxigenación del ácido oleico.

La conversión de ácido oleico (x_1) muestra una tendencia a disminuir en el siguiente orden; NiMo/Al_2O_3-ZnO a pH9> NiMo/Al_2O_3 a pH5 > catalizador NiMo/Al_2O_3 de referencia > NiMo/Al_2O_3 a pH9 > NiMo/Al_2O_3-ZnO a pH5. El catalizador NiMo/Al_2O_3-ZnO a pH9 presentó la mayor conversión de ácido oleico (x_1=47.4%) al igual que una constante de velocidad mayor (k_1=42.8x10^{-5} L s^{-1} g^{-1}) y la menor energía de activación (EA=12.54 kcal/mol) con respecto al catalizador los otros catalizadores sintetizados.

Tabla 5.9. Resumen de la evaluación catalítica de los catalizadores; Conversión (x_1), constantes de desoxigenación (k_1) y energía de activación (EA) T=410 °C.

Catalizador	pH	Conversión (X_1, %)	k_1 ($x10^{-5}$ L s^{-1} g^{-1})	EA (kcal mol^{-1} k^{-1})
$NiMo/Al_2O_3$	5	26.0 ± 3	26.0 ± 3	17.56
$NiMo/Al_2O_3$	9	20.1 ± <0.0001	20.1 ± <0.0001	49.73
$NiMo/Al_2O_3$-ZnO	5	12.2 ± 1	8.68 ± <0.0001	59.65
$NiMo/Al_2O_3$-ZnO	9	47.4 ± 8	42.8 ± 0.0001	12.54
$NiMo/Al_2O_3$ de referencia	–	21.9 ± 7	16.5 ± <0.0001	38.05

El hidroprocesamiento del ácido oleico a hidrocarburos se ve influenciado por la composición del catalizador y las condiciones de síntesis del soporte, especialmente el efecto del pH y la adición del ZnO. La adición de ZnO en el catalizador soportado e impregnado a pH 5 muestra la actividad catalítica más baja junto una EA alta (EA=59.65 kcal/mol), lo que sugiere que la adición de Zn en condiciones acidas puede generar estructuras desfavorables para la actividad catalítica, esto junto a la presencia de fases tipo espinelas $NiAl_2O_4$ sugeridas con base los resultados ERD UV-VIS.

5.1.2.1. Selectividad

Con base en los resultados de la selectividad (Tabla 5.10) se observa que la formación de hidrocarburos >C16 se ve favorecida con los catalizadores de NiMo/Al, destacando la selectividad del 96.7% del catalizador NiMo/Al pH de 9, el cual tiene mayor selectividad a hidrocarburos de cadenas largas (>C16) en comparación del catalizador de referencia (88.41%). Por otro lado, la adición de Zn al soporte muestra un aumento en la selectividad por productos de cadena C12-C15. Sin embargo, se mantiene la mayor selectividad hacia los hidrocarburos con cadenas >C16 en comparación de los catalizadores soportados sobre alúmina.

Tabla 5.10. Selectividad (%S) de los catalizadores sintetizados en la formación de biodiésel (T =410°C y P=40 bar).

Catalizador	pH	Selectividad (%)		
		<C12	C12-C15	>C16
NiMo/Al	5	15.2	32.4	52.4
NiMo/Al	9	0.4	3.0	96.7
NiMo/AlZn	5	32	20	48
NiMo/AlZn	9	21.6	35.8	42.6
NiMo/Al	Referencia	4.78	6.82	88.41

5.2. Conclusiones

La adición de ZnO favorece la actividad de los catalizadores en la hidroconversión de aceite de soya. El catalizador NiMo/Al_2O_3-ZnO con un pH de impregnación de 9, presentó la mayor conversón de triglicéridos (70.4%) y ácidos grasos libres (79.3%), además de una elevada constante de velocidad de hidrogenólisis (81.3 x10^{-5} L s^{-1} g^{-1}). Esto demuestra que la actividad catalítica se ve afectada por el pH de impregnación y la presencia de Zn.

Todos los catalizadores sintetizados presentaron mayor actividad con respecto el catalizador industrial, destacando a los catalizadores NiMo con soporte Al_2O_3-ZnO que muestran mayor velocidad de desoxigenación (k_1), en especial, el catalizador impregnado a pH de 5 (k_1=76.5 x10^{-4} L s^{-1} g^{-1}).

En cuanto a la selectividad, todos los catalizadores muestran principalmente productos de cadenas largas (>C16), ideales para biodiésel. El catalizador NiMo/Al_2O_3 impregnado a pH de 9 mostró la mayor selectividad (S=96.7%). Por otro lado, la adición del ZnO favoreció la formación de productos de cadena C12-C15.

En la desoxigenación del ácido oleico el catalizador NiMo/Al_2O_3-ZnO impregnado a pH 9 mostró la mayor conversión (47.4%) y la menor energía de activación (12.54 kcal/mol), confirmando su eficiencia en la transformación de ácidos grasos a hidrocarburos de cadena larga.

Con base en estos resultados se comprueba que la interacción Ni-soporte reduce la actividad catalítica. Las estructuras de tipo espinela Ni-Al_2O_4 se encuentran en mayor concentración en los catalizadores impregnados a pH de 5 sin la presencia de ZnO, lo cual se relaciona con la baja actividad que presentaron estos catalizadores, ya que la formación de la espinela impide la generación de la fase activa NiMoS. Sin embargo, en los catalizadores impregnados a pH 9, se favorece la interacción Ni-Mo, importante para la formación de la fase activa NiMoS.

Capítulo 6. Conclusiones

Conclusiones

Los catalizadores NiMo soportados sobre Al_2O_3 y Al_2O_3-ZnO fueron evaluados en la hidroconversión de aceite de soya. Los soportes fueron sintetizados por el método sol-gel, estos mostraron buenas propiedades texturales. La adición del ZnO incrementó el área superficial y promovió la interacción Ni-Mo, mejorando la dispersión de las fases activas. Además, el pH de impregnación afecta la formación de fases metálicas y con ello la estabilidad térmica de los sitios activos.

El análisis fisicoquímico y el perfil de ácidos grasos en el aceite de soya mostró alta concentración de ácido oleico y linoleico, además de un bajo porcentaje de humedad y elevado índice de acidez. Estas características vuelven al aceite de soya una opción viable para la hidroconversión de aceite vegetal, bajo condiciones catalíticas controladas.

La evaluación del aceite vegetal permite explicar el mecanismo de reacción, el rendimiento obtenido y la selectividad de los productos en el hidroprocesamiento de aceite de soya. La alta concentración de ácido oleico en el aceite de soya y oliva tiende a favorecer la formación de hidrocarburos lineales de cadena C16-C18, característica importante para la síntesis de biodiésel. Por otra parte, el aceite de soya requiere condiciones de reacción más controladas para evitar la formación de productos no deseados, debido a su alta acidez y concentración alta de ácidos grasos insaturados.

La actividad catalítica no depende únicamente de la cantidad de sitios ácidos de Lewis, sino también de la estabilidad térmica de estos sitios, el pH de impregnación, la interacción del metal-soporte y la dispersión de las fases Ni y Mo.

La adición del ZnO favoreció la actividad catalítica de los catalizadores NiMo, incrementando la hidrogenólisis de triglicéridos a ácidos grasos libres y la desoxigenación de ácidos grasos a hidrocarburos de cadena largas (>C16), ideal para la producción de biocombustibles. La implementación de catalizadores más activos en el hidroprocesamiento de aceite vegetal permite reducir costos de operación y aumenta el rendimiento del proceso. Además, reduce la dependencia de combustibles fósiles.