



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

**DESOXIGENACIÓN CATALÍTICA DE ACEITE DE COCINA USADO PARA LA
OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES**

Tesis que presenta

ANEL IVON CASTILLO ESCOBEDO

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México, Marzo 2017

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco primeramente a Dios porque me ayudó a cumplir esta meta, por bendecirme, por guiarme y por la fortaleza que me dio para continuar con mis estudios ya que sin Él esto no hubiera sido posible.

A mi esposo por su apoyo constante, paciencia, comprensión que me brindo en el transcurso de este proyecto.

A mis padres por estar conmigo cuando más los necesité, por el apoyo brindado, que sin duda alguna en el trayecto de mi vida me han demostrado su amor, corrigiendo mis faltas y celebrando mis triunfos.

A mi Director de tesis, al Dr. Juan Carlos Chavarría Hernández por sus conocimientos y sus orientaciones que han sido fundamentales para mi formación académica.

A mis asesores, al Dr. Luis Felipe Barahona Pérez, y a la Dra. Rocío Meza Gordillo.

A mis revisores, a la Dra. Beatriz Escobar Morales y al Dr. Gliserio Romeli Barbosa Pool.

A la Unidad de Energía Renovable (UER) del CICY, por el acceso a sus instalaciones y uso de los laboratorios y equipos.

A los técnicos, a la Q.I. Tanit Toledano Thompson por el apoyo técnico para la obtención de micrografías SEM y EDX. Al Ing. Jorge Arturo Domínguez por su apoyo técnico y la asistencia otorgada en el uso de equipo de laboratorio. Al M.C. José Martín Baas López por su apoyo técnico en los análisis de FTIR y análisis elemental CHNS/O. Al Ing. Gustavo Martínez Tapia por su apoyo técnico.

Al Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa y a la Dra. Cinthia Mena Durán por su apoyo y sus conocimientos compartidos.

A la Dra. Patricia Quintana por el acceso al LANNBIO. Al M.C. Daniel Aguilar Treviño por su apoyo técnico en la obtención de los difractogramas e identificación de las fases.

Al CONACYT, por otorgarme la beca para la realización de mis estudios de maestría, en el proyecto de ciencia básica No. 166640, al CICY y a la Unidad de Energía Renovable por las instalaciones, equipos y materiales prestados durante el proyecto.

Al proyecto 253986 de la Convocatoria: Apoyos complementarios para la adquisición de equipo científico 2015 CONACYT- Fondo Institucional Ciencia Aplicada.

A la Consolidación del Laboratorio de Energía Renovable del Sureste (LENERSE), número de proyecto 254667.

A todos mis amigos y compañeros del Laboratorio de Síntesis de la UER, por su apoyo brindado durante el proyecto.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS.....	IV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
RESUMEN.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES.....	2
1.1. Biocombustibles	2
1.2. Diésel verde.	3
1.3. Hidrotratamiento.....	4
1.4. Desoxigenación catalítica (DO).....	8
1.5. Aceite de cocina usado (ACU).....	11
1.6. Catalizadores empleados.....	15
HIPÓTESIS.....	18
OBJETIVO GENERAL.....	19
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA.....	20
2.1. Recolección de ACU	20
2.2. Purificación del ACU	20

2.2.1. Filtración	21
2.2.2. Tratamiento con carbón activado.....	21
2.2.3. Eliminación de humedad.....	22
2.3. Caracterización del ACU	23
2.3.1. Índice de saponificación	23
2.3.1.1. Estimación del peso molecular promedio del ACU.....	24
2.3.2. Índice de acidez	25
2.3.3. Análisis elemental CHNS/O	26
2.3.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	27
2.3.5. Cromatografía de capa fina (CCF) del ACU	27
2.3.6. Transesterificación del ACU.....	27
2.3.7. Cromatografía de capa fina (CCF) de FAEES	28
2.3.8. Cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM).....	28
2.4. Síntesis de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 y catalizadores Pd/SBA-15 y Pd/Al-SBA-15.....	29
2.4.1. Técnicas de caracterización de los materiales mesoporosos.....	31
2.4.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido con Dispersión de energía de rayos X (SEM-EDX)	31
2.4.1.2. Difracción de rayos X (DRX).....	31
2.4.1.3. Difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXS)	31
2.4.1.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	32
2.4.1.5. Fisisorción de N ₂	32
2.4.1.6. Titulación potenciométrica con <i>n</i> -butilamina.....	32
2.5. Reacción de desoxigenación	33
2.6. Caracterización de los productos de reacción	34
2.6.1. Cromatografía de capa fina (CCF).....	35
2.6.2. Destilación de los productos de reacción.....	35
2.6.3. Análisis de los productos de reacción por CG-EM y FTIR.....	36
2.7. Cálculos de conversión del ACU y rendimientos de productos de reacción	37
CAPÍTULO 3 RESULTADOS	39
3.1. Resultado de la caracterización del ACU.....	39
3.1.1. Índice de saponificación	39

3.1.2. Índice de acidez	39
3.1.3. Composición del ACU	40
3.1.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) del ACU.....	42
3.2. Resultados de la caracterización de los soportes y catalizadores sintetizados	44
3.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido con Dispersión de energía de rayos X (SEM-EDX)...	44
3.2.2. Difracción de rayos X (DRX) de los soportes y catalizadores	47
3.2.3. Dispersión de rayos X de ángulo bajo (SAXS) de los soportes y catalizadores.....	49
3.2.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	50
3.2.5. Fisisorción de N ₂ de los soportes y catalizadores.....	51
3.2.6. Titulación potenciométrica con <i>n</i> -butilamina	54
3.3. Resultado de las pruebas de actividad catalítica de la DO.....	56
3.3.1. FTIR de los productos de reacción	56
3.3.2. Productos de la DO del ACU.....	58
3.3.3. Conversión de ACU y porcentaje de eliminación de oxígeno.....	66
3.3.4 Rendimiento y calidad de los biocombustibles obtenidos.....	66
CONCLUSIONES.....	69
BIBLIOGRAFÍA.....	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Propiedades del biodiesel, diésel verde y diésel de petróleo [6].	4
Tabla 1.2 Principales procesos comerciales de producción de diésel verde y bioturbosina a partir de triglicéridos.	7
Tabla 1.3 Ejemplo de la composición de ácidos grasos contenidos en una mezcla de ACUs [13].	13
Tabla 1.4 Ejemplo de la composición elemental de una mezcla de ACUs [13].	14
Tabla 1.5 Ejemplo de las propiedades físicas y químicas de ACUs recolectado de restaurantes y tiendas [28].	14
Tabla 3.1 Compuestos identificados en el ACU después de ser transesterificado.	41
Tabla 3.2 Comparación de análisis elemental (CHNS/O) de ACU con respecto a otros aceites de referencia.	42
Tabla 3.3 Porcentaje en peso y atómico de los soportes obtenidos por análisis elemental EDX.	46
Tabla 3.4 Porcentaje en peso y atómico de los catalizadores obtenido por análisis elemental EDX.	46
Tabla 3.5 Propiedades texturales de los soportes y catalizadores sintetizados.	52
Tabla 3.6 Fuerza ácida máxima y número de sitios ácidos de los soportes y catalizadores sintetizados.	56
Tabla 3.7 Productos identificados mediante CG-EM de la DO de ACU con el catalizador Pd/SBA-15.	60
Tabla 3.8 Productos identificados mediante CG-EM de la DO de ACU con el catalizador Pd/Al-SBA-15.	61
Tabla 3.9 Rendimiento y características de los biocombustibles obtenidos por catalizador.	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquema de la reacción de transesterificación de aceites vegetales [1].	2
Figura 1.2 Descarboxilación y descarbonilación de triestearina (a) y ácido esteárico (b) [19].	9
Figura 1.3 Hidrodesoxigenación de triestearina (a) y ácido esteárico (b) [19].	9
Figura 2.1 ACU recolectado y almacenado en un recipiente de cristal.	20
Figura 2.2 Filtración del ACU.	21
Figura 2.3 Tratamiento del ACU con carbón activado.	22
Figura 2.4 Eliminación de humedad del ACU empleando columnas empacadas con sílica Orange.	23
Figura 2.5 Determinación experimental del Índice de saponificación del ACU.	24
Figura 2.6 Determinación de índice de acidez del ACU.	25
Figura 2.7 Equipo empleado en la reacción de transesterificación del ACU.	28
Figura 2.8 Síntesis de soportes y catalizadores. A) Agitación del Pluronic-P123, B) Adición del TEOS, C) Gel obtenido después del tratamiento hidrotérmico D) Soportes secos a temperatura ambiente, E) Catalizadores.	30
Figura 2.9 Titulación potenciométrica con n-butilamina de los materiales sintetizados. A) Soportes, B) Catalizadores.	33
Figura 2.10 Reactor de lecho fijo empleado en la reacción de DO.	34
Figura 2.11 Producto líquido de la reacción de DO.	35
Figura 2.12 Sistema utilizado en la destilación de los productos de reacción.	36
Figura 3.1 Espectro de FTIR del ACU.	43
Figura 3.2 Micrografía SEM de los soportes y catalizadores sintetizados.	45
Figura 3.3 Mapeo EDX de la incorporación de paladio en los catalizadores sintetizados.	47
Figura 3.4 Difractograma de rayos X de los soportes y catalizadores sintetizados.	48
Figura 3.5 Difractograma de rayos X de ángulo bajo (SAXS) de los soportes y catalizadores sintetizados.	49
Figura 3.6 FTIR de los soportes y catalizadores sintetizados (SBA-15, Al-SBA15, Pd/SBA-15 y Pd/Al-SBA-15).	51
Figura 3.7 Isotermas de los soportes y catalizadores sintetizados.	53
Figura 3.8 Distribución de diámetro de poro de los soportes y catalizadores sintetizados.	54

Figura 3.9 Espectros de FTIR de los productos de la DO de ACU al 10% Vol. en dodecano sobre Pd/SBA-15 variando la WHSV.....	57
Figura 3.10 Espectros de FTIR de los productos de la DO de ACU al 10% Vol. en dodecano sobre Pd/Al-SBA-15 variando la WHSV.	58
Figura 3.11 Distribución de los productos de reacción de la DO de ACU sobre Pd/SBA-15 con WHSV 2.7 h ⁻¹	62
Figura 3.12 Distribución de los productos de reacción de la DO de ACU sobre Pd/SBA-15 con WHSV 1.92 h ⁻¹	63
Figura 3.13 Distribución de los productos de reacción de la DO de ACU sobre Pd/Al-SBA-15 con WHSV 4.50 h ⁻¹	64
Figura 3.14 Distribución de los productos de reacción de la DO de ACU sobre Pd/Al-SBA-15 con WHSV 2.70 h ⁻¹	65

RESUMEN

Los problemas ambientales derivados del consumo de combustibles fósiles han impulsado a buscar soluciones para disminuir su dependencia, una de las alternativas es el uso de fuentes de energía renovable amigables con el ambiente. Por otra parte el aceite de cocina usado (ACU) tiene impactos negativos en el medio ambiente, por lo cual en este trabajo se propone una alternativa para su reutilización. Para alcanzar este objetivo se evaluó la aplicabilidad del ACU como materia prima para obtener combustibles renovables mediante el proceso de desoxigenación catalítica (DO). Se sintetizaron dos catalizadores: Pd/SBA-15 y Pd/Al-SBA-15 y se evaluó su actividad en un reactor de lecho fijo. El ACU se caracterizó mediante índice de saponificación, índice de acidez, análisis elemental CHNS/O, FTIR, cromatografía de capa fina (CCF) y CG-EM. Los catalizadores se caracterizaron mediante SEM-EDX, DRX, SAX, FTIR, Fisorción de nitrógeno, y titulación potenciométrica con n-butilamina. Los productos líquidos se analizaron por CG-EM y FTIR. Para ambos catalizadores se lograron conversiones de ~70 % y de desoxigenación entre 55-71 %. Los productos se agruparon en tres fracciones: biogasolina, bioturbosina y diésel verde. La fracción de mayor rendimiento con ambos catalizadores fue la bioturbosina, la cual sin embargo presentó alto contenido de oxígeno, mientras que la fracción de menor contenido de oxígeno y de mayor calidad potencial fue la correspondiente al diésel verde. El catalizador acidificado (Pd/Al-SBA-15) permitió una mayor formación de isoparafinas, lo cual le confiere mejores propiedades a los hidrocarburos obtenidos.

ABSTRACT

The excessive consumption of fossil fuels have caused serious environmental problems, motivating the search for solutions to reduce the dependence on them, and one of the alternatives is the use of renewable energy sources that are friendly to the environment. On the other hand, it is known that the used cooking oil (UCO) has negative impacts on the environment, so its use as raw material is proposed in this work. Then, the application of UCO to obtain renewable fuels was evaluated through the catalytic deoxygenation (DO) process. Two catalysts, Pd/SBA-15 and Pd/Al-SBA-15, were synthesized and their activity was evaluated in a fixed bed reactor. The UCO was characterized by saponification index, acid index, CHNS/O elemental analysis, FTIR, thin layer chromatography (TLC) and GC-MS. As well, the catalysts were characterized by SEM-EDX, DRX, SAX, FTIR, nitrogen physisorption, and potentiometric titration with n-butylamine. Liquid products were analyzed by GC-MS and FTIR. Conversions of ~ 70% were achieved for both catalysts and deoxygenation was 55-71%. The products were classified into three fractions: biogasoline, biojet fuel and green diesel. The biojet fuel showed the highest yield with both catalysts; however it also showed the highest oxygen content. The fraction with the lowest content of oxygen and in general with the highest potential quality corresponds to the green diesel. The acidified catalyst (Pd / Al-SBA-15) allowed a greater production of isoparaffins, which improves the properties of the obtained hydrocarbons.

INTRODUCCIÓN

El aceite de cocina usado (ACU) puede causar un gran impacto negativo en el medio ambiente cuando es vertido al subsuelo, contaminando el agua. Además, si el aceite llega a los ríos y mares, es capaz de crear una capa por encima del agua, que es difícil de eliminar, lo que dificulta el paso de oxígeno hasta matar a los seres vivos de los ecosistemas acuáticos. Debido a los grandes problemas ambientales que pueden ocasionar los ACUs se está buscando cómo reutilizarlos. Por lo anterior se ha considerado en años recientes como materia prima para obtener combustibles renovables. De esta manera se puede tener una acción doblemente ecológica, ya que además de evitar la contaminación del agua, se pueden producir combustibles renovables permitiendo reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. También existe la ventaja de utilizar el aceite de cocina usado para contribuir a disminuir la dependencia que todavía se tiene de los combustibles fósiles, al ser considerado dentro del espectro de energéticos renovables que permitirán en un futuro alcanzar la sustentabilidad energética. De acuerdo a lo anterior, en el presente trabajo se sintetizó y se evaluó la actividad de dos catalizadores para producir hidrocarburos útiles como combustibles líquidos a partir de un ACU mediante el proceso conocido como desoxigenación catalítica (DO). Finalmente se hizo un análisis del rendimiento de estos productos con cada catalizador, así como del potencial de los productos obtenidos para emplearse como combustibles líquidos.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1. Biocombustibles

Los problemas ambientales derivados del consumo desmedido de combustibles fósiles han impulsado a buscar soluciones desde diferentes frentes, y uno de ellos es la investigación en fuentes de energías renovables más limpias y amigables con el ambiente. Como resultado se están realizando investigaciones en energías renovables que han permitido encontrar diferentes sustitutos viables para los combustibles líquidos derivados del petróleo, el más usado hasta ahora es el denominado biodiesel, que se obtiene en el proceso químico de transesterificación en donde se hace reaccionar un alcohol (metanol/etanol) con un aceite vegetal o grasa animal que están compuestos por moléculas de triglicéridos en presencia de un catalizador, produciendo glicerol y ésteres metílicos/etílicos de ácidos grasos (FAMEs/FAEEs). A esta mezcla se le conoce como biodiesel. En la **Figura 1.1** se muestra un esquema de la reacción de transesterificación en donde se hace reaccionar un triglicérido con tres moléculas de alcohol produciendo tres moléculas de FAMEs y una molécula de glicerol [1].

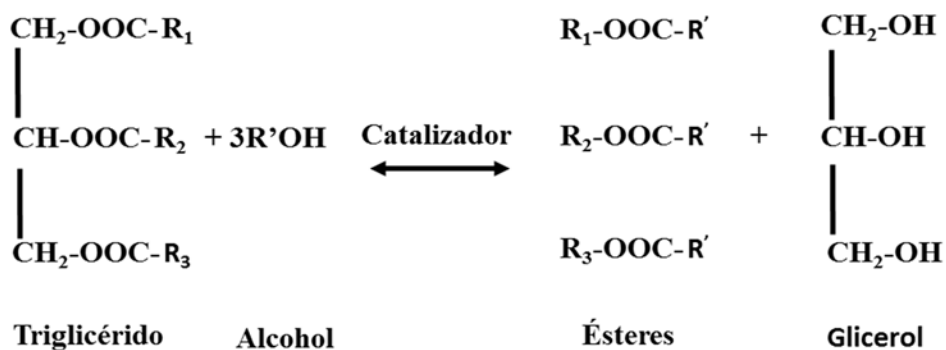


Figura 1.1 Esquema de la reacción de transesterificación de aceites vegetales [1].

Las desventajas del biodiesel en comparación con el diésel de petróleo incluyen una mayor viscosidad, menor contenido de energía, alto punto de enturbiamiento, mayor punto de fluidez, menor número de cetano, pobre estabilidad de almacenamiento y vierten al medio ambiente mayores emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx), entre otras [2]. Por otra parte, entre las ventajas que tiene el biodiesel se puede mencionar que es un combustible no tóxico, biodegradable y se puede obtener a partir de fuentes renovables [3].

1.2. Diésel verde.

El biodiesel no es el único biocombustible para motores diésel, también se está empleando desde hace algunos años un diésel renovable también llamado diésel verde que consiste principalmente de parafinas. Es posible obtenerlo mediante el proceso de hidrodeshidrogenación catalítica (HDO), o una variante del mismo referida como desoxigenación catalítica (DO) utilizando los triglicéridos como materia prima para convertirlos en hidrocarburos [4].

En comparación con el biodiesel, el diésel verde tiene una estabilidad oxidativa más alta, mayor índice de cetano, menor gravedad específica y mejores propiedades de flujo en frío. Además se considera que el diésel verde es totalmente compatible con el diésel de petróleo, por lo tanto no se requieren adaptaciones en el motor, produce menos gases de efecto invernadero que el diésel de petróleo [5]. En la **Tabla 1.1** se observan algunas de las propiedades de estos tres combustibles.

Tabla 1.1 Propiedades del biodiesel, diésel verde y diésel de petróleo [6].

Propiedad	Biodiesel (FAMES)	Diésel verde	Diésel de petróleo
Densidad g/mL	0.855-0.9	0.77-0.83	0.85
Azufre mg/kg	0-0.012	<10	12
Número de cetano	45	80-99	50
Punto de inflamación °C	96-188	68-120	52-136
Agua mg/Kg	28.5-500	42-95	0.5
Residuo de carbonoso (Wt%) % m/m	0.02-0.3	-	-
Viscosidad 40 °C cSt	3.89-7.9	2.5-4.15	2.71
Corrosión de lámina de cobre (3 h en 50 °C)	1	-	<3
Tiempo de inducción (110 °C) h	0.9-10.9	>22	-
Destilación 90% vol °C	-	298-342	341
Poder calorífico MJ/Kg	37.1- 40.4	42-44	34.97
PTFF °C	(-13)-15	>20	-6
Punto de enturbiamiento °C	(-3)-17	(-25)-30	-5
Punto de fluidez °C	(-15)-16	(-3)-29	-21

* PTFF es el punto de taponamiento del filtro en frío.

1.3. Hidrotratamiento

El procesamiento del petróleo involucra severos procesos catalíticos tales como el craqueo, hidrogenación, deshidrogenación, isomerización y aromatización. El petróleo contiene principalmente heteroátomos de nitrógeno y azufre que necesitan ser eliminados, ya que si permanecen en los combustibles al momento de ser utilizados las emisiones de estos son causantes de una mayor contaminación al medio ambiente. El proceso de hidrotratamiento es empleado para eliminar estos heteroátomos del petróleo. El hidrotratamiento involucra reacciones de hidrocarburos en presencia de hidrógeno, cuando el objetivo es eliminar el azufre la reacción que se emplea se llama hidrodesulfuración (HDS) y para eliminar el

nitrógeno se emplea la hidrodesnitrogenación (HDN) [7]. Por otra parte, el hidrotratamiento también considera la eliminación del oxígeno, proceso conocido como hidrodesoxigenación (HDO). La adaptación de dicho proceso puede ser empleada para producir biocombustibles en donde se obtienen parafinas de alto potencial a partir de aceites vegetales, incrementando el valor energético del aceite al eliminar el oxígeno en forma de agua [8], ya que el oxígeno confiere una menor estabilidad oxidativa a los biocombustibles, lo cual deteriora su calidad. La estabilidad oxidativa es una de las propiedades que ha causado muchos problemas en los biocombustibles de primera generación, tales como el biodiesel porque se retiene el oxígeno proveniente de la biomasa. Sin embargo la estabilidad oxidativa de un combustible generado a partir de la HDO es excepcionalmente alta porque en éste el oxígeno se ha eliminado o reducido de manera sustantiva [6].

La HDO se ha considerado una tecnología de conversión alternativa de la biomasa a biocombustibles líquidos que ha creado desde hace algunos años un gran interés por la obtención de combustibles renovables sustitutos de los combustibles fósiles. Tanto es el interés por la producción de combustibles renovables (diésel verde y turbosina) que desde hace muchos años las compañías listadas en la **Tabla 1.2** han estado utilizando la tecnología del hidrotratamiento empleando las reacciones de HDO. Desde la década de los 90's en Francia surgió Axens, un proveedor internacional de tecnologías avanzadas siendo uno de los intereses principales de éste, la conversión de la biomasa a combustibles limpios. Axens fue el pionero en el desarrollo y la comercialización de tecnologías asociadas con el desarrollo en el sector de biocombustibles a partir de lípidos renovables, empleando Vegan™ como una tecnología de hidrotratamiento para la producción de isoparafinas, las cuales son hidrocarburos de excelente calidad por tener alto número de cetano y mejores propiedades de flujo en frío [9]. Sin embargo aún hay mucho que mejorar en estos procesos, por lo que continúan las investigaciones para producir combustibles de mejor calidad, y se ha visto durante las últimas décadas el constante aumento de las investigaciones para la producción de combustibles para aviones y diésel verde, que ha ganado tal importancia que hoy en día Neste Oil en Europa ha producido NExBTL, el primer diésel renovable de segunda generación comercial en el mundo a partir de aceites vegetales y grasas animales mediante HDO [10]. Las empresas UOP (Estados Unidos) y ENI (Italia) por el mismo proceso han convertido distintos aceites vegetales no comestibles en combustible para avión y diésel verde comercializado como Honeywell Green Diesel™ [11] y otras empresas

como Petrobras BP, Conoco–Phillips, Dynamic Fuels, Chevron (BIS-Biofuel Isoconversion Process), y Haldor Topsoe han desarrollado biocombustibles de alta calidad a través de triglicéridos a partir de la HDO. Actualmente se está estudiando el proceso de HDO empleando aceites residuales y diferentes aceites vegetales para obtener combustibles renovables de mejor calidad [12-14]. En la **Tabla 1.2** se observan los principales procesos comerciales de producción de diésel verde y bioturbosina.

La principal desventaja de la HDO es el gran consumo de hidrógeno durante el proceso, lo que aumenta el costo de producción, pero existe una modalidad del hidrotratamiento a la cual se ha llamado desoxigenación catalítica (DO), y que tiene la ventaja de llevarse a cabo a menor presión de hidrógeno, lo que lo hace más factible económicamente en comparación con la hidrodeshoxigenación [15]. Por esta razón, en este trabajo se ha propuesto el proceso de DO como método alternativo para obtener un combustible renovable de calidad a partir de ACU.

Tabla 1.2 Principales procesos comerciales de producción de diésel verde y bioturbosina a partir de triglicéridos.

Tecnología	Proceso	Materia prima	Producción	Referencia
AXENS (Vegan™ process)	Hidrotratamiento	Triglicéridos	Diésel verde y bioturbosina	[9]
Haldor Topsoe (Hydroflex)	Hidrotratamiento	Aceite crudo	Diésel verde y bioturbosina	[16]
ConocoPhillips	Hidrotratamiento	Aceite de soya, aceites vegetales y grasas animales	Diésel verde	[14]
The Neste Oil. (NExBTL™ process)	Hidrotratamiento	Aceite palma y residuos de grasa animal	Diésel verde y bioturbosina	[17]
Toyota Motor Corporation, Hino Motors y Nippon Oil Corporation.	Hidrotratamiento	Aceites vegetales	Diésel verde	[14]
UOP/ ENI (Ecofining™ process)	Hidrotratamiento e isomerización	Triglicéridos y /o ácidos grasos libres	Diésel verde y bioturbosina	[11]
Petrobras (H-BIO)	Hidrotratamiento	Aceites vegetales	Diésel verde	[18]
Valero energy corporation	Hidrotratamiento e isomerización	Aceite de cocina usado y grasa animal	Diésel verde	[14]
Tyson Foods Inc. (Hydroflex), Syntroleum Corporation (Biofining) y Dynamic Fuels	Hidrotratamiento	Grasa animal (sebo de vacuno, manteca de cerdo y grasa de pollo)	Diésel verde y bioturbosina	[14]

1.4. Desoxigenación catalítica (DO)

La desoxigenación catalítica consiste en una serie de reacciones donde los ácidos grasos y triglicéridos presentes en los aceites reaccionan para generar compuestos parafínicos similares a los contenidos en el petróleo. Se ha planteado que la desoxigenación catalítica de los ácidos grasos consiste como primera etapa en saturar los dobles enlaces con hidrógeno y como segunda etapa la desoxigenación. En los triglicéridos el proceso de desoxigenación catalítica consiste primeramente en hidrogenar los triglicéridos insaturados, posteriormente en romper los triglicéridos hasta obtener ácidos grasos y finalmente la eliminación del oxígeno, una vez retirado el grupo carboxilo no hay manera de diferenciar si la parafina formada proviene del petróleo o de un aceite vegetal o grasa animal, esta es una gran ventaja para su aplicación ya que en principio podría no ser necesario restringir su mezcla con los combustibles convencionales.

La DO procede principalmente por la vía de descarboxilación y descarbonilación, las cuales son rutas de reacción favorables para la producción de hidrocarburos de cadena lineal. En la **Figura 1.2** se muestra las rutas de reacción que se llevan a cabo durante la desoxigenación a partir de un triglicérido y de un ácido graso representativos de aceites y grasas [19].

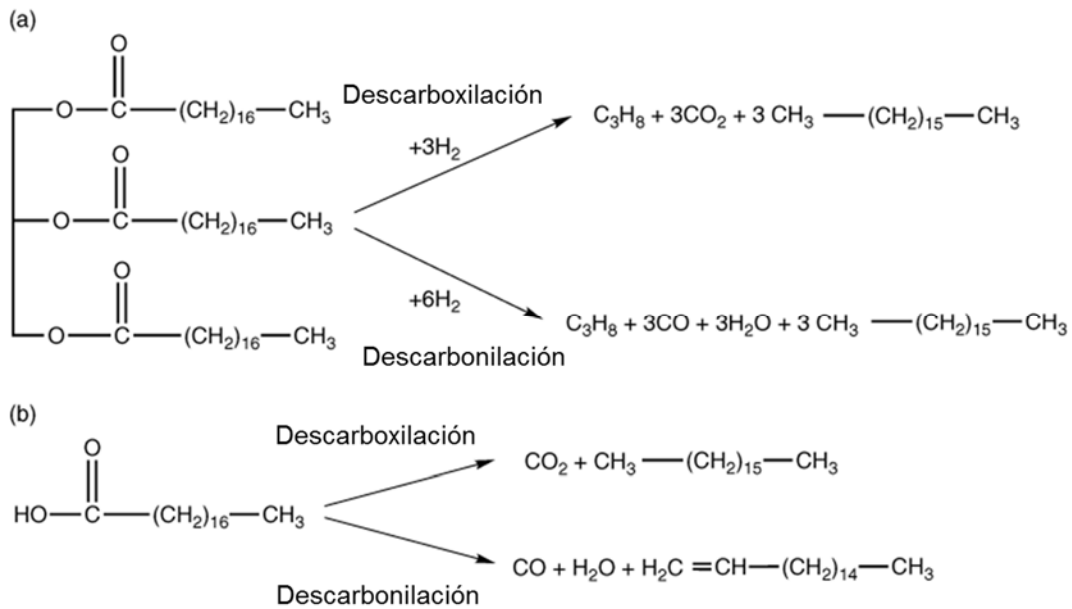


Figura 1.2 Descarboxilación y descarbonilación de triestearina (a) y ácido esteárico (b) [19].

Como se observa en la **Figura 1.2** los triglicéridos y ácidos grasos pueden tomar 2 principales rutas de reacción, la descarboxilación y la descarbonilación. La tercera ruta es la hidroxidesoxigenación, pero esta ruta es menos favorecida bajo las condiciones de DO. En la **Figura 1.3**, se indican los productos obtenidos por esta vía

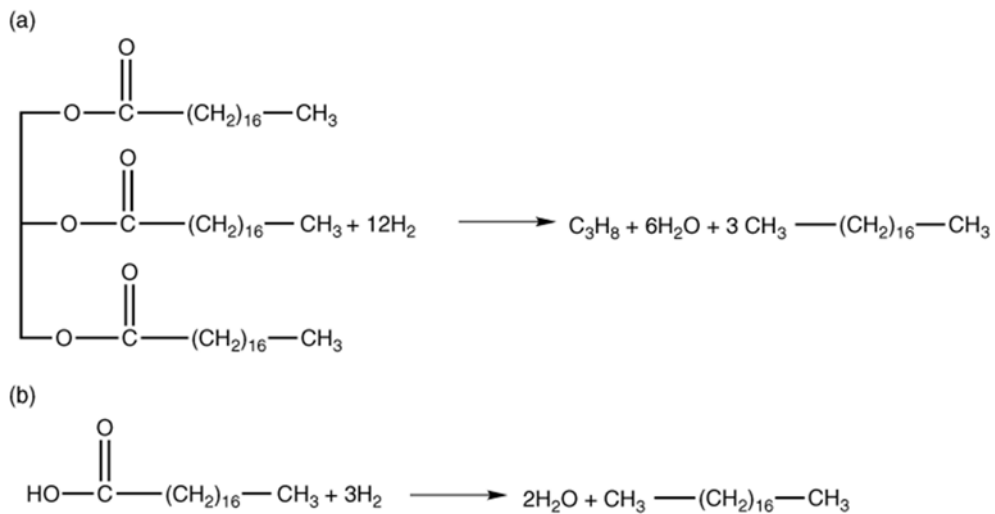


Figura 1.3 Hidroxidesoxigenación de triestearina (a) y ácido esteárico (b) [19].

En los triglicéridos la descarboxilación conduce a la formación de parafinas lineales con un carbono menos que en la cadena inicial, acompañados por la formación de dióxido de carbono y de propano. En la descarbonilación también se forman parafinas lineales con un carbono menos que la cadena inicial, así como monóxido de carbono, propano y agua. En los ácidos grasos la descarboxilación produce parafinas lineales con un carbono menos y dióxido de carbono, mientras que en la descarbonilación se producen hidrocarburos insaturados lineales, agua y monóxido de carbono. En la desoxigenación catalítica se puede obtener diesel verde que está compuesto principalmente por parafinas lineales en el rango $C_{15} - C_{22}$. Éstas exhiben alto número de cetano y propiedades pobres de flujo en frío [20, 21], pero si se quiere producir diésel con propiedades adecuadas de flujo en frío se deben obtener parafinas ramificadas o isoparafinas, las cuales se forman via isomerización, donde las parafinas lineales son transformadas en cadenas ramificadas con la misma fórmula condensada, pero el número de cetano será ligeramente menor, debido a la presencia de ramificaciones [9].

Un alto grado de isomerización en las parafinas las hace propensas a la ruptura de su cadena de carbonos, siendo estas transformadas en cadenas ramificadas con menor número de carbono a la de su cadena inicial. De esta manera se puede producir bioturbosina, la cual está constituida de isoparafinas con un número de carbonos entre $C_8 - C_{16}$. Ésta tiene la ventaja de tener mejores propiedades de flujo en frío. Así mismo se ha mencionado que los catalizadores ácidos favorecen la formación de hidrocarburos ramificados.

Se han realizado estudios previos de DO a partir de ésteres y ácidos grasos como palmítico y esteárico [22, 23], así como de aceites comestibles como el de colza [15], sin embargo para reducir los altos costos de producción de biocombustibles y evitar la interrupción de los suministros de alimentos utilizándolos como materia prima, la atención se ha desplazado hacia el uso de fuentes de aceites no comestibles, aceites residuales y biomasa con alto rendimiento en las que se obtienen combustibles referidos como de segunda generación.

1.5. Aceite de cocina usado (ACU)

El ACU está formado por aceites de origen vegetal y frecuentemente contiene un pequeño porcentaje de grasas de origen animal. Es todo aceite proveniente de establecimientos de comida y del ámbito doméstico en los que se generan o elaboran productos comestibles y que, en su utilización, han sufrido un proceso térmico que ha cambiado las características propias del producto original.

El ACU es en la actualidad una de las principales causas de contaminación del agua. Contamina las cuencas internas, el mar y los acuíferos, interfiriendo en la vida natural y degradando el entorno, ya que en general una vez utilizados, se vierten al subsuelo, produciendo una gran cantidad de problemas ambientales.

Debido a esto, el aprovechamiento de este residuo como materia prima para la producción de combustibles renovables es una opción viable que permite eliminar este contaminante potencial mitigando las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera y disminuyendo el consumo de los combustibles de origen fósil. De acuerdo a las investigaciones realizadas por S. Paul y col. [24], el aceite durante su utilización presenta alteraciones y son de tres tipos: alteraciones termolíticas, alteraciones oxidativas y alteraciones hidrolíticas. Esto da lugar a la formación de nuevos productos como polímeros, dímeros, hidroperóxidos, aldehídos, cetonas, así como diglicéridos, monoglicéridos y ácidos grasos [25, 26].

Así también, existen otros agentes que causan cambios químicos en el aceite, al cocinar se transfieren compuestos solubles y agua de los alimentos al aceite, y al mismo tiempo los alimentos fritos absorben una parte del aceite. El oxígeno y la temperatura a las que se haya sometido el aceite también causan cambios en él. Cada cambio en la estructura de los aceites es importante para su potencial reutilización como materia prima para la producción de combustibles líquidos. Debido a estos cambios y a la calidad del aceite usado por lo general se requiere de pretratamientos antes de utilizarlos para producir un combustible o someterlos al proceso de DO. Debido a que los ACU poseen impurezas de comida, alta humedad, alto contenido de oxígeno, baja estabilidad y elevada corrosividad. Para ello es necesario realizar análisis que nos permitan conocer las características iniciales de un ACU determinado, y así poder realizar pretratamientos que permitan abatir algunas de las propiedades anteriormente mencionadas, mejorando las propiedades

fisicoquímicas del combustible obtenido. Por ejemplo, en algunos reportes han sugerido no utilizar como materia prima aceite o grasa con índice de acidez mayor a 1 [27], debido al riesgo de corrosión de tuberías y reactores. Para tener una idea de la composición y las propiedades de los ACUs, en las **Tablas 1.3-1.5** se muestran ejemplos de la composición y algunas de las propiedades físicas y químicas de ACUs.

Tabla 1.3 Ejemplo de la composición de ácidos grasos contenidos en una mezcla de ACUs [13].

Ácido graso	ACU (%)
C8:0	0.07
C10:0	-
C12:0	-
C14:0	0.5
C16:0	7.46
C16:1	0.10
C17:1	0.03
C18:0	2.97
C18:1	33.52
C18:2	54.79
C18:3	0.31
C20:0	0.21
C22:0	0.49

Tabla 1.4 Ejemplo de la composición elemental de una mezcla de ACUs [13].

Composición	Unidades	ACU
Azufre	ppm	0.5
Nitrógeno	ppm	21.8
Hidrogeno	% p	11.58
Carbón	%p	76.56
Oxígeno	%p	11.86

Tabla 1.5 Ejemplo de las propiedades físicas y químicas de ACUs recolectado de restaurantes y tiendas [28].

Propiedades	Unidades	ACU
Número de acidez	mgKOH/g	2.36
Número de Iodo	mgKOH/g	13.2
Número de saponificación	mgKOH/g	268.22
Densidad	g/cm ³	0.92
Punto de inflamación	°C	269
Punto de enturbamiento	°C	21
Punto de fluidez	°C	18
Viscosidad 40°C	Mm ² /s	30.05

Existen pocos reportes en la literatura especializada sobre el procesamiento del ACU como materia prima para el proceso DO. Romero y col. [28] mencionan al ACU como una opción viable para la obtención de biocombustibles, ya que al estar formado por triglicéridos y ácidos grasos de origen vegetal, se puede acondicionar a los procesos HDO y DO. Otros trabajos realizados por Bezergianni y col. reportan el estudio de DO catalítica a partir de ACU para la producción de biocombustibles líquidos (bioturbosina y diésel renovable). Asimismo, se han reportado estudios sobre parámetros para mejorar la calidad de los productos obtenidos [29-31]. Con base en estos estudios se puede decir que las nuevas tecnologías de desoxigenación para la producción de biocombustibles a base de triglicéridos y ácidos grasos obtenidos de desechos de aceites comestibles y grasas parecen ser prometedoras para la producción de combustibles de motor diésel y queroseno de aviación. La calidad de los combustibles que se obtengan dependerá del catalizador y de las condiciones de operación que se apliquen.

1.6. Catalizadores empleados

La desoxigenación catalítica se ha vuelto un proceso muy importante en la investigación, y comprende un conjunto de reacciones en las que se hace pasar menor concentración de hidrógeno a través de un catalizador metálico en comparación con la hidrodeshoxigenación en la que se utilizan altas presiones de hidrógeno. El tipo de catalizador y las condiciones de reacción son los factores más importantes para determinar el rendimiento y la composición de los productos líquidos. Dependiendo de la elección del catalizador según sus propiedades, es el combustible a generar. Estos pueden ser de tipo diésel, gasolina o turbosina con rendimientos significativos.

Por otra parte, la temperatura de reacción también se ha estudiado como un parámetro clave que influye en la eficacia del catalizador. Se ha observado que al aumentar la temperatura, aumenta la actividad del catalizador y esto provoca su envenenamiento produciendo un tiempo de vida corto del catalizador [32]. La temperatura afecta también al rendimiento y la calidad de los productos obtenidos, ya que la conversión aumenta a medida que se aumenta la temperatura, sin embargo, cuando se evalúa la selectividad hacia al diésel, es evidente que la temperatura tiene un efecto negativo pues mayor temperatura resulta en mayor rompimiento. Existen reportes sobre la actividad de craqueo, la cual se favorece al aumentar la temperatura, es decir si se aumenta la temperatura, se promoverá

la producción de gasolina, o turbosina [33]. Por lo tanto, las temperaturas de reacción más elevadas son más atractivas si la producción de gasolina es de interés, mientras que las temperaturas de reacción moderadas son más adecuadas si la producción de diésel es lo que se desea [34], siempre y cuando se emplee el catalizador apropiado.

En algunas investigaciones se ha considerado el uso de catalizadores de metales nobles, ya que son capaces de hidrogenar y catalizar eficazmente la DO de ácidos grasos y triglicéridos [35]. En otras investigaciones se han estudiado varios tipos de catalizadores soportados tales como catalizadores metálicos sulfurados, metálicos nobles y metálicos ácidos. Snare y col. [36] se centraron en el estudio de distintos tipos de catalizadores con un compuesto modelo (ácido esteárico) en el proceso de desoxigenación catalítica para la producción de hidrocarburos, los metales que estudiaron fueron: Ni, Mo, Pd, Pt, Ir, Ru, Rh y Os, utilizando como soportes C, Al₂O₃, Cr₂O₃, MgO y SiO₂. Los resultados revelaron que la reacción se lleva a cabo preferentemente en presencia de paladio soportado sobre carbón activado.

Por otra parte, diferentes experimentos han mostrado que el catalizador Pd soportado sobre carbón (Pd/C) es prometedor dando buenos resultados al utilizarlo en la reacción de DO [37]. Sin embargo, la catálisis heterogénea es un área de investigación de auge hoy en día, ya que si se trata de minimizar costos del metal, permite la utilización de materiales más eficientes y procesos más selectivos que sean benignos con el medio ambiente. Los soportes mesoporosos se han considerado también como una alternativa interesante por sus propiedades texturales, que ayudan en la estabilidad y dispersión de los metales para obtener hidrocarburos de calidad. Por ejemplo, se ha empleado la sílice mesoporosa SBA-15 como soporte, un material mesoporoso que presenta un elevado ordenamiento en forma de canales hexagonales monodimensionales, grandes y uniformes, además de poseer alta área específica, paredes porosas gruesas que los hace térmica e hidrotérmicamente más estables frente a otros materiales mesoporosos [38]. Además, la SBA-15 presenta volumen y diámetro de poro con dimensiones elevadas que hacen posible una adecuada dispersión de las partículas metálicas, lo cual es una ventaja en procesos catalíticos. Se han realizado estudios sobre la SBA-15 en aplicaciones catalíticas, gracias a sus propiedades ha demostrado ser un soporte adecuado para catalizadores de Pd, debido a que presentaron una alta actividad catalítica [39]. Lestari y col. [40] han confirmado que el catalizador

Pd/SBA-15 tiene un excelente potencial para la obtención de hidrocarburos renovables en la desoxigenación catalítica.

Por otra parte, para obtener hidrocarburos como la gasolina, diésel y turbosina con propiedades adecuadas de flujo en frío los catalizadores metálicos con acidez son convenientes. Estos catalizadores ácidos promueven el craqueo y el grado de isomerización de las moléculas, obteniendo parafinas de cadena corta y/o parafinas ramificadas (isoparafinas), mejorando las propiedades de los combustibles líquidos verdes, ya que estos componente presentan puntos de congelación más bajos que las de *n*-parafinas. Por otra parte se ha reportado que el aluminio es un buen candidato para utilizarlo en soportes, gracias a que confiere propiedades ácidas. Jeong y col. [41] en una revisión que realizaron mencionan que el Al-SBA-15 exhibe una alta selectividad para obtener hidrocarburos en el rango del diésel. Además se han realizado estudios sobre el efecto de la acidez y la temperatura de reacción, empleando el catalizador Pd/Al-SBA-15 con diferente relación molar de Si/Al. De acuerdo a los resultados que se han reportado [42], la cantidad de aluminio incorporado y la temperatura de reacción tienen un efecto importante en la selectividad de los productos, ya que una relación molar alta de Si/Al y una temperatura alta por ejemplo, favorece el craqueo y decrece el rendimiento de hidrocarburos en el rango del diésel favoreciendo la producción de gasolina o turbosina.

De acuerdo con lo anterior, se puede considerar el uso de los catalizadores (Pd/SBA-15, Pd-Al/SBA-15) para la obtención de biocombustibles como la biogasolina, diésel renovable y bioturbosina en la DO a partir de ACU, ya que molecularmente los ACU están conformados principalmente de triglicéridos y ácidos grasos y por lo tanto cualquier tipo de residuo graso es útil, porque las características del producto final pueden considerarse hasta cierto punto independientes de las del ACU de partida.

HIPÓTESIS

Los catalizadores a sintetizar permitirán transformar el aceite de cocina usado en hidrocarburos líquidos potencialmente útiles como combustibles en el intervalo del diésel, turbosina y la gasolina, siendo que el catalizador acidificado permitirá formar mayor cantidad de productos ramificados.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y evaluar la actividad de los catalizadores Pd/SBA-15 y Pd/Al-SBA-15 para producir hidrocarburos útiles como combustibles líquidos a partir de ACU mediante el proceso de desoxigenación catalítica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer una metodología para eliminar las principales impurezas en ACU y poder someterlo al proceso de DO.
- Sintetizar y caracterizar los catalizadores Pd/SBA-15 y Pd-Al/SBA-15 para la reacción de desoxigenación.
- Someter el aceite de cocina usado al proceso de desoxigenación catalítica.
- Caracterizar los productos de reacción en términos de su potencial para emplearse como combustibles líquidos sustitutos de los combustibles fósiles.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

2.1. Recolección de ACU

Se recolectaron 3.2 L de ACU proveniente de una pescadería de Mérida Yucatán, el cual fue almacenado en un recipiente de vidrio cerrado herméticamente como se observa en la **Figura 2.1**. Adicionalmente se protegió contra la luz y se almacenó a una temperatura de 4°C.



Figura 2.1 ACU recolectado y almacenado en un recipiente de cristal.

2.2. Purificación del ACU

El aceite de cocina usado se sometió a diferentes tratamientos que incluyen, filtración, purificación y secado. A continuación se describen más ampliamente estos procesos.

2.2.1. Filtración

Una vez recolectado el ACU se filtró con una tela de manta **Figura 2.2** y posteriormente se filtró con papel whatman con tamaño de poro de 8-12 μm para eliminar residuos sólidos.



Figura 2.2 Filtración del ACU.

2.2.2. Tratamiento con carbón activado

Se secaron 90 g de carbón activado grado reactivo (malla 10-20) por 2 h a 80 °C para eliminar la humedad y olor del ACU, posteriormente se pesaron varias muestras de aceite de ~500 g en matraces Erlenmeyer, y se sometieron a calentamiento a 80 °C con agitación. Una vez alcanzada la temperatura se añadió el 3% p/p de carbón activado seco y se agitó empleando una placa de agitación Cole-Parmer (EUA) durante 15 minutos a la misma temperatura. Pasado este tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente. Luego se filtró a vacío con una tela de manta y papel whatman con tamaño de poro de 8-12 μm para retener el carbón activado. Posteriormente se centrifugó empleando una centrífuga Digicen 21R Ortoalresa (España) para asegurar que no quedara alguna partícula de carbón u otro residuo. En la **Figura 2.3** se muestra el tratamiento y el sistema de filtración utilizado.



Figura 2.3 Tratamiento del ACU con carbón activado.

2.2.3. Eliminación de humedad

Para eliminar la humedad se emplearon dos columnas de adsorción introduciendo en cada una 200 g de Sílica Orange de marca Sigma Aldrich y se hizo pasar por cada una 1.6 L de ACU. En la **Figura 2.4** se muestra el dispositivo implementado para eliminar la humedad de los 3.2 L del ACU.

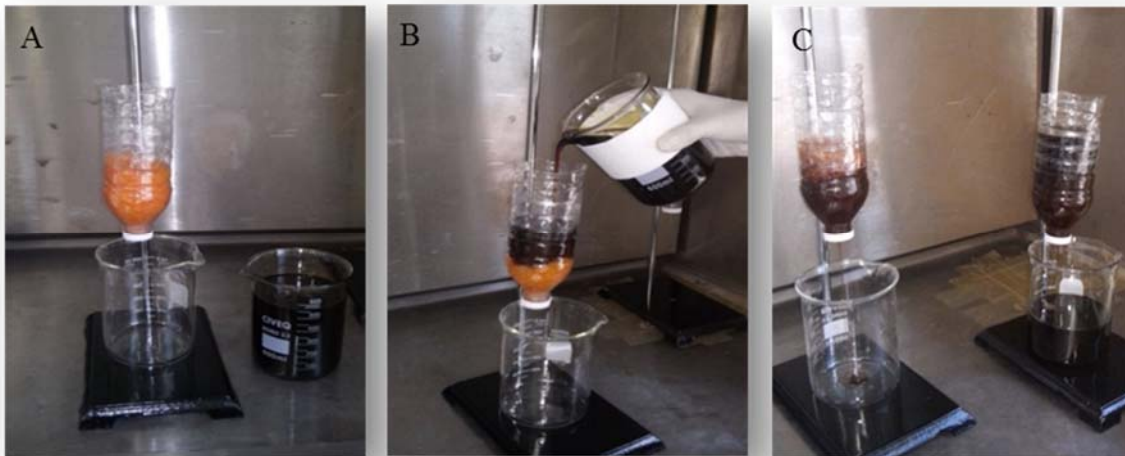


Figura 2.4 Eliminación de humedad del ACU empleando columnas empacadas con sílica Orange.

2.3. Caracterización del ACU

Se realizó la caracterización del ACU para obtener más información acerca de la muestra mediante, índice de saponificación, índice de acidez, análisis elemental CHNS/O, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), cromatografía de capa fina, transesterificación, así como también se realizó cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM).

2.3.1. Índice de saponificación

Se determinó el índice de saponificación del ACU por triplicado con base en la norma NMX-F-174-S-1981 [43].

En un matraz Erlenmeyer con la muestra de aceite se agregó la solución alcohólica de hidróxido de potasio al 40%, al matraz con la muestra contenida se le adaptó el refrigerante de reflujo y se colocó en un baño maría en ebullición durante 60 minutos, agitándolo frecuentemente como se indica en la **Figura 2.5**. Después de enfriar se agregó la solución indicadora de fenolftaleína al 1.0%, titulándose con ácido clorhídrico 0.5 N y al final se hizo un blanco. El índice de saponificación del blanco se realizó de la misma forma que las otras muestras, excepto que esta no contenía el aceite.

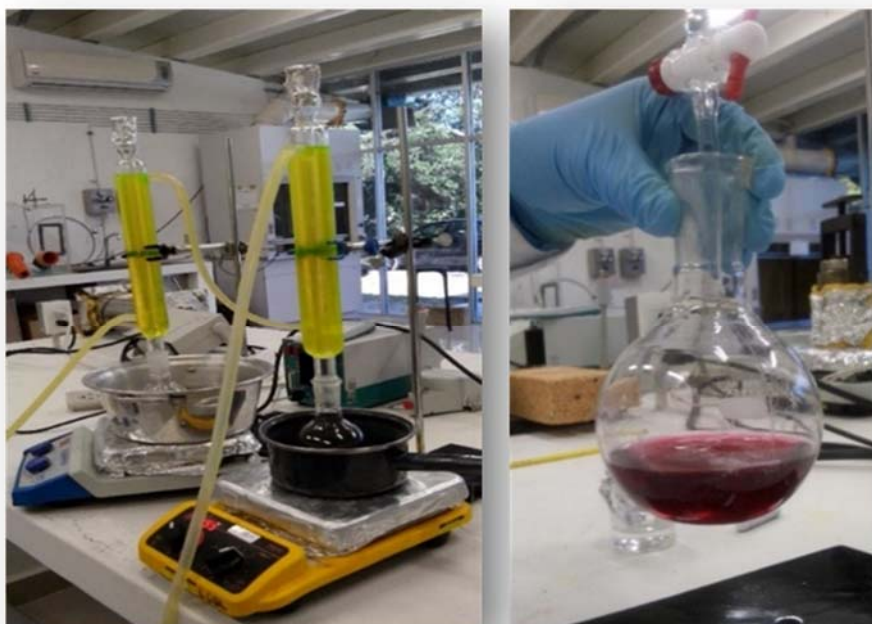


Figura 2.5 Determinación experimental del Índice de saponificación del ACU.

Para determinar el índice de saponificación se aplicó la siguiente ecuación de acuerdo a la norma NMX-F-174-S-1981 [43]:

$$I.S = \frac{V1 - Vx28.05}{P} \quad (1)$$

En donde:

I.S. = Índice de saponificación.

V1 = ml de solución de ácido clorhídrico 0.5 N empleados en la titulación del testigo.

V = ml de ácido clorhídrico 0.5 N empleados en la titulación de la muestra.

P = Masa de la muestra en gramos.

28.05 = Miligramos de hidróxido de potasio equivalente a 1 mL de ácido clorhídrico 0.5 N.

2.3.1.1. Estimación del peso molecular promedio del ACU

Primeramente se determinó el peso molecular promedio de los ácidos grasos del ACU y posteriormente se determinó el peso molecular promedio del ACU. Para determinar el peso molecular promedio de los ácidos grasos se empleó la siguiente ecuación.

$$PMP(\text{ácido graso}) = \frac{56.1}{I.S} \times 1000 \quad (2)$$

En donde:

PMP = Peso molecular promedio de los ácidos grasos.

I.S = Índice de saponificación.

56.1 = Peso molecular del KOH.

Con la siguiente ecuación se determinó el peso molecular promedio del ACU:

$$PMP(\text{triglicérido o ACU}) = PMP(\text{ácido graso}) \times 3 \quad (3)$$

2.3.2. Índice de acidez

El índice de acidez y porcentaje de ácidos grasos libres del ACU se determinaron por triplicado empleando la metodología descrita en la norma NMX-F-101-1987 [44]. Para ello se prepararon 500 mL de una solución de KOH 0.25 N valorada, así como 250 ml de una solución etanol:éter (1:1) para mezclarlos con cada muestra de aceite, y una solución de fenolftaleína 1% (etanólica) como indicador. Por último se titularon las muestras que contenían aproximadamente 7.05 g de aceite y 75 ml etanol:éter con la solución valorada de KOH **Figura 2.6**.



Figura 2.6 Determinación de índice de acidez del ACU.

Se determinó el índice de acidez con base en la norma NMX-F-101-1987 [44], para lo cual se empleó la siguiente ecuación:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{56.1 \times N \times V}{P} \quad (4)$$

En donde:

56.1 = equivalente químico del potasio.

N = normalidad de la solución de hidróxido de potasio.

V = ml de solución valorada de hidróxido de potasio gastados en la titulación de la muestra.

P = masa de la muestra en gramos.

Para el cálculo del porcentaje ácidos grasos libres se utilizaron los mili equivalentes del ACU que se determinaron anteriormente a partir del índice de saponificación, y el resultado se expresó como porcentaje de ácidos grasos libres, de acuerdo con la siguiente expresión [44]:

$$\% \text{ ácidos grasos libres} = \frac{meq \times N \times V}{P} \times 100 \quad (5)$$

En donde:

meq = mili equivalente químico del ACU.

N = normalidad de la solución de hidróxido de potasio.

V = ml de solución valorada de hidróxido de potasio gastados en la titulación de la muestra.

P = peso de la muestra en gramos.

2.3.3. Análisis elemental CHNS/O

Para cuantificar el porcentaje de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre del ACU se empleó un analizador elemental orgánico CHNS/O analyzer modelo Flash 2000 marca Thermo Scientific (EUA). Para el análisis de CHNS, 5 mg de muestra de ACU fueron colocados en una capsula de estaño que contenía 5 mg de chromabsorb como absorbente y 10 mg de pentóxido de vanadio. Posteriormente para el análisis de O se adicionaron 5 mg de muestra de ACU a una capsula de plata que contenía 5 mg de absorbente Chromabsorb.

2.3.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Para la identificación de los grupos funcionales presentes del ACU, éste se analizó por Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), empleando un equipo marca Bruker modelo tensor II con una resolución de 16 cm^{-1} en el intervalo espectral de 4000 a 500 cm^{-1} con un accesorio ATR con punta de diamante, a la muestra analizada se le realizaron 32 barridos.

2.3.5. Cromatografía de capa fina (CCF) del ACU

Con la finalidad de corroborar la presencia de triglicéridos en el ACU se realizó cromatografía de capa fina. Para ello se utilizaron cromatofolios de gel de sílice (MERK®) como fase estacionaria. Como sustancia de referencia se empleó aceite vegetal comestible. La fase móvil consistió en una mezcla de hexano, acetato de etilo y ácido acético en proporción 9:1:0.1 (v/v); finalmente las placas se revelaron con ácido fosfomolibdico.

2.3.6. Transesterificación del ACU

Para conocer el perfil de ácidos grasos del ACU fue necesario realizar previamente la reacción de transesterificación, empleando etanol y como catalizador al hidróxido de potasio, con el objetivo de producir FAEEs. La proporción molar que se empleó de aceite: etanol fue de 1:41.65 y la cantidad de catalizador que se uso fue de 4% con respecto al peso del ACU.

La transesterificación se llevó a cabo como sigue: Se calentó el aceite a $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un matraz bola, mientras que en un vaso precipitado se mezcló etanol y KOH. Enseguida se calentó a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se agitó hasta tener una mezcla homogénea, posteriormente la mezcla se añadió al ACU y se le colocó el refrigerante para que el etanol no se evaporara. Por último se realizó la reacción de transesterificación calentando a $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ a baño maría y se agitó durante 2 h a 1000 rpm. Posteriormente se dejó reposar en un embudo de decantación por 12 h. En la **Figura 2.7** se observa el equipo empleado en la reacción de transesterificación.

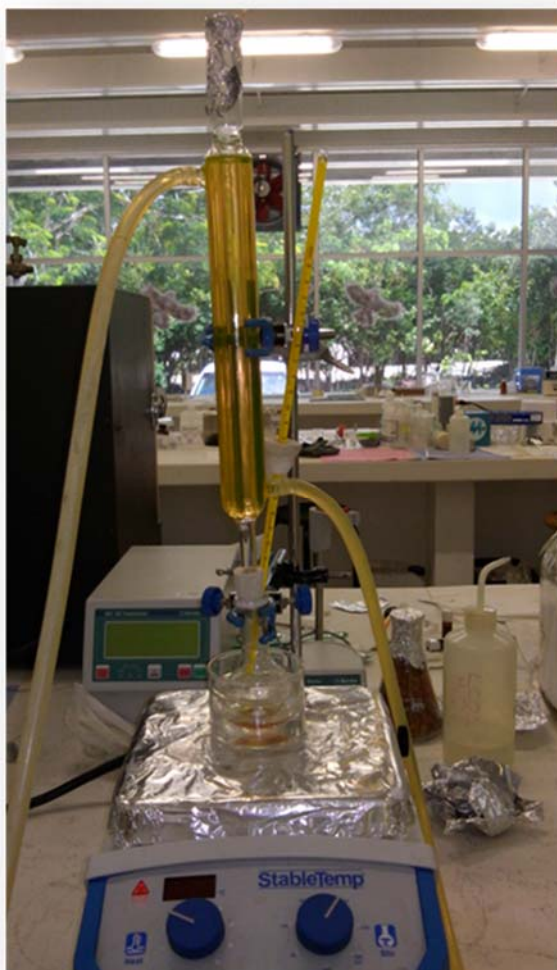


Figura 2.7 Equipo empleado en la reacción de transesterificación del ACU.

2.3.7. Cromatografía de capa fina (CCF) de FAEEs

Este método se realizó para confirmar que se produjeron FAEEs después de la transesterificación del ACU. Se empleó el mismo método que se describe en la sección 2.3.5, excepto que como sustancia de referencia se utilizó biodiesel.

2.3.8. Cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM)

Para la identificación de los principales compuestos presentes en el ACU se empleó un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM), marca Agilent 7890A con automuestreador G4513A acoplado a un espectrómetro de masas 5975C VL

MSD con triple-Axis Detector, equipado con una columna Agilent USB116321HDB-WAXUSB116321HDB-WAX de 30 m metros de longitud, 320 μm de diámetro interno y 0.25 μm de espesor de película. La temperatura inicial de corrida fue 60 °C, la cual se mantuvo durante 5 min, posteriormente la temperatura se elevó hasta 255 °C usando una rampa de calentamiento de 12 °C/min y se mantuvo por 15 min. El tiempo total de corrida para cada muestra fue de 36.25 min. Se usó helio como gas acarreador a un flujo de 16.75 mL/min, la temperatura del inyector fue 250 °C, inyección Split con una relación de 10:1.

2.4. Síntesis de los soportes SBA-15 y Al-SBA-15 y catalizadores Pd/SBA-15 y Pd/Al-SBA-15

La síntesis de los soportes de sílice mesoporosa tipo SBA-15 se llevó teniendo como base el método previamente reportado por Flodström [45]. De acuerdo a este procedimiento, por gramo de soporte se añadió en un bote herméticamente cerrado 1.92 g del surfactante Pluronic-P123, 45 ml de agua y 30 g de HNO_3 0.5 M y se agitó a 600 rpm a 35 °C hasta disolver el Pluronic-P123 quedando como una solución acuosa transparente. Después de 4 h se agregó 4 g de Tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio. Después se agitó vigorosamente durante un minuto a 900 rpm. Posteriormente el material se dejó en agitación a 600 rpm por 24 h. Posteriormente la muestra fue puesta en una estufa para su tratamiento hidrotérmico a 80 °C por 72 h. El gel obtenido se filtró con papel de poro mediano; después se lavó con agua desionizada hasta neutralizar y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h.

Para la síntesis del material mesoporoso con aluminio, se empleó $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una relación molar Si/Al de 20 que corresponde a un porcentaje nominal de Al de 2.53% peso. El material con aluminio (Al-SBA-15) fue preparado con el mismo procedimiento descrito para la SBA-15, solamente que al mismo tiempo de adicionar el TEOS se agregó el $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Los sólidos obtenidos, SBA-15 y Al-SBA-15 se calcinaron a 500 °C por 6 h con una rampa de calentamiento de 2.0 °C/min, en un horno tubular marca Thermo Scientific modelo Lindberg Blue M (USA), para la eliminación del Pluronic P-123 y así obtener los soportes catalíticos mesoporosos.

Los catalizadores se obtuvieron por incorporación de Pd posterior a la síntesis (impregnación incipiente) de los soportes mesoporosos SBA15 y Al-SBA15, agregando la

cantidad de nitrato de paladio ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) necesaria para lograr el porcentaje nominal de Pd (3% peso). Después de añadir el Pd, los sólidos obtenidos se secaron y calcinaron con el mismo procedimiento empleado para los soportes. Todos los reactivos utilizados fueron marca Sigma Aldrich. En la **Figura 2.8** se puede apreciar parte del procedimiento de la síntesis de los soportes y catalizadores.

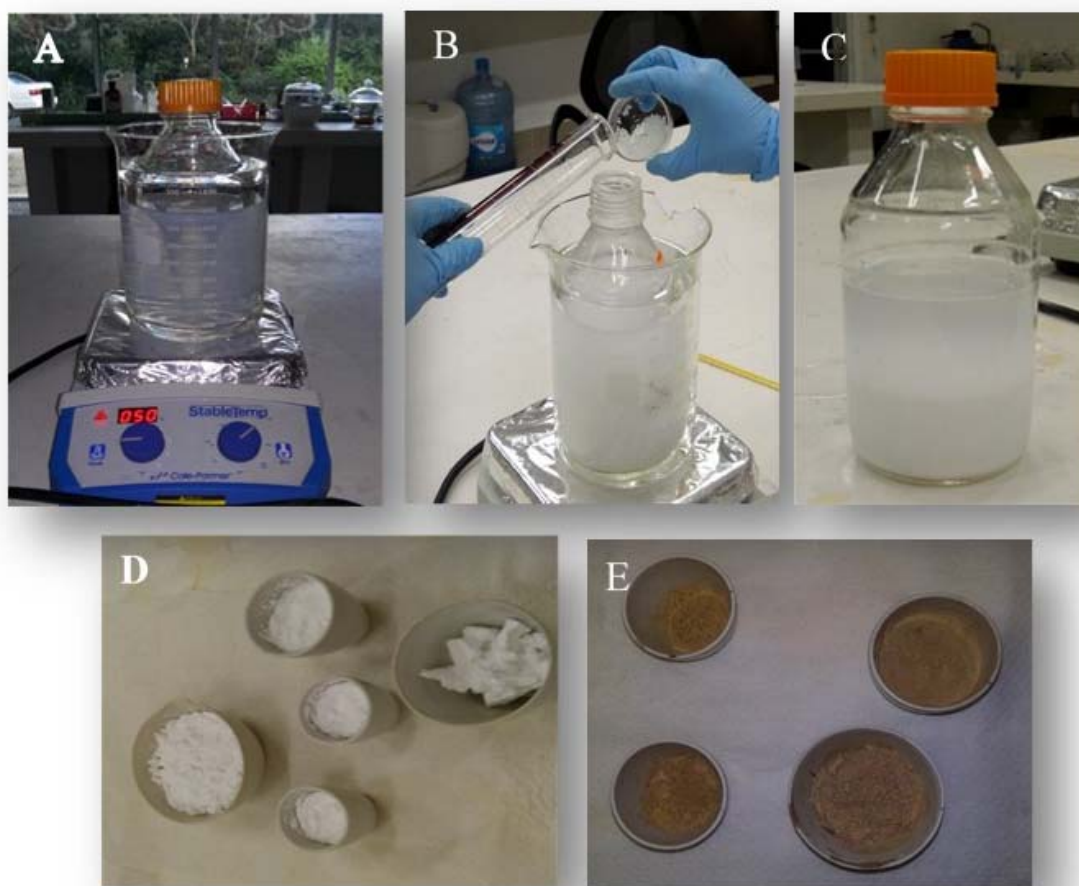


Figura 2.8 Síntesis de soportes y catalizadores. A) Agitación del Pluronic-P123, B) Adición del TEOS, C) Gel obtenido después del tratamiento hidrotérmico D) Soportes secos a temperatura ambiente, E) Catalizadores.

2.4.1. Técnicas de caracterización de los materiales mesoporosos

Se emplearon diferentes técnicas para llevar a cabo la caracterización de los materiales mesoporosos sólidos sintetizados, entre las que se incluyen: Microscopía Electrónica de Barrido con Dispersión de energía de rayos X (SEM-EDX) para conocer su morfología y su composición elemental, Difracción de rayos X (DRX) para el análisis de las fases cristalinas, Dispersión de rayos X de ángulo bajo (SAXS) para establecer sus propiedades estructurales, Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para identificar los grupos funcionales presentes, Fisisorción de N₂ para determinar sus propiedades texturales (área superficial específica (S_{BET}), volumen de poro (V_p), y diámetro de poro (D_p); así como titulación potenciométrica con *n*-butilamina para conocer la fuerza máxima de acidez y el número de sitios ácidos.

2.4.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido con Dispersión de energía de rayos X (SEM-EDX)

Para el análisis de SEM-EDX se empleó un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-6360 LV de alta resolución acoplado a un Electron Dispersion Scanning X-Ray (EDX). Para su análisis las muestras solidas se secaron a 110 °C y se montaron sobre cilindros de cobre y posteriormente se recubrieron con oro para hacerlas conductoras y así poder tener una mejor resolución de las imágenes.

2.4.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

Para el análisis de Difracción de rayos X (DRX) se empleó un equipo Bruker D8-Advance operando con un voltaje de 40kV y una corriente de 30 mA, añadido un ánodo de cobre y radiación CuK α con una longitud de onda de 1.54060 Å. Previo al análisis las muestras se pulverizaron y secaron a 110 °C. Las muestras analizadas se registraron con tiempo de paso de 0.1 s y 0.02 grados de tamaño de paso y rango de 10 a 80 ° en la escala 2 theta.

2.4.1.3. Difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXS)

El análisis de Difracción de rayos X de ángulo bajo (SAXS) se realizó empleando el mismo equipo descrito en la sección 2.4.1.2. Antes del análisis las muestras se pulverizaron y secaron a 110 °C, Las muestras fueron analizadas con tiempo de paso de 0.5 s y 0.009 grados de tamaño de paso y rango de 5 a 10° en la escala 2 theta.

2.4.1.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Para el análisis de Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de los materiales sintetizados, se empleó el mismo equipo que se describe en la sección 2.3.4.

2.4.1.5. Fisisorción de N₂

Las pruebas de Fisisorción de N₂ fueron realizadas en un equipo Micromeritics Tristar 3000 analyzer. Las muestras sólidas se depositaron en celdas para un pretratamiento de desgasificación a vacío a 270 °C durante 16 h aproximadamente, para después realizar el análisis de las muestras.

2.4.1.6. Titulación potenciométrica con *n*-butilamina

La acidez de los soportes y catalizadores sintetizados se evaluó por titulación potenciométrica con *n*-butilamina. Esta técnica se empleó de acuerdo con el trabajo previamente reportado por Cid R. [46]. Se tomaron 0.15 g de muestra y se suspendieron en 50 ml de acetonitrilo puro (Tedía) y se le adicionaron 0.2 mL de una solución titulante de *n*-butilamina 0.025 M (Alfa Aesar). Posteriormente se sometió a agitación vigorosa durante 3 horas y se tomó la primera lectura con un potenciómetro Oakton, esta lectura inicial proporcionó la máxima fuerza ácida de la muestra lo cual es indicado por el potencial inicial de electrodo (E) y es expresado en milivolts (mV). Para cuantificar el número de sitios ácidos presentes en la muestra se prosiguió a neutralizar adicionando 0.2 mL del titulante *n*-butilamina, cada dos minutos, y se tomó la lectura cada vez que se adicionó la solución de *n*-butilamina hasta observar que las lecturas no variaron apreciablemente, lo que indicó el final de la neutralización. La cantidad de *n*-butilamina que se usó durante la neutralización sirvió para conocer el número de sitios ácidos de la muestra lo cual es expresado en (meq *n*-butilamina / g sólido).

La fuerza de los sitios ácidos se clasificó de acuerdo con la escala reportada por Pizzio Vázquez y col. [47]: $E > 100$ mV (sitio ácido muy fuerte), $0 < E < 100$ mV (sitio ácido fuerte), $-100 < E < 0$ mV (sitio débil), $E < -100$ mV (sitio ácido muy débil).

En la **Figura 2.9** se observa el equipo empleado en la titulación potenciométrica con *n*-butilamina de los materiales sintetizados.

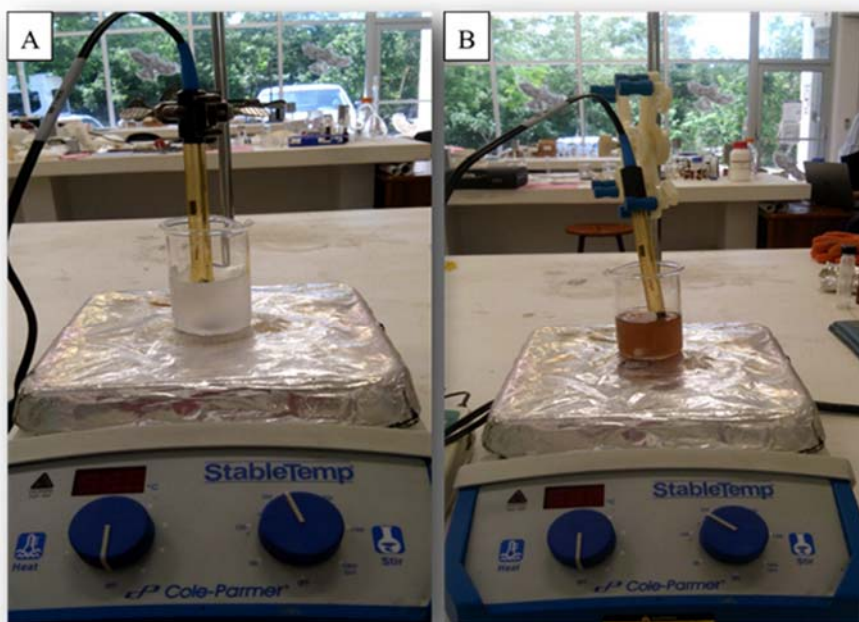


Figura 2.9 Titulación potenciométrica con *n*-butilamina de los materiales sintetizados. A) Soportes, B) Catalizadores.

2.5. Reacción de desoxigenación

La actividad catalítica de los materiales sintetizados (Pd/SBA-15 y Pd-Al/SBA-15) se evaluó en la reacción de DO, en donde se hizo reaccionar el ACU con cada catalizador en un reactor de lecho fijo marca PID modelo Microactivity Reference mostrado en la **Figura 2.10**. Las reacciones se realizaron a 325 °C, a una presión de 30 bar, y con un flujo gaseoso de 50 ml/min (30 % H₂/N₂) usando una mezcla líquida de reacción de 10% de ACU en 90% de dodecano como solvente, que fue alimentada por medio de una bomba HPLC a un flujo constante de 0.25 mL/min. Previo a las reacciones de DO el catalizador se tamizó empleando las mallas 60-100, para obtener un tamaño de partícula entre 250-149 µm. La activación del catalizador se realizó por reducción *in situ* con flujo de H₂ (50 mL/min) a 200 °C por 2 h con una rampa de calentamiento de 2 °C/min y una presión constante (10 bar). Se varió la cantidad colocada en el reactor, siendo ésta de 0.2, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9 g obteniendo una Velocidad Espacial (WHSV) de 6.75, 4.50, 2.70, 1.92 y 1.50 h⁻¹ respectivamente. Durante las reacciones se tomaron muestras del producto líquido cada hora para ser analizadas. Cada reacción se realizó por 6 horas.



Figura 2.10 Reactor de lecho fijo empleado en la reacción de DO.

2.6. Caracterización de los productos de reacción

El producto líquido de la reacción de la DO se analizó por cromatografía de capa fina (CCF) para determinar si aún había triglicéridos en él, en cuyo caso se procedió a destilarlo. Posteriormente el destilado y el residuo que se obtuvo de la destilación se analizaron por cromatografía de capa fina (CCF), cromatografía de gases acoplado a masas (CG-EM) y por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), previamente al análisis de (CG-EM) el residuo obtenido en la destilación se transesterificó y se analizó por CCF. En la **Figura 2.11** se observa el producto líquido obtenido de la reacción de DO.

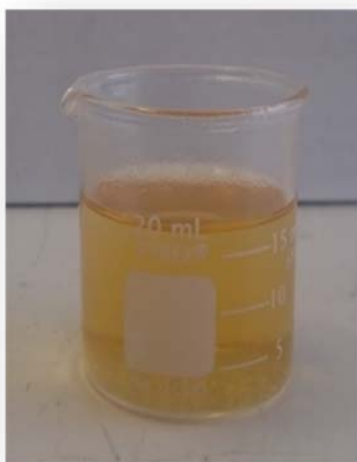


Figura 2.11 Producto líquido de la reacción de DO.

2.6.1. Cromatografía de capa fina (CCF)

Para comprobar la presencia de los triglicéridos del ACU en los productos líquidos de la reacción, se realizó el análisis mediante CCF con el mismo método que se describe en la sección 2.3.5. con la diferencia de que en este caso se empleó el ACU como sustancia de referencia. Así mismo se realizaron pruebas de CCF al destilado, al residuo de la destilación y al residuo transesterificado, a fin de corroborar que ya no había presencia de triglicéridos.

2.6.2. Destilación de los productos de reacción

Los productos de reacción se destilaron para separar la fracción libre de triglicéridos (destilado) de la fracción que contenía triglicéridos (residuo). El residuo se transesterificó posteriormente de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.3.6. La destilación duró aproximadamente 30 minutos a una temperatura máxima de ~ 340 °C. Finalmente, para confirmar que se produjeron FAEEs después de la transesterificación, se empleó el método de CCF como se describe en la sección 2.3.5. excepto que como sustancia de referencia se utilizó un biodiesel elaborado previamente en el laboratorio. En la **Figura 2.12** se observa el sistema utilizado en la destilación.

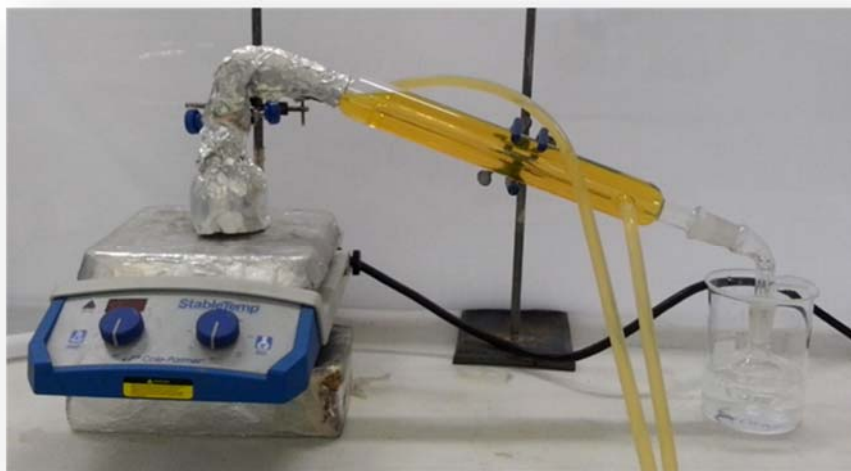


Figura 2.12 Sistema utilizado en la destilación de los productos de reacción.

2.6.3. Análisis de los productos de reacción por CG-EM y FTIR

Para la identificación de los compuestos presentes en la fracción libre de triglicéridos (destilado) se empleó un cromatógrafo de gases (CG), marca Agilent 7890A con automuestreador G4513A acoplado a un espectrómetro de masas 5975C VL MSD con triple-Axis Detector, equipado con una columna Agilent 19091S-413HP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox de 30 m metros de longitud, 320 μm de diámetro interno y 0.25 μm de espesor de película. La temperatura inicial de corrida fue 60 $^{\circ}\text{C}$, la cual se mantuvo durante 5 min, posteriormente la temperatura se elevó hasta 300 $^{\circ}\text{C}$ usando una rampa de calentamiento de 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se mantuvo por 2 min. El tiempo total de corrida para cada muestra fue de 23 min. Se usó helio como gas acarreador a un flujo de 9.92 ml/min, la temperatura del inyector fue de 300 $^{\circ}\text{C}$, inyección Split con una relación de 5:1.

Para la identificación de los compuestos presentes en el residuo de la destilación se empleó el mismo procedimiento descrito en la sección 2.3.8. previo a este análisis de CG-EM el residuo de la destilación se transesterificó

Los resultados de CG-EM los productos líquidos sirvieron para determinar el porcentaje de conversión del ACU, la eliminación de oxígeno del ACU, el rendimiento obtenido por biocombustible, el porcentaje de compuestos oxigenados por biocombustible, así como la relación de isoparafinas a *n*-parafinas para cada biocombustible. Por otra parte, el análisis

de FTIR de los productos líquidos de la reacción se realizó de acuerdo con la metodología descrita en la sección 2.3.4.

2.7. Cálculos de conversión del ACU y rendimientos de productos de reacción

El porcentaje de conversión del ACU se calculó a partir de una estimación de los triglicéridos que no fueron convertidos en la reacción y los triglicéridos que se tenían al inicio de la reacción, es decir, los triglicéridos contenidos en la alimentación. Para ello se aplicó a la siguiente ecuación:

$$X = \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) * 100 \quad (6)$$

En donde:

X = % de conversión.

T = % de área en el cromatograma correspondiente de los FEEs provenientes de los triglicéridos al final de la reacción.

T_0 =% de área en el cromatograma correspondiente de los FEEs provenientes de los triglicéridos en la alimentación.

Por otra parte, el porcentaje de eliminación de oxígeno del ACU se determinó restando el porcentaje de área de los productos oxigenados que se obtuvieron al final de la reacción (alcoholes, cetonas, aldehídos, ésteres, ácidos carboxílicos, amidas y triglicéridos) al total de compuestos oxigenados al inicio de la reacción, que en este caso se aproximó al 100 %, de acuerdo con la caracterización del ACU realizada.

El rendimiento de biocombustibles se determinó clasificando y sumando todos los productos de reacción (parafinas, isoparafinas, cicloparafinas, olefinas, aromáticos y compuestos oxigenados) por biocombustible, considerando tres fracciones de biocombustibles. La biogasolina en el rango de número de carbonos de C_5 a C_{11} , seguido de la bioturbosina en el rango de C_8 a C_{16} y diésel verde en el rango de C_{14} a C_{22} . De acuerdo con esta forma de agrupar los productos de reacción, la suma de los rendimientos de los tres biocombustibles es mayor al 100 %, porque algunos compuestos forman parte de dos fracciones. Por ejemplo el C_{10} forma parte de la biogasolina y también de la bioturbosina.

El porcentaje de compuestos oxigenados por cada biocombustible se determinó multiplicando por 100 la fracción correspondiente a los compuestos oxigenados presentes en él. Finalmente, se determinó para cada biocombustible la relación de isoparafinas a *n*-parafinas.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

3.1. Resultado de la caracterización del ACU

3.1.1. Índice de saponificación

Se determinó el índice de saponificación del ACU, obteniendo un valor de 191.208 mg KOH/g. Comparando este resultado con el reportado para un aceite de canola fresco [48], el cual es uno de los aceites más usados para la fritura de los alimentos, siendo de 189.80 mg KOH/g, se puede decir que el ACU utilizado en el presente estudio no presentó una descomposición o alteración muy grande en sus moléculas de triglicéridos.

A partir del índice de saponificación se calculó el peso molecular promedio de los ácidos grasos del ACU con la ecuación (2), obteniendo un valor de 293.4 g/mol. Ahora bien, los aceites están conformados por triglicéridos principalmente. Por lo tanto, con el peso molecular promedio de los ácidos grasos se estimó el peso molecular promedio de los triglicéridos, es decir del ACU con la ecuación (3) y se obtuvo como resultado 880.2 g/mol. Debido a la mezcla de aceites vegetales contenidos en el ACU es un valor aceptable si se compara con el peso molecular promedio de aceite de canola, siendo de 886.3 g/mol [48].

3.1.2. Índice de acidez

El índice de acidez del ACU fue 1.53 mg KOH/g y el porcentaje de ácidos grasos libres fue de 0.77%. Al comparar el porcentaje de ácidos grasos libres del ACU con datos para aceites vegetales como canola (0.34%) y palma (0.54%) tomados de la literatura [48]. Se confirmó que el ACU no sufrió una gran degradación al ser utilizado para freír los alimentos, sin descartar que parte de la degradación podría atribuirse al tiempo que estuvo almacenado. Por otra parte el índice de acidez obtenido no rebasa por mucho el valor de 1 sugerido para evitar la corrosión de los sistemas de reacción. Además, dado que el ACU se mezcló con dodecano para ser alimentado, por efecto de dilución se redujo aún más el índice de acidez, aunque ya no se determinó para la mezcla. De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se decidió no dar tratamiento a la materia prima para reducir el valor de este parámetro.

3.1.3. Composición del ACU

Los resultados de CG-EM del ACU se muestran en la **Tabla 3.1** en donde se observa la composición del ACU transesterificado, conformado principalmente de ésteres etílicos de ácidos grasos insaturados, una pequeña cantidad de ácidos grasos libres, principalmente insaturados; aldehídos, alcoholes y trazas de compuestos nitrogenados. La composición elemental determinada mediante el análisis CHNS/O se muestra en la **Tabla 3.2**, comparando el ACU empleado en este proyecto con el aceite de *Jatropha* [49], soya [50] y triestearina indica que el ACU contiene un bajo porcentaje de hidrógeno debido al importante número de insaturaciones que éste contiene. El porcentaje de nitrógeno identificado y cuantificado, probablemente se deba a que se transfirieron trazas de compuestos nitrogenados provenientes de los alimentos, ya que el ACU fue empleado para la fritura de alimentos. También llama la atención el alto porcentaje de carbono, lo cual está más bien relacionado con el bajo contenido de hidrógeno en comparación con los aceites con los cuales es comparado. Considerando que el ACU está conformado en su mayoría de cadenas largas de ácidos grasos prevé la obtención de biocombustibles incluyendo los correspondientes a biogasolina, diésel verde y bioturbosina. Finalmente se observa mayor porcentaje oxígeno en el ACU como resultado de la degradación al ser utilizado para la fritura de alimentos y probablemente debito también al tiempo que estuvo almacenado.

Tabla 3.1 Compuestos identificados en el ACU después de ser transesterificado.

Compuestos	Notación	Área %
Ácido hexanoico	$C_6H_{12}O_2$	2.4
Ácido 9-octadecenoico	$C_{18}H_{34}O_2$	0.05
Ácido 11-octadecenoico	$C_{18}H_{34}O_2$	0.67
Ácido 13-octadecenoico	$C_{18}H_{34}O_2$	0.28
Ácido 13-eicosenoico	$C_{20}H_{38}O_2$	0.07
Ester etílico de ácido pentanoico	$C_7H_{14}O_2$	0.26
Ester etílico de ácido hexanoico	$C_8H_{16}O_2$	0.37
Ester etílico de ácido tetradecanoico	$C_{16}H_{32}O_2$	0.54
Ester etílico de ácido pentadecanoico	$C_{17}H_{34}O_2$	0.18
Ester etílico de ácido 9-hexadecenoico	$C_{18}H_{34}O_2$	1.24
Ester etílico de ácido 11-hexadecenoico	$C_{18}H_{34}O_2$	0.06
Ester etílico de ácido hexadecanoico	$C_{18}H_{36}O_2$	8.87
Ester etílico de ácido 9-hexadecenoico	$C_{18}H_{34}O_2$	0.15
Ester etílico de ácido heptadecanoico	$C_{19}H_{38}O_2$	0.48
Palmitato de isopropilo	$C_{19}H_{38}O_2$	0.2
Ester etílico de ácido 9-heptadecenoico	$C_{19}H_{36}O_2$	0.07
Ester etílico de ácido 9, 12-octadienoico	$C_{20}H_{36}O_2$	27.52
Ester etílico de ácido 10-octadecenoico	$C_{20}H_{38}O_2$	3.82
Ester etílico de ácido 11-octadecenoico	$C_{20}H_{38}O_2$	38.37
Ester etílico de ácido octadecanoico	$C_{20}H_{40}O_2$	4.75
Ester etílico de ácido 5, 8, 11, 14-eicosatetraenoico	$C_{21}H_{34}O_2$	0.23
Estearato de isopropilo	$C_{21}H_{42}O_2$	0.17
Ester etílico de ácido nonadecanoico	$C_{21}H_{42}O_2$	0.25
Ester etílico de ácido 4,7,10,13,16,19-docosahexaenoico	$C_{23}H_{34}O_2$	0.5
Ester etílico de ácido 7,10,13,16,19-docosapentaenoico	$C_{23}H_{36}O_2$	0.22
Tetracosanoato de etilo	$C_{26}H_{52}O_2$	0.1
E-11-Hexadecenal	$C_{16}H_{30}O_2$	0.06
(Z)-9,17-octadecadienal	$C_{18}H_{32}O$	0.17

Continuación de la **Tabla 3.1**.

Compuestos	Notación	Área %
cis,cis,cis-7,10,13-hexadecatrienal	C ₁₆ H ₂₆ O	0.27
9,12,15-octadecatrienol	C ₁₈ H ₃₂ O	0.45
9,12-Octadecadienol	C ₁₈ H ₃₄ O	0.23
2,13-octadecadienol,12-metil	C ₁₉ H ₃₆ O	0.08
Estigmasterol	C ₂₉ H ₄₈ O	0.39
Gamma.-Sitosterol	C ₂₉ H ₅₀ O	3.99
(S)-Oxiranemetanol	C ₃ H ₆ O ₂	0.71
9-Octadecenamida	C ₁₈ H ₃₅ NO	0.44
N,N-dimetil 9-octadecenamida	C ₂₀ H ₃₉ NO	0.23

Tabla 3.2 Comparación de análisis elemental (CHNS/O) de ACU con respecto a otros aceites de referencia.

Muestra/Elemento (%)	N	C	H	S	O
ACU	0.22	83.15	3.00	0	13.63
Jatropha [49]	-	78.2	12.4	4	9.5
Soya [50]	-	80	11	-	9
Triestearina	-	76.8	12.4	-	10.8

3.1.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) del ACU

En la **Figura 3.1** se observa el espectro de FTIR del ACU mostrando las señales características de los aceites vegetales en el rango de 500 a 4000 cm⁻¹. Los triglicéridos son los componentes principales en los aceites, indicando señales predominantes de este tipo de compuestos en el espectro. Las señales que representan los grupos funcionales de las cadenas alifáticas de los triglicéridos se pueden observar a partir de la señal ubicada en

3005 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del C=C (*cis*) de las cadenas con doble enlace y otras dos señales fuertes en 2925 cm^{-1} y 2855 cm^{-1} que son atribuidos a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas respectivamente, de grupos alifáticos CH en CH_2 y CH_3 . La única señal intensa que aparece en 1746 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento del grupo C=O de los triglicéridos, es decir del grupo funcional carbonilo del éster en los triglicéridos. La señal más pequeña en 1645 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del grupo C=C (*cis*) presente en algunas de las cadenas insaturadas, mientras la señal en 1466 cm^{-1} es principalmente atribuida a las vibraciones de flexión de tijera de grupos CH_2 y CH_3 y en 1374 cm^{-1} corresponde a las vibraciones simétricas de grupos CH_3 . Las señales entre las bandas 1161-1098 cm^{-1} son atribuidos a las vibraciones de estiramiento del grupo C-O del éster y CH_2 y por último la señal en 722 cm^{-1} se debe a la superposición de la vibración oscilante de $(\text{CH}_2)_n$ [51-54].

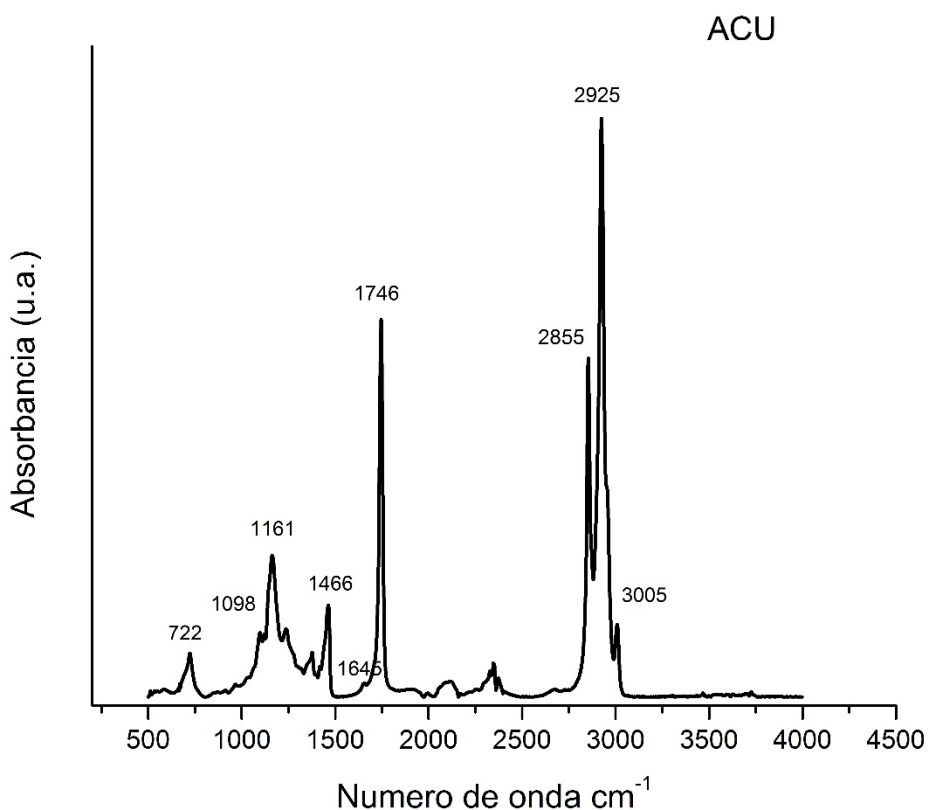


Figura 3.1 Espectro de FTIR del ACU.

3.2. Resultados de la caracterización de los soportes y catalizadores sintetizados

3.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido con Dispersión de energía de rayos X (SEM-EDX)

Para establecer la morfología de los materiales, el análisis mediante SEM reveló las partículas de los soportes y catalizadores como se muestra en la **Figura 3.2**. La SBA-15 presentó principalmente formas de esferas y bastones que son características de este tipo de materiales, lo cual está de acuerdo con lo reportado por otros autores [55]. En el material Al-SBA-15 se pudo observar la misma morfología que la SBA-15, indicando que la incorporación de aluminio en la SBA-15 no tiene efecto evidente sobre la morfología macroscópica del soporte, lo cual está de acuerdo con lo reportado por otros autores [56]. Por otra parte en la micrografía de los catalizadores se pueden apreciar agregados de partículas regulares en forma de bastones y esferas, revelando que la incorporación del Paladio en los poros de la SBA-15 y en Al-SBA-15 no realizó ningún cambio aparente en su morfología; es decir las partículas morfológicas son similares a sus correspondientes soportes.

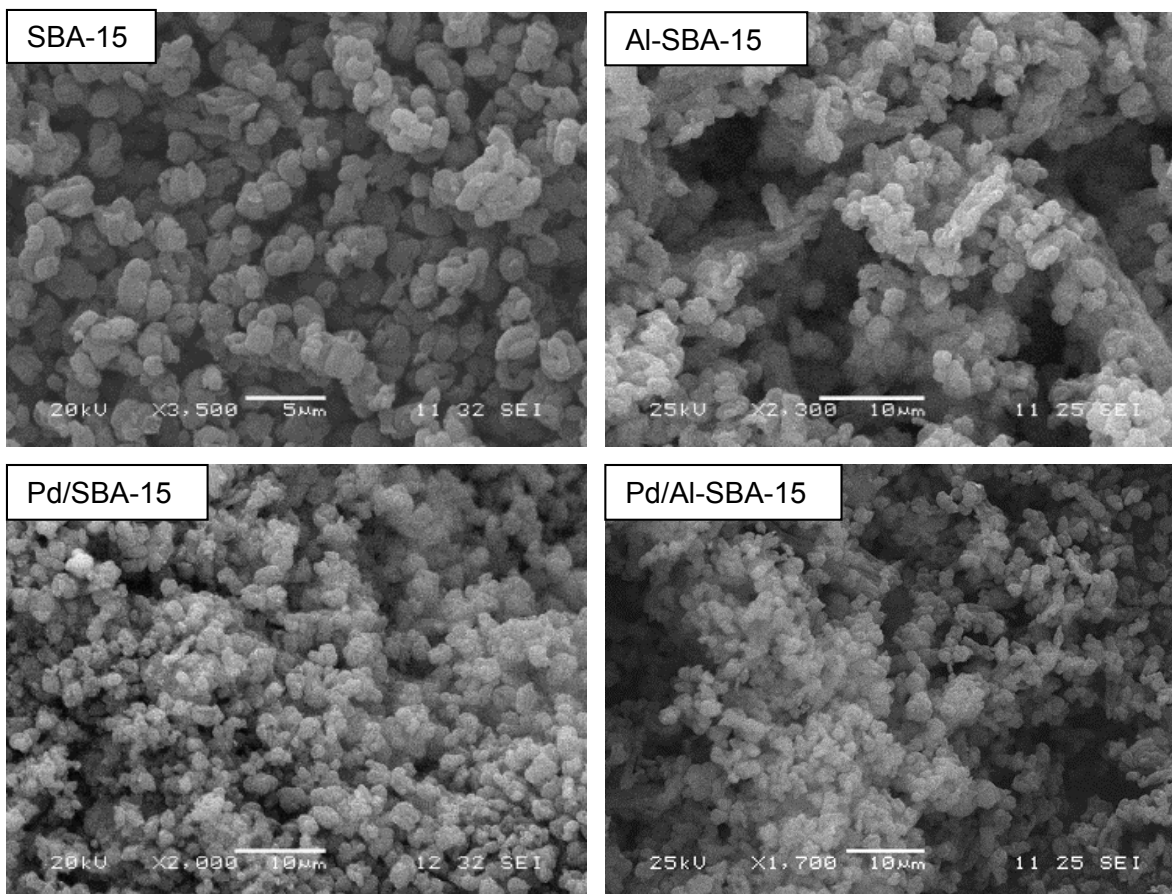


Figura 3.2 Micrografía SEM de los soportes y catalizadores sintetizados.

Se analizaron 5 sitios diferentes de los soportes y catalizadores para conocer su composición elemental mediante la técnica SEM-EDX para determinar el porcentaje en peso y porcentaje atómico como se muestra en las **Tablas 3.3** y **3.4**. Se observan en la **Tabla 3.3** los resultados de los soportes demostrando que el porcentaje elemental de O y Si cambia al adicionar aluminio a la SBA-15. El porcentaje de oxígeno aumenta de un 58 a 60% y el de Si decrece de un 41 a 39%. Sin embargo el aluminio no se ve cuantificado por esta técnica. En reportes de trabajos previos [57, 58] se menciona que solo una pequeña cantidad del aluminio se encuentra incorporado en la superficie del material, mientras que la mayor cantidad de metal se encuentra ubicado en la estructura del soporte.

En la **Tabla 3.4** se observan los resultados del análisis elemental obtenido para los catalizadores, indicando que al adicionar el paladio en los soportes ocurre un cambio mínimo en la cantidad elemental de O y Si. Así mismo la técnica nos confirma el porcentaje

de Pd incorporado por el método de impregnación incipiente. El porcentaje nominal o teórico es de 3% en cada catalizador y el análisis detectó 2.34% para el Pd/SBA-15 y 2.5% para el Pd/Al-SBA-15 esta diferencia de porcentajes puede ser atribuido a la pérdida del metal durante la impregnación.

Tabla 3.3 Porcentaje en peso y atómico de los soportes obtenidos por análisis elemental EDX.

Elemento	SBA-15		Al-SBA-15	
	Peso %	Atómico %	Peso %	Atómico %
O	58.74	71.44	60.73	72.92
Si	41.22	28.85	39.26	26.91
Al	0	0	0	0
$\Sigma=$	100.00	100.00	100.00	100.00

Tabla 3.4 Porcentaje en peso y atómico de los catalizadores obtenido por análisis elemental EDX.

Elemento	Pd/SBA-15		Pd-Al-SBA-15	
	Peso %	Atómico %	Peso %	Atómico %
O	61.22	74.33	60.26	73.62
Si	36.43	25.23	37.20	25.84
Al	0	0	0	0
Pd	2.34	0.42	2.53	0.46
$\Sigma=$	100.00	100.00	100.00	100.00

Para demostrar la existencia de los metales en los soportes se observan en la **Figura 3.3** con puntos rojos la distribución del paladio presente en los materiales confirmando la dispersión que se logró obtener durante la síntesis.

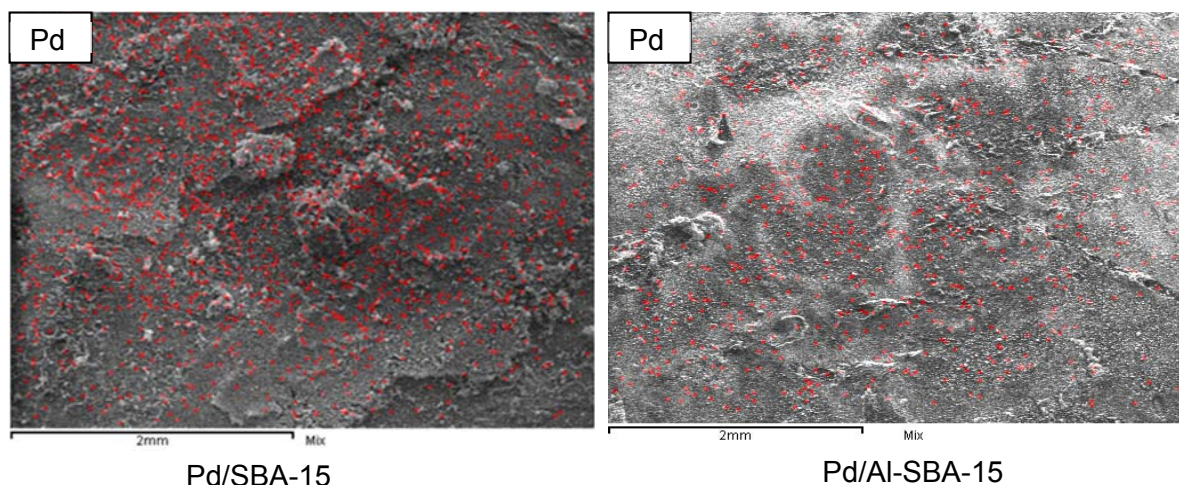


Figura 3.3 Mapeo EDX de la incorporación de paladio en los catalizadores sintetizados.

3.2.2. Difracción de rayos X (DRX) de los soportes y catalizadores

La **Figura 3.4** muestra los patrones de difracción de rayos X en ángulo alto 2θ de los soportes y catalizadores. Se observa en los materiales una reflexión a los 23° , que identifica un ordenamiento estructural característico de los materiales mesoporosos [55]. El pico ancho a 2θ de 23° indexado en el plano (100) se atribuye a la sílice SBA-15, correspondiente a los soportes sintetizados, sin embargo en el material que contiene aluminio (Al-SBA-15) no se observa en su patrón de difracción la presencia de dicho metal, debido a que no se observan picos de difracción de reflexiones cristalinas de aluminio que revele que existe este metal. Esto es debido a que la mayor carga de aluminio se encuentra incorporado en la estructura del soporte y solo una pequeña cantidad se encuentra en la superficie, como ha sido mencionado por otros autores [56]. Esto indica que la cantidad de Al superficial está por debajo del límite de detección del equipo.

En la **Figura 3.4** se observan también los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores (Pd/SBA-15 y Pd/Al-SBA-15). Estos resultados demuestran que la incorporación de paladio no tiene efecto significativo en las propiedades texturales de los

soportes (SBA-15 y Al-SBA-15). En los patrones de difracción se observa que al incorporar el paladio en los materiales se presenta un pico de mayor intensidad en $2\theta = 33.62^\circ$ asignable al PdO [59] y otros tres picos con intensidad baja en $2\theta = 41.90^\circ$, 54.66° y 60.41° , que pueden ser indexados a los planos de red (111), (200), (220) y (311) respectivamente, que también corresponden al PdO con una estructura cristalina cúbica centrada en la cara [55, 60]. El tamaño de cristal del paladio es calculado mediante la ecuación de Scherrer [61] utilizando el pico más fuerte ($2\theta = 33.62^\circ$) los resultados se reportan en la **Tabla 3.5**.

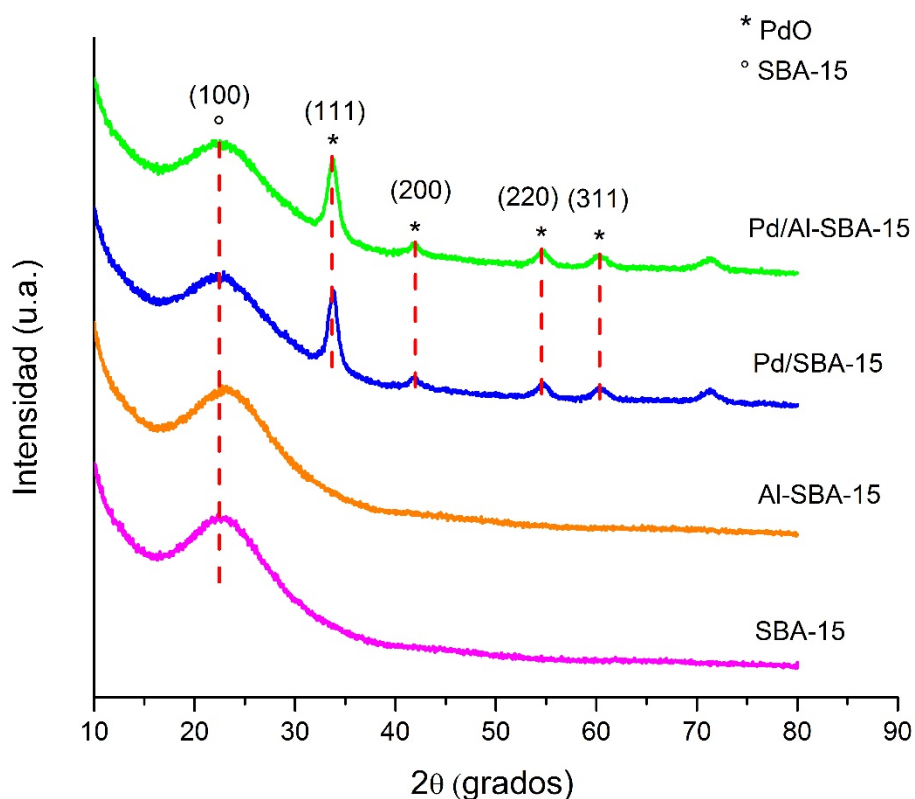


Figura 3.4 Difractograma de rayos X de los soportes y catalizadores sintetizados.

3.2.3. Dispersión de rayos X de ángulo bajo (SAXS) de los soportes y catalizadores

En la **Figura 3.5** se muestran los patrones de difracción de rayos X a bajo ángulo (SAXS) de los soportes y catalizadores. Se observa en los espectros un pico muy intenso que se encuentra a 0.87° indexado en el plano (100) y dos picos débiles a 1.53° y 1.77° , los cuales corresponden a los planos (110) y (200) respectivamente, indicando mesoporos ordenados y que están asociados con una estructura hexagonal 2 dimensional de simetría $P6mm$ típica de materiales mesoporos SBA-15 según la literatura [62-64]. Estos resultados confirman que los materiales sintetizados son SBA-15 y que al incorporar aluminio y paladio no se producen cambios importantes en su estructura hexagonal, ya que los planos de difracción se observan similares a la SBA-15, manteniendo así las características típicas de estos materiales que va de acuerdo con lo reportado previamente por otros autores [40, 65].

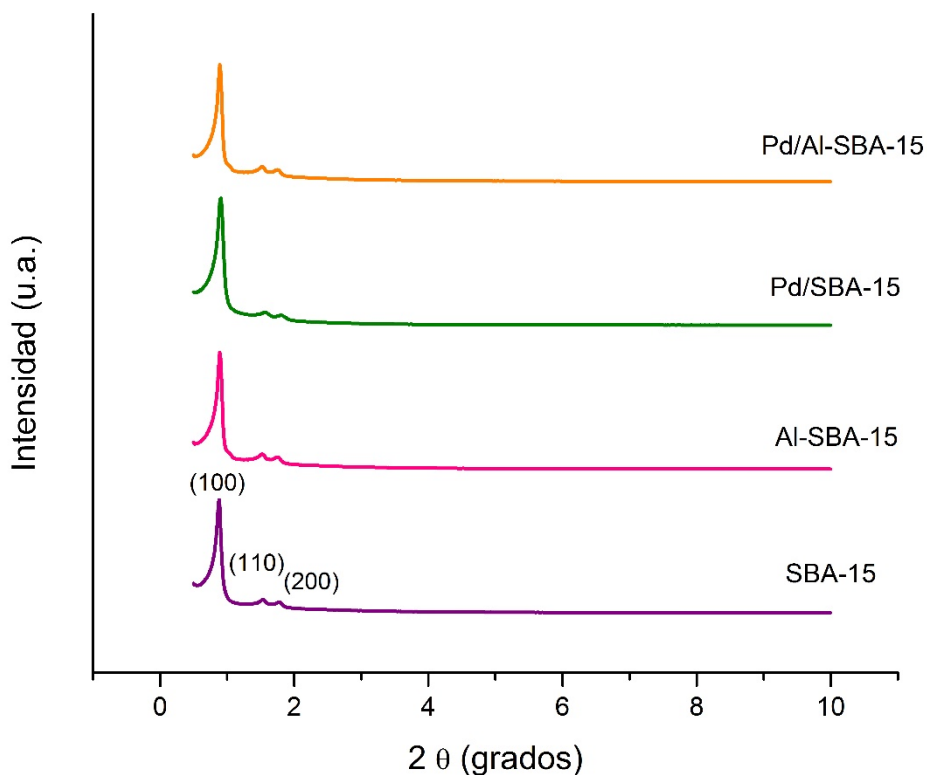


Figura 3.5 Difractograma de rayos X de ángulo bajo (SAXS) de los soportes y catalizadores sintetizados.

3.2.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

En la **Figura 3.6** se observan los espectros de FTIR de los soportes (SBA-15 y Al-SBA-15) y catalizadores (Pd/SBA-15 y Pd/Al-SBA-15) en el rango 500-4000 cm^{-1} . Se observan en estos materiales las 4 bandas principales características de los materiales silíceos (SBA-15). En la SBA-15 sintetizada; así como una banda a 499 cm^{-1} la cual es asignada al Si-O-Si y O-Si-O, otra banda más débil a 804 cm^{-1} , esto es debido a los modos de estiramiento simétricos Si-O-Si, así también una banda a 969 cm^{-1} correspondiente al Si-O y una banda con mayor intensidad a 1060 cm^{-1} , debido a los modos de estiramiento asimétrico Si-O-Si. Adicionalmente, se observan en la región 2348-3383 cm^{-1} las vibraciones de estiramiento de moléculas de agua fisisorbida en el material. Cuando es incorporado el aluminio a la SBA-15 se observan en el material Al-SBA-15 las mismas bandas que para la SBA-15 y cuando se realiza la impregnación con paladio a los soportes ocurre un decremento en la intensidad de las bandas 804 cm^{-1} y 969 cm^{-1} en ambos catalizadores. Esto confirma que los modos de estiramiento simétricos Si-O-Si fueron sustituidos por el paladio cuando fue llevada a cabo la impregnación. Sin embargo se observa en los materiales que permanecen inalteradas las 4 bandas principales características de la SBA-15, indicando que el material no sufrió cambios importantes en su estructura después de la incorporación del paladio y el aluminio [66].

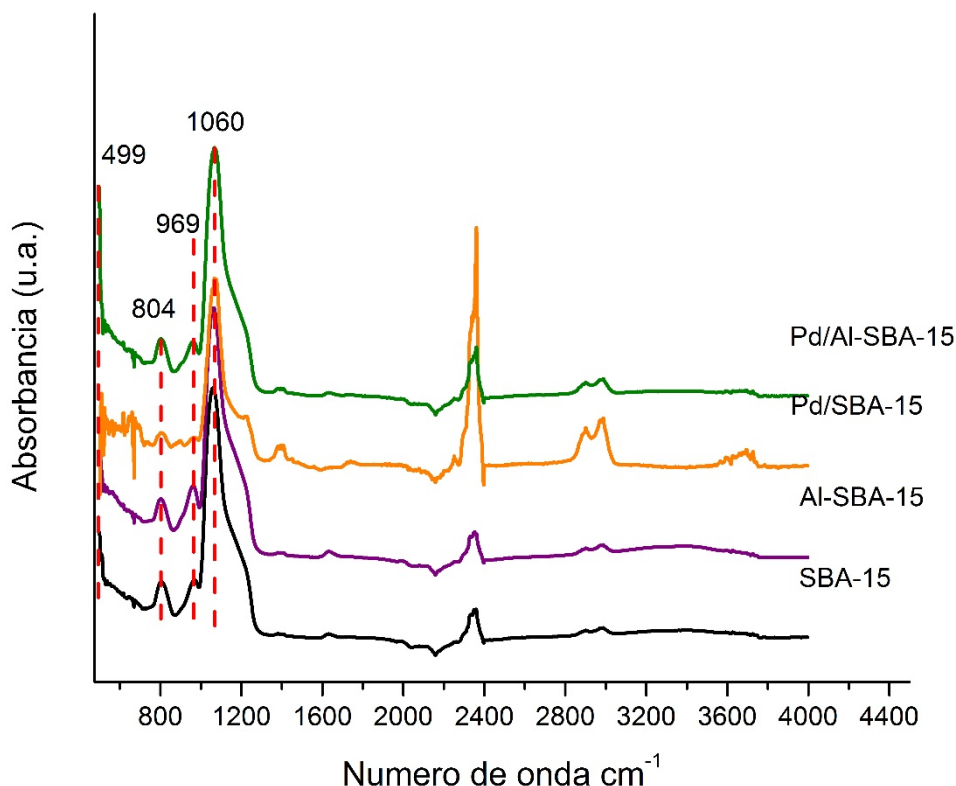


Figura 3.6 FTIR de los soportes y catalizadores sintetizados (SBA-15, Al-SBA15, Pd/SBA-15 y Pd/Al-SBA-15).

3.2.5. Fisisorción de N₂ de los soportes y catalizadores

La caracterización textural de la superficie de los soportes y catalizadores sintetizados se determinó a partir de técnica de Fisisorción de Nitrógeno. Mediante el método Brunauer-Emmer-Teller (BET) [67] se determinó el área específica, diámetro de poro, y volumen de poro. Por otra parte se determinó el tamaño de cristal del paladio con la ecuación de Scherrer [61]. Los resultados se muestran en la **Tabla 3.5**. En la SBA-15 se observa una área específica (S_{BET}) de $\sim 1008 \text{ m}^2/\text{g}$, un diámetro de poro (D_{poro}) de $\sim 48 \text{ \AA}$ y un volumen de poro (V_{poro}) de $1.16 \text{ cm}^3/\text{g}$, estos resultados son similares a los encontrados en estudios previamente reportados [64]. Con la incorporación de aluminio a la SBA-15 (Al-SBA-15), los valores de las propiedades texturales (S_{BET} , D_{poro} y V_{poro}) son incrementadas en 1.6, 2, 4.3% respectivamente en relación con el soporte, así mismo en otros estudios se ha reportado el incremento en las propiedades texturales en la SBA-15 con la incorporación de aluminio [68] debido a que el metal se encuentra incorporado en la estructura de la SBA-

15. Por otra parte, el catalizador Pd/SBA-15 exhibe un menor tamaño de cristal comparado con el Pd/Al-SBA-15, que va de 7.35 a 9.78 nm respectivamente. La adición de paladio en cada soporte causa un decrecimiento en sus propiedades texturales. Para el catalizador Pd/SBA-15 los valores (S_{BET} , D_{poro} y V_{poro}) disminuyen en 18.9, 1.2 y 17.2% y en el caso del Pd/Al-SBA-15 decrecen un 27.1, 18.9 y 40.4% respectivamente, esto es debido a que las partículas del metal bloquean parte de los poros del soporte.

Tabla 3.5 Propiedades texturales de los soportes y catalizadores sintetizados.

Materiales	S_{BET} (m^2/g)	D_{poro} (Å)	V_{poro} (cm^3/g)	Tamaño de cristal (nm)
SBA-15	1,008.33	47.67	1.16	-
Al-SBA-15	1,025.36	48.76	1.21	-
Pd/SBA-15	816.87	47.18	0.96	7.35
Pd/Al-SBA15	746.78	39.54	0.72	9.78

En la **Figura 3.7** se muestran las isotermas de estos materiales. Se observa en los soportes y catalizadores isotermas tipo IV, típicas de materiales mesoporosos de acuerdo a la IUPAC [49], los cuales presentan diámetros que van de ~3.5 a 6.5 nm como se observa en la **Figura 3.8**, considerando que el diámetro reportado de los triglicéridos es alrededor de 0.6 nm [69], prevé una mayor difusión de estas moléculas hacia los poros de los soportes sintetizados. Por otra parte en la **Figura 3.7** se observa que la SBA-15 tiene un ciclo de histéresis H1 formado en la P/Po en el rango de 0.55 a 0.84, lo cual corresponde a poros regulares con canales interconectados, o bien poros de forma tubular de tamaño uniforme. Estos resultados son similares a los reportados previamente para materiales similares [46]. De igual forma el soporte Al-SBA-15 presenta el mismo ciclo de histéresis de tipo H1 formado en la P/Po de 0.54 a 0.76, lo cual también ha sido reportado por otros autores [47]. Esto indica que al incorporar aluminio a la SBA-15 no se provocaron cambios mayores en sus poros.

Por otra parte las isotermas de los catalizadores muestran que la incorporación de paladio en los soportes no afecta su estructura, conservando el mismo de isoterma tipo IV y la misma histéresis tipo H1 formada en el intervalo de la P/P_0 de 0.44 a 0.98 para el catalizador Pd/SBA-15; mientras que para el Pd/Al-SBA-15 se presenta en el rango de P/P_0 de 0.40 a 0.98. Así también se observa el decremento en el volumen de adsorción cuando se incorpora el paladio en la superficie de los poros. Esto podría ser atribuido a que las partículas de este metal causan un bloqueo en los poros, resultando un decremento de las propiedades texturales de estos materiales como se observa en la **Tabla 3.5**.

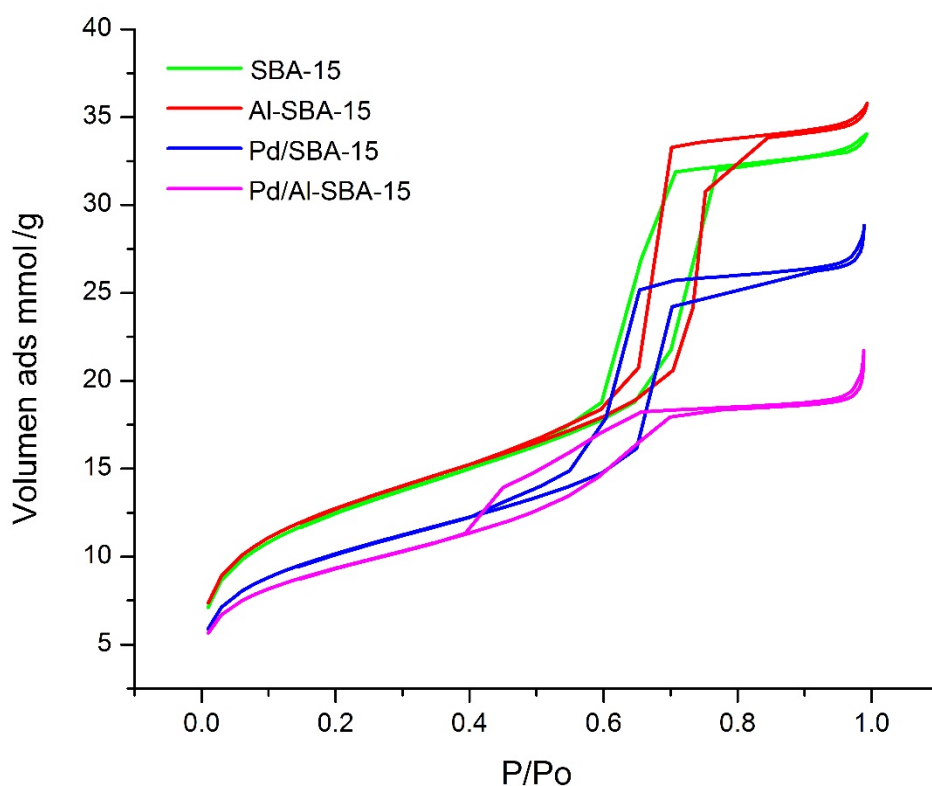


Figura 3.7 Isotermas de los soportes y catalizadores sintetizados.

En la **Figura 3.8** se observa la distribución de tamaño de poro de los soportes y catalizadores calculado a partir del método propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (BJH). En la SBA-15 se observa que predominan mesoporos con un diámetro de ~5.6 nm. Cuando es incorporado aluminio a la SBA-15 (Al-SBA-15) el diámetro de poro incrementa a ~6.5

nm, la distribución disminuye y la intensidad aumenta significativamente. Al incorporar paladio a los soportes, el catalizador Pd/SBA-15 presenta un diámetro de poro similar a la SBA-15, pero el Pd/Al-SBA-15 presenta una disminución significativa de diámetro de poro, en la que prevalecen poros de ~3.5 nm, así mismo se observa que la distribución e intensidad es significativamente mayor.

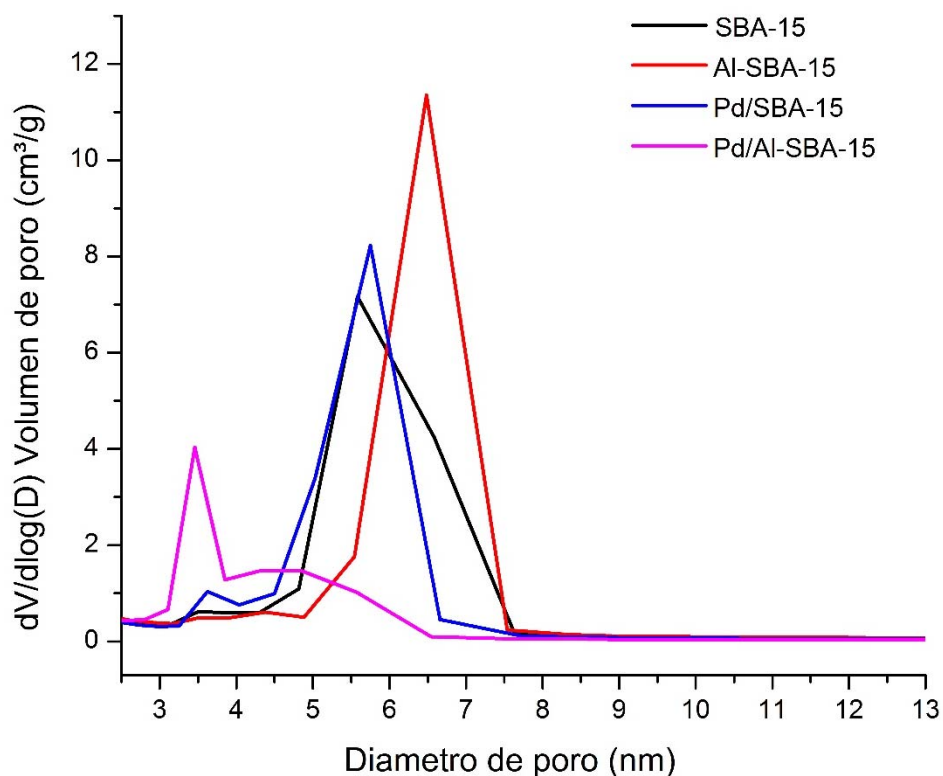


Figura 3.8 Distribución de diámetro de poro de los soportes y catalizadores sintetizados.

3.2.6. Titulación potenciométrica con *n*-butilamina

En la **Tabla 3.6** se reporta la acidez determinada para los soportes y catalizadores sintetizados en este estudio. Se observó en los soportes sitios ácidos fuertes; sin embargo en Al-SBA-15 su máxima fuerza ácida ($E = 57.5 \text{ mV}$) es mucho mayor que para el soporte SBA-15 ($E = 14.7 \text{ mV}$). Este es el efecto buscado y es debido a la incorporación de aluminio en Al-SBA-15, ya que el aluminio tiene la capacidad de conceder propiedades ácidas a los soportes. Así también se observó que al impregnar con paladio ambos soportes siguen conteniendo sitios ácidos fuertes, sin embargo decreció la fuerza ácida máxima para Pd/SBA-15 ($E = 12.5 \text{ mV}$) y para Pd/Al-SBA-15 ($E = 38.4 \text{ mV}$). Esto indica que la acidez del

soporte fue disminuida debido a la dispersión de paladio sobre el soporte bloqueando de este modo algunas partículas de aluminio que se encontraban en la superficie. Por otra parte el número de sitios ácidos en los soportes y catalizadores se mantuvo en 4.2–4.6 meq n-butilamina / g sólido.

Tabla 3.6 Fuerza ácida máxima y número de sitios ácidos de los soportes y catalizadores sintetizados.

Muestra	Máxima fuerza ácida E (mV)	Número de sitios ácidos (meq n-butilamina / g sólido)
SBA-15	14.7	4.4
Al-SBA-15	57.5	4.2
Pd/SBA-15	12.5	4.6
Pd/Al-SBA-15	38.4	4.4

3.3. Resultado de las pruebas de actividad catalítica de la DO

3.3.1. FTIR de los productos de reacción

En las **Figuras 3.9 y 3.10** se muestran los espectros de los productos líquidos de la reacción de DO alimentando ACU al 10% v/v en dodecano, utilizando los catalizadores Pd/SBA-15 y Pd/Al-SBA-15, respectivamente. En los espectros FTIR de la alimentación se pueden ver todas las señales características del ACU, excepto que las intensidades de algunas señales disminuyen debido al solvente usado. En los espectros de los productos de la DO sobre ambos catalizadores se observa que aún permanecen algunas señales características del ACU. La señal 3005 cm^{-1} que apareció en el ACU ya no se observa, esto indica que el hidrógeno alimentado en las reacciones saturó la mayor parte de los dobles enlaces del grupo $-\text{CH}=\text{CH}-$, las señales fuertes que aparecen juntas en 2925cm^{-1} y 2855cm^{-1} permanecen en los productos de reacción, estos son debido a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas respectivamente de grupos alifáticos CH en CH_2 y CH_3 . Se observa también una señal en 1746 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramiento del grupo C=O de los triglicéridos, es decir del grupo funcional éster, esto indica que los triglicéridos no se convirtieron totalmente. La señal más pequeña que apareció en el ACU en 1645.04 cm^{-1} que corresponde a la vibración de estiramiento del grupo C=C cis de las cadenas insaturadas ya no se observa en los productos de reacción, debido a que el hidrógeno saturó la mayoría de los dobles enlaces presentes en el ACU,

mientras que la señal en 1466 cm^{-1} permanece y esto es atribuido a las vibraciones de flexión de tijera de grupos CH_2 y CH_3 , así como también permanece la señal 1374 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones simétricas de grupos CH_3 . Las señales que aparecieron en el ACU entre las bandas $1161\text{-}1098\text{ cm}^{-1}$ se siguen observando en menor intensidad en las reacciones con Pd/SBA-15 y Pd/Al-SBA-15, éstos son atribuidos a las vibraciones de estiramiento de grupos C-O éster y CH_2 indicando que los triglicéridos no se convirtieron en su totalidad. Por último la señal en 722 cm^{-1} sigue observándose en los productos debido a la superposición de la vibración oscilante de $(\text{CH}_2)_n$ [51, 52, 54].

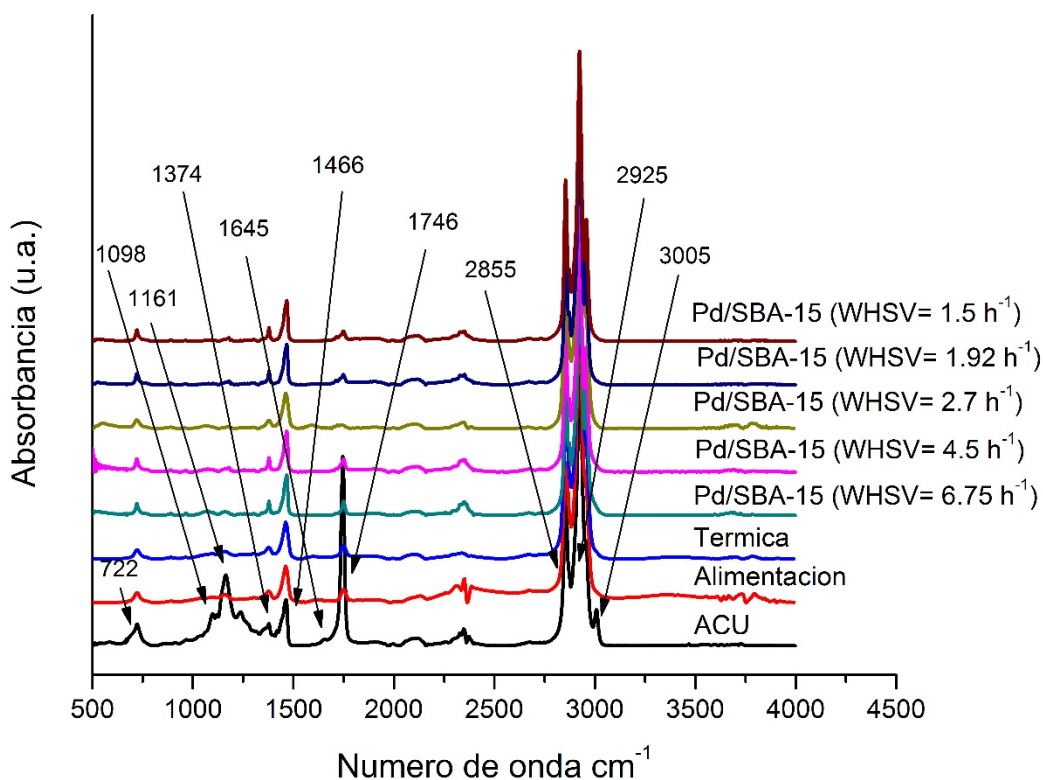


Figura 3.9 Espectros de FTIR de los productos de la DO de ACU al 10% Vol. en dodecano sobre Pd/SBA-15 variando la WHSV.

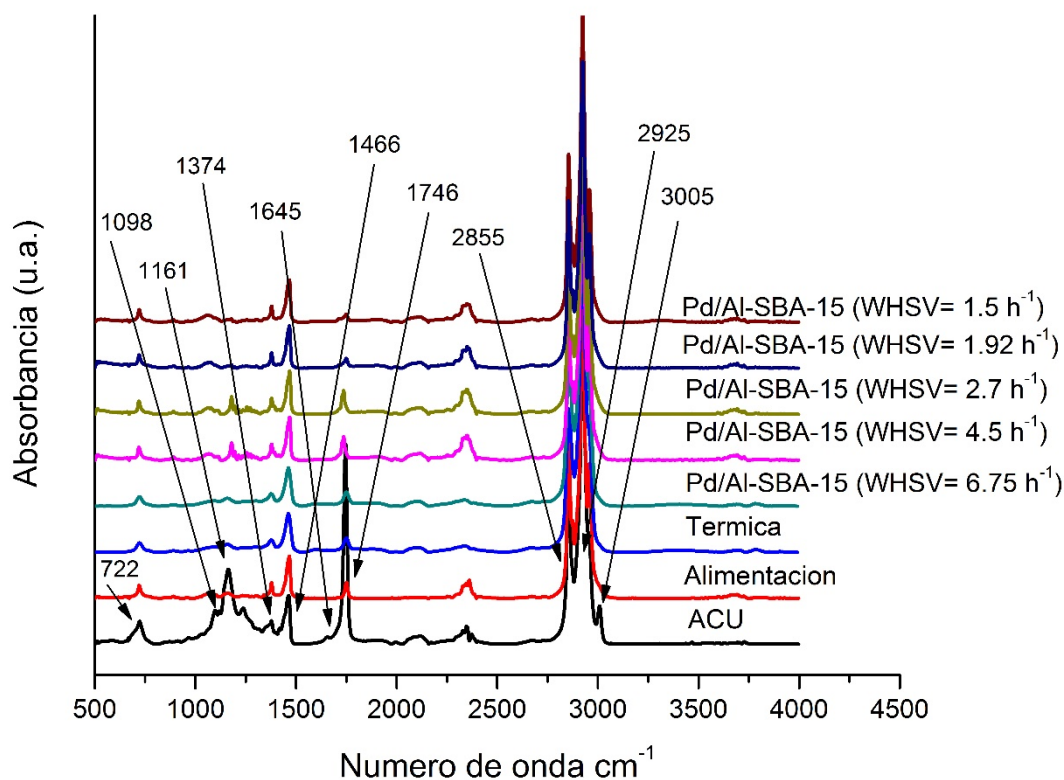


Figura 3.10 Espectros de FTIR de los productos de la DO de ACU al 10% Vol. en dodecane sobre Pd/Al-SBA-15 variando la WHSV.

3.3.2. Productos de la DO del ACU

En las **Tablas 3.7 y 3.8** se observan los productos obtenidos de la DO de ACU con los catalizadores Pd/SBA-15 y Pd/Al-SBA-15. En la DO de ACU para ambos catalizadores se observan varios productos los cuales fueron agrupados en la siguiente manera: parafinas, isoparafinas, cicloparafinas, olefinas, aromáticos y compuestos oxigenados. Como se sabe la reacción de DO ocurre en varias etapas, la primera etapa de la DO es la saturación con hidrógeno en las moléculas de los triglicéridos; posteriormente el rompimiento o craqueo de los triglicéridos y por último la desoxigenación de las moléculas, para enseguida, obtener parafinas saturadas. En base a esto se observó que la primera etapa no se realizó completamente para todos los triglicéridos, la presencia de olefinas en los productos de reacción señala que no ocurrió una saturación completa en las moléculas de los triglicéridos pero si se logró el rompimiento de los triglicéridos y la desoxigenación de estas moléculas obteniendo como producto las olefinas. Por otro lado, la presencia de olefinas cortas se

puede explicar en función del rompimiento de los hidrocarburos largos formados en etapas intermedias de la reacción que no se pudieron saturar por completo. También se observa que durante la DO del ACU ocurren reacciones intermediarias produciendo compuestos oxigenados como: alcoholes, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos y aldehídos (**Tablas 3.7 y 3.8**) como ha sido reportado en otros estudios [15, 70, 71]. Esto nos indica que la reacción de DO no fue completada para una parte de los triglicéridos y de los ácidos carboxílicos formados a partir de los primeros, como se observa en las mismas tablas. Esto puede ser atribuido en parte al envenenamiento que los catalizadores sufren debido a las impurezas provenientes de la reacción, principalmente debido al monóxido de carbono, así como de otros compuestos presentes en menor medida, incluyendo trazas de compuestos nitrogenados presentes en el ACU (**Tabla 3.1 y 3.2**), ya que estos se enlazan fuertemente a los sitios activos del sólido dejando de estar disponibles para la reacción catalítica [72]. Por otra parte, el envenenamiento puede ser atribuido también al ensuciamiento de los catalizadores con depósitos carbonosos como es el coque que se va formando progresivamente en el transcurso de la reacción, ocasionando una pérdida de su actividad debido al bloqueo de los centros activos del catalizador como se ha visto en otros reportes [73-75].

En la DO del ACU con ambos catalizadores se observa que se obtuvieron parafinas lineales (**Tablas 3.7 y 3.8**) que son propias de la reacción. Estos resultados son similares a los reportados previamente por otros autores [76, 77], esto confirma que una parte de los triglicéridos del ACU sí se logró desoxigenar adecuadamente. Posterior a la reacción de DO pueden ocurrir otras reacciones tales como: la ciclización, aromatización, isomerización y craqueo como menciona Veriansyah y col. [78]. En estos casos debido a los productos obtenidos se puede apreciar que ocurrieron las reacciones mencionadas, a modo de ejemplo se presentan en las **Figuras 3.11–3.14** la distribución de los productos obtenidos, siendo mínima la formación de aromáticos, los cuales se observaron solo en algunas reacciones.

En la reacción de DO con el catalizador Pd/Al-SBA-15 se esperaba obtener una mayor cantidad de parafinas ramificadas (isoparafinas) debido al aluminio incorporado, ya que mayor acidez promueve el grado de isomerización de las moléculas para obtener hidrocarburos con propiedades adecuadas de flujo en frío. A pesar de que no se pudo cuantificar el aluminio por EDX y tampoco observar por DRX, se confirmó mediante

titulación potenciométrica con n-butilamina un aumento de la fuerza máxima ácida al incorporar aluminio a la SBA-15 (**Tabla 3.6**), y aunque se logró una conversión de triglicéridos a isoparafinas relativamente baja, se obtuvo un mayor nivel de isomerización que con el catalizador no acidificado (Pd/SBA-15), obteniendo un incremento de isoparafinas de 12.1 a 19.7% en promedio para las reacciones con Pd/SBA-15 y Pd/Al-SBA-15 respectivamente como puede observarse en las **Figuras 3.11-3.14**. Esta relativamente baja formación de isoparafinas podría ser atribuida a la forma de incorporación del aluminio o a la baja cantidad de aluminio en el catalizador, aunado a las impurezas provenientes del ACU y de los depósitos de coque que ocurren durante la reacción, bloqueando los centros activos del sólido como fue mencionado anteriormente. Todo esto, interfiere en la conversión de los triglicéridos a isoparafinas.

Tabla 3.7 Productos identificados mediante CG-EM de la DO de ACU con el catalizador Pd/SBA-15.

Parafinas	Heptano; Octano; Nonano; Undecano; Tridecano; Pentadecano; Hexadecano; Heptadecano; Nonadecano
Isoparafinas	2,2-dimetil butano; 3,5-dimetil undecano; 6-metil tridecano; 2-metil eicosano
Cicloparafinas	Ciclodecano; Ciclotetradecano; 1,1,3-trimetil ciclopentano; 2,4-diisopropil,1-metil ciclohexano
Olefinas	5-undeceno; 6-dodeceno; (Z)- 3-eicoseno; (E)- 1-docoseno
Aromáticos	2-metil naftaleno
Oxigenados	1-propanol; R-(-)-1,2-propanodiol; 2-butino, 1,4-bis[(tetrahidropiran-2-il)oxi]-; 3-metil 1-pentanol; 1-alil-2-metil ciclohexanol; 1-etil ciclohexanol; 2-metil-Z,Z-313 octadecadienol; 2-nonadecanol; 5-decanol; 2-undecanol; 2-dodecanol; 3,8-nonadienona (E)-; 5-2-metil nonanona; 3 dodecanona; Ácido propanedioico; Ácido ciclohexanebutanoico; 14-metil- (Z) 8-hexadecenal; octadecanal; E-15-heptadecenal; N-metildodecanamida; N,N-dimetildodecanamida; Tridecanoato de etilo; 14-metil hexadecanoato de etilo; 15-metil hexadecanoato de etilo; 9.cis.,11.trans.octadecadienoato de etilo 11-octadecenoato de n-propilo

Tabla 3.8 Productos identificados mediante CG-EM de la DO de ACU con el catalizador Pd/Al-SBA-15.

Parafinas	Hexano; Heptano; Octano; Decano; Undecano; Tridecano; Tetradecano; Pentadecano; Hexadecano; Heptadecano; Nonadecano Tricosano; Heptacosano; Octacosano
Isoparafinas	2,4-dimetil heptano; 2-metil Undecano; 4-metil tridecano; 6-metil tridecano; 2,6,10,15-tetrametil, heptadecano
Olefinas	2-metil 1-penteno; 1-deceno; 8-metil 2-undeceno; 3-dodeceno (E)-; 6- dodeceno (E)-; 1-trideceno; Z-8-hexadeceno; 1-octadeceno; 1- nonadeceno; Z-5-nonadeceno; 3-eicoseno (E)-; 1-docoseno; 5- undeceno
Aromáticos	Naftaleno
Oxigenados	1,2-propanodiol; 1,2,3,4-butanotetrol; 2,3-dimetil 3-butenol; 1-etil ciclohexanol; 13-octadecenal (Z); 5-butildihidro 2 (3H) –furanona; 5- decanol; 2-metil propanona 1-ciclohexil; 3,6-dimetil 4-octanona; 2- dodecanol; 1-dodecinol; Furan tetrahidro-2-isopentil-5-propil; 4- dodecanona; 7-tridecanona; 1,2,3,4-tetra-O-acetil-beta-D-xilopiranososa; 4,4-dimetoxi-2-pentil-ciclohexanona; 4-metil-dodecanol; Tetradecanamida; Tert-hexadecanetirol; Ácido hexadecanoico; Ácido 13-octadecenoico; N-octadecanamida; N-metildodecanamide; Etanotioamida, N,N-dimetil; Heptadecanoato de etilo; 13- heptadecenoato de etilo

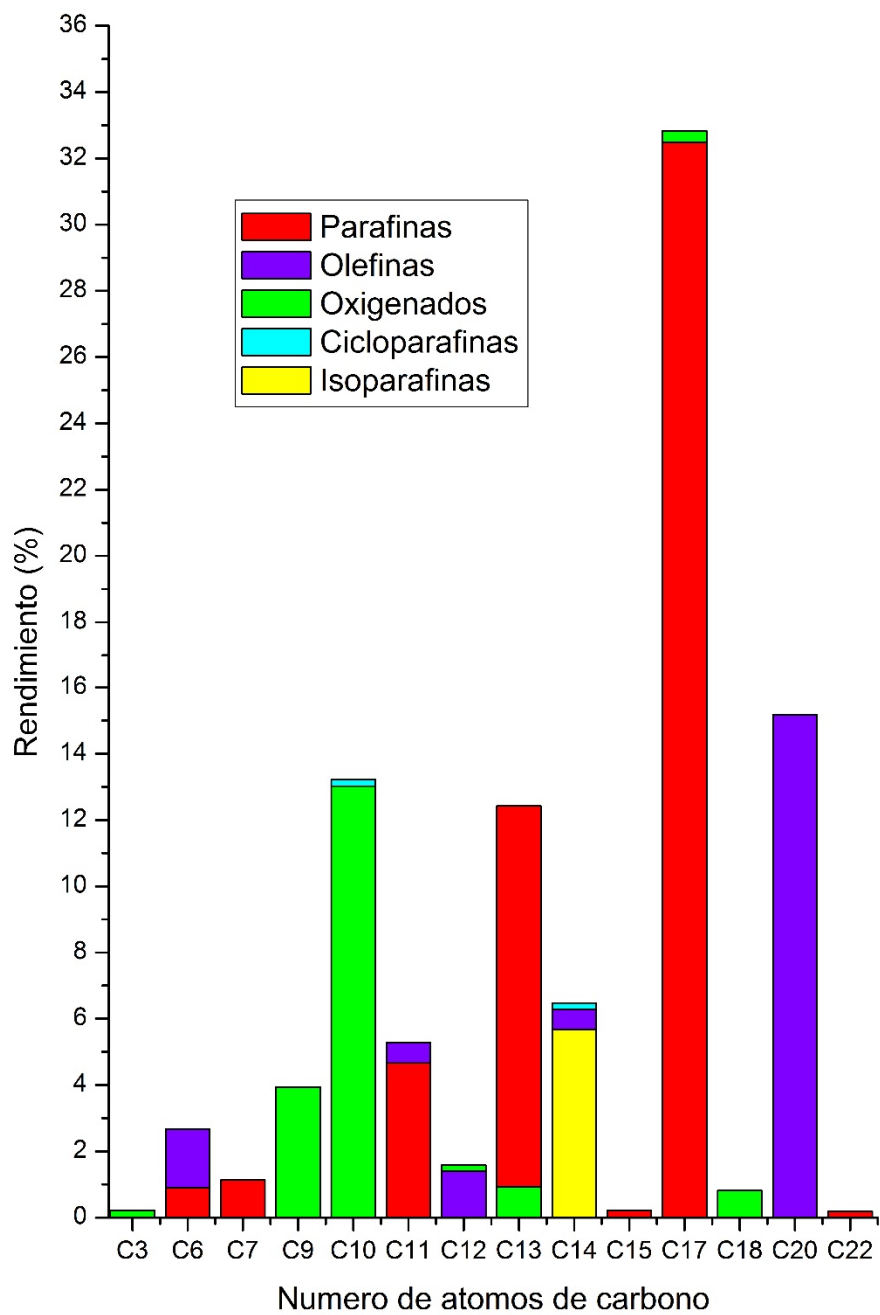


Figura 3.11 Distribución de los productos de reacción de la DO de ACU sobre Pd/SBA-15 con WHSV 2.7 h⁻¹.

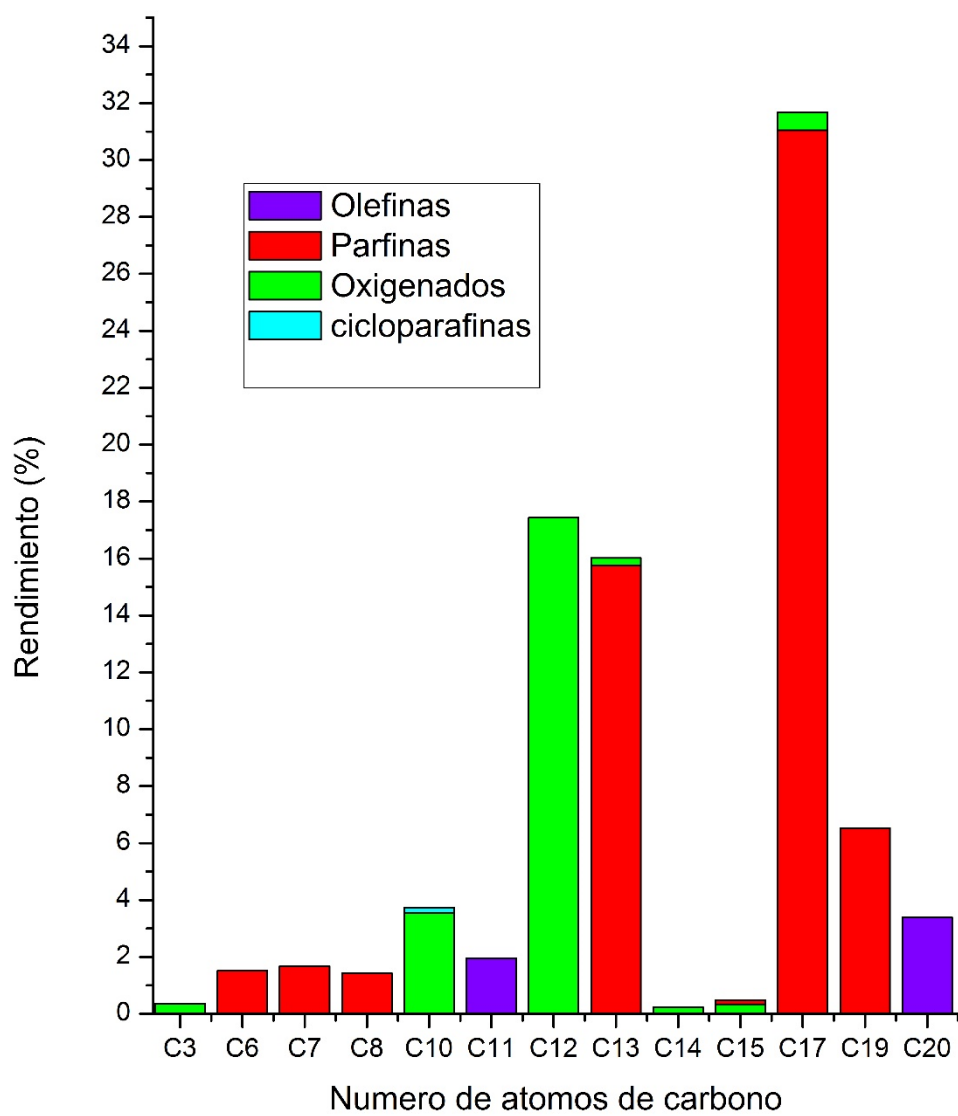


Figura 3.12 Distribución de los productos de reacción de la DO de ACU sobre Pd/SBA-15 con WHSV 1.92 h⁻¹.

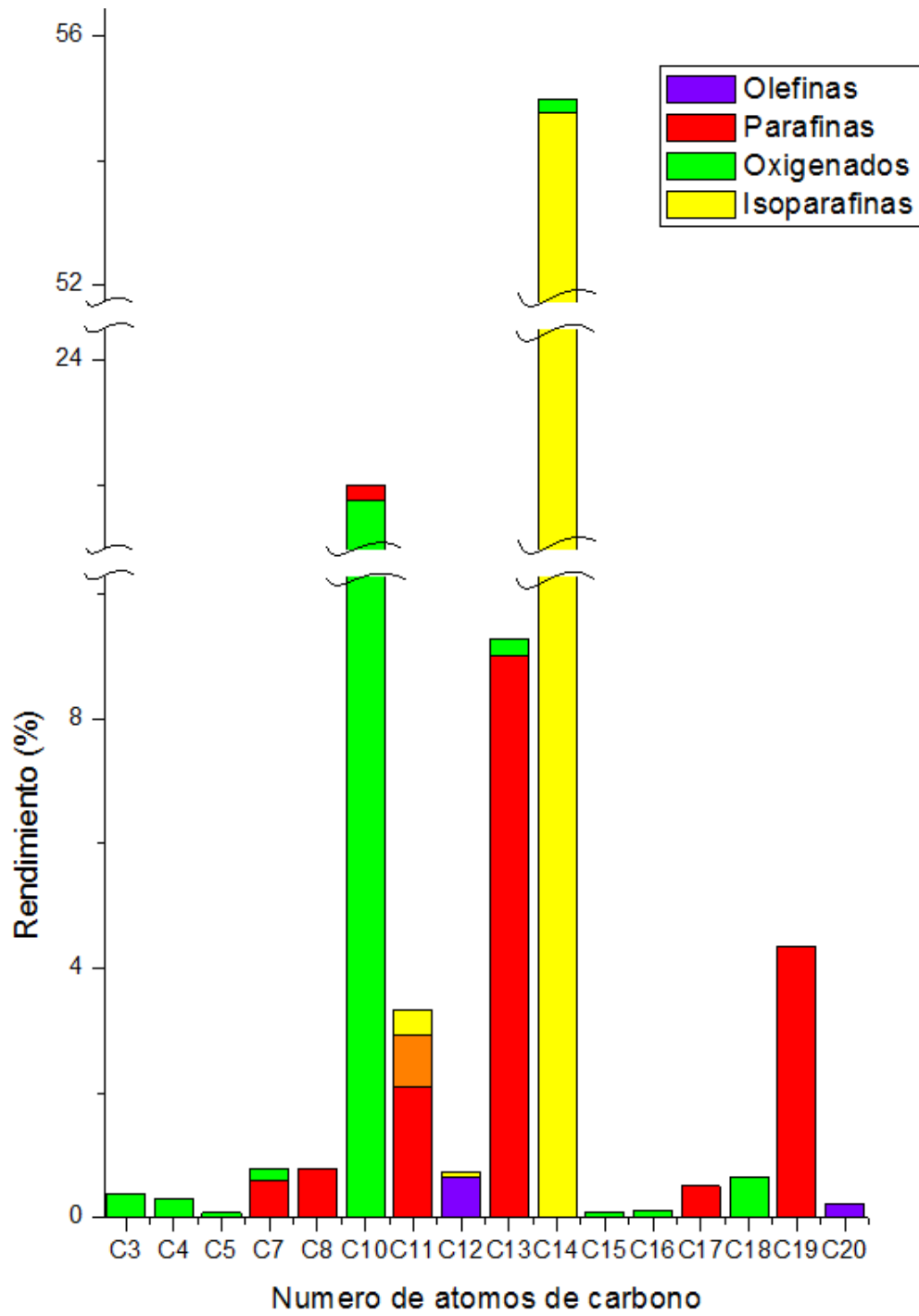


Figura 3.13 Distribución de los productos de reacción de la DO de ACU sobre Pd/Al-SBA-15 con WHSV 4.50 h⁻¹.

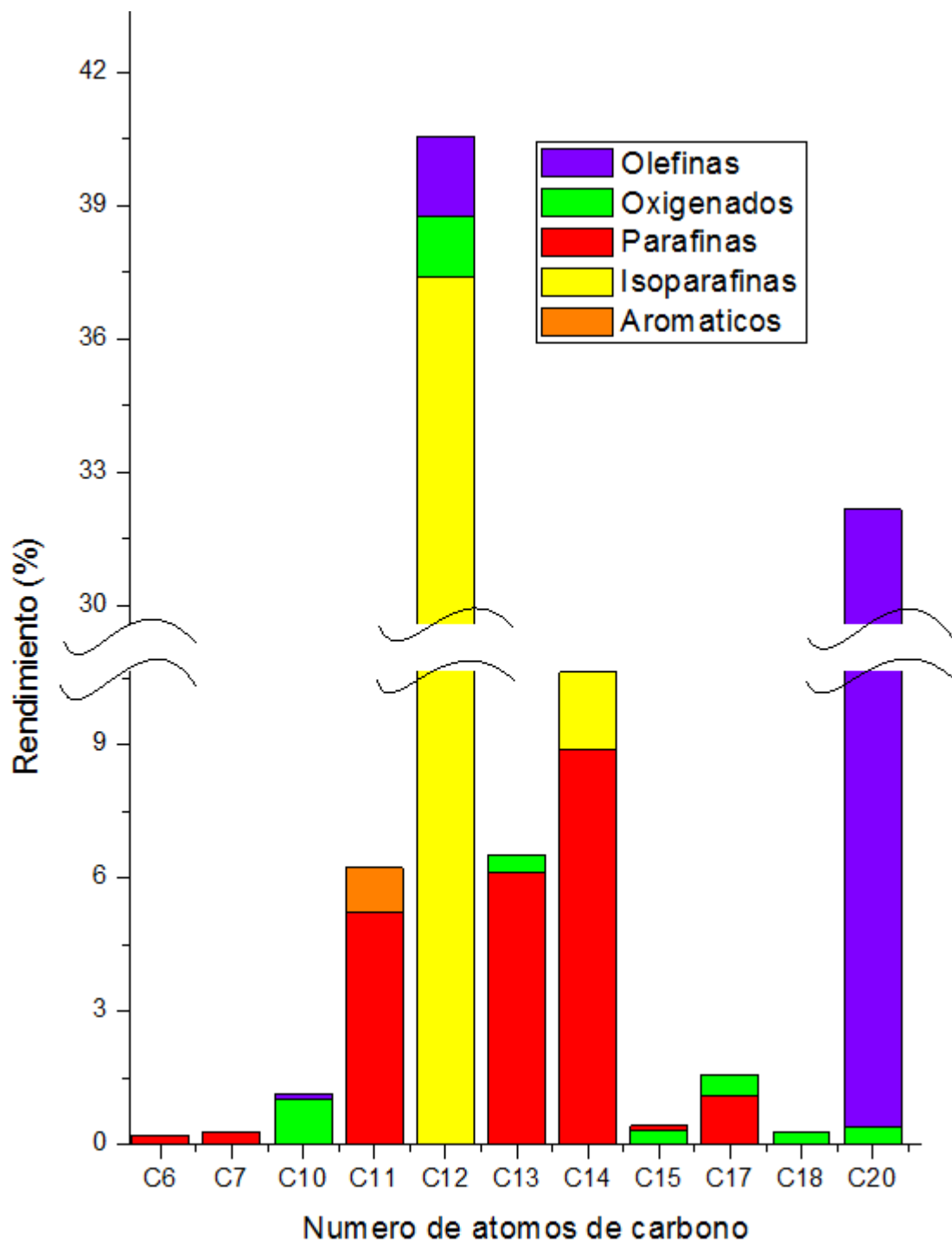


Figura 3.14 Distribución de los productos de reacción de la DO de ACU sobre Pd/Al-SBA-15 con WHSV 2.70 h⁻¹.

3.3.3. Conversión de ACU y porcentaje de eliminación de oxígeno

Se determinó el porcentaje de conversión del ACU utilizando los catalizadores Pd/SBA-15 y Pd/Al-SBA-15, encontrándose valores muy similares a pesar que sus propiedades texturales y tamaño de cristal fueron diferentes en ambos catalizadores como puede observarse en la **Tabla 3.5**. Para el catalizador Pd/SBA-15 la conversión fue de 69.9-73.6% y para el catalizador Pd/Al-SBA-15 fue de 67.5-75.8%. También se determinó el porcentaje de desoxigenación para ambos catalizadores, para el catalizador Pd/SBA-15 fue de 55.3-70.5% y para el catalizador Pd/Al-SBA-15 fue de 55.3-70.7%. Esto indica que la actividad de ambos catalizadores fue similar y que no se logró una desoxigenación completa, ya que al inicio de la reacción el ACU tenía el 100% de compuestos oxigenados, tal como indica la

Tabla 3.1

3.3.4 Rendimiento y calidad de los biocombustibles obtenidos

En la **Tabla 3.9** se observa el porcentaje de rendimiento de los diferentes biocombustibles, así como el porcentaje de compuestos oxigenados y la relación de isoparafinas a n-parafinas por tipo de biocombustible para ambos catalizadores. Los biocombustibles considerados fueron: biogasolina (C_5 a C_{11}), bioturbosina (C_8 a C_{16}) y diésel verde (C_{14} a C_{22}). En general, se observa que no se logró una eliminación completa de oxígeno y que el porcentaje de compuestos oxigenados es alto debido a la presencia de alcoholes, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos y aldehídos que son compuestos intermediarios en el proceso de la DO. Se sabe que un determinado contenido de oxígeno en los biocombustibles mejorara la combustión, aunque les confiere una menor estabilidad oxidativa, lo cual deteriora su calidad. La US EPA (Environmental Protection Agency de Estados Unidos de Norteamérica) por ejemplo recomienda en mezclas el uso de etanol hasta el 10% en volumen para gasolina, lo que corresponde al 3.7% en peso de oxígeno [79]. Sin embargo, no necesariamente el oxígeno debe provenir exclusivamente del etanol, la mezcla de oxígeno en la gasolina es aceptable independientemente de que compuesto provenga; lo primordial es que proporcione el contenido de oxígeno adecuado para el buen funcionamiento del combustible y que el número de octano no decaiga de manera significativa. De acuerdo con una estimación realizada a partir de los resultados obtenidos, la fracción de biogasolina obtenida tiene entre 3-7% en peso de oxígeno, lo cual es casi el doble de lo recomendado por la US EPA para una gasolina. Por lo tanto tiene un contenido

de oxígeno superior al deseado. En el caso de la fracción de la bioturbosina obtenida se estimó un 3.2-4.2% de oxígeno, lo cual es muy alto para los estándares de la turbosina, e incluso de la bioturbosina, los cuales indican que este porcentaje debe ser menor al 1% en peso [80]. El contenido de oxígeno para la fracción de diésel obtenida se estimó entre 0.7-1.0% en peso de oxígeno. Este resultado es muy conveniente si consideramos que el biodiésel tiene aproximadamente un 11% en peso de oxígeno y puede mezclarse con petrodiesel hasta en un 20% sin que se requieran modificaciones al motor [81]. De acuerdo con el contenido de oxígeno obtenido para las tres fracciones de biocombustible, el diésel verde podría mezclarse en porcentajes altos con diésel de petróleo, la biogasolina obtenida podría mezclarse en porcentajes pequeños y la bioturbosina obtenida tendría que ser desoxigenada por completo para poderse mezclar con turbosina fósil.

Tabla 3.9 Rendimiento y características de los biocombustibles obtenidos por catalizador.

Biocombustibles	Catalizador	% Promedio		
		Rendimiento	Oxigenados	Iso-P/ n-P
Biogasolina	Pd/SBA-15	41.7	24.4	3.96
	Pd/Al-SBA-15	31.5	57.4	0.1
Bioturbosina	Pd/SBA-15	55.3	26.3	0.08
	Pd/Al-SBA-15	75.9	35.2	1.31
Diésel verde	Pd/SBA-15	34.0	8.0	0.10
	Pd/Al-SBA-15	42.7	5.9	2.32

También se observa en la misma tabla la relación de isoparafinas a n-parafinas, esto es relevante para los tres biocombustibles pero lo es especialmente para la bioturbosina y la biogasolina, ya que una mayor cantidad de isoparafinas contribuye a mejorar las propiedades de estos biocombustibles. En el caso de la biogasolina mejora su número de octanaje, en el caso de la bioturbosina mejora su punto de congelación y en el diésel verde mejora sus propiedades de flujo en frío aunque disminuye su número de cetano.

La fracción obtenida más abundante fue la bioturbosina; sin embargo como se dijo tiene un contenido de oxígeno demasiado alto y no podría utilizarse de forma directa.

Por otra parte los rendimientos de biogasolina y diésel verde fueron similares y de estos dos la fracción que tuvo mayor calidad fue el diésel verde por su bajo contenido de compuestos oxigenados.

CONCLUSIONES

- En la caracterización del ACU se determinó que el índice de acidez del ACU es relativamente bajo y que por lo tanto éste puede ser alimentado al sistema de reacción sin la necesidad de darle un tratamiento para reducir el valor de este parámetro, más aún porque el ACU se alimentó diluido con dodecano. Por otra parte, de acuerdo con el contenido de oxígeno (13% peso) y el alto contenido de triglicéridos (cerca al 100%) determinados mediante análisis CHNS/O y CG-EM, se concluye que el ACU tenía un nivel bajo de degradación.
- La caracterización de los catalizadores sintetizados indica que se logró obtener la estructura y propiedades texturales propias de los materiales mesoporosos tipo SBA-15. Por otra parte en el caso del soporte (Al-SBA-15) en el cual se incorporó aluminio para aumentar la acidez, no se observó la deformación de la estructura de la SBA-15 y la morfología se mantuvo. Si bien el aluminio no se pudo detectar por EDX y tampoco por DRX en el Al-SBA-15, los resultados de titulación potenciométrica con n-butilamina demostraron que se logró un aumento de la fuerza ácida máxima de 12.5 a 38.4 mV. Este aumento de la acidez favoreció una mayor isomerización de los productos de la reacción incrementando el porcentaje de isoparafinas de 12.1 a 19.7% en promedio para las reacciones con Pd/SBA-15 y Pd/Al-SBA-15, respectivamente. Un incremento en el nivel de ramificación de las parafinas es deseable para los tres biocombustibles considerados ya que aumenta el octanaje de la biogasolina, disminuye el punto de congelación de la bioturbosina, y mejora las propiedades de flujo en frío del diésel renovable. Por otra parte, los niveles de conversión obtenidos con ambos catalizadores fueron similares, siendo para los dos 70% en promedio.
- Los principales productos de reacción obtenidos fueron parafinas, isoparafinas, cicloparafinas, olefinas, aromáticos y compuestos oxigenados (alcoholes, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos y aldehídos). La presencia de compuestos oxigenados en los productos de reacción indicó que la desoxigenación no fue completa para ambos catalizadores. El porcentaje de desoxigenación promedio los dos catalizadores fue similar variando entre 55-71%. Los productos de reacción se

clasificaron en biogasolina, bioturbosina y diésel verde dependiendo del número de átomos de carbono. El rendimiento más alto se obtuvo para la bioturbosina con ambos catalizadores 55.3% para Pd/SBA-15 y 75.9% para Pd/Al-SBA-15. Con relación a la calidad de los hidrocarburos obtenidos con ambos catalizadores se concluye a partir de los análisis CG-EM que la bioturbosina tiene un contenido de oxígeno demasiado alto y no podría utilizarse de forma directa con turbosina fósil. Para ello tendría que someterse previamente a un proceso de eliminación de oxígeno. El contenido de oxígeno de la biogasolina obtenida con ambos catalizadores es aceptable y no limitaría de manera importante el porcentaje en el que podría ser mezclada con gasolina fósil; más aún, la biogasolina obtenida con Pd/SBA-15 tiene una relación de isoparafinas a n- parafinas más alta, lo cual le daría mayor calidad al tener un número de octano más alto comparado con la biogasolina contenida con el catalizador acidificado. Finalmente, la fracción correspondiente al diésel renovable que se obtuvo con ambos catalizadores tiene el contenido de oxígeno más bajo de las tres fracciones y sería muy aceptable para emplearse en mezclas con diésel de petróleo. Además estas fracciones de diésel renovable tienen una relación iso-/n-parafinas aceptable, especialmente la obtenida con el catalizador acidificado. De acuerdo con lo anterior, el diésel renovable obtenido a partir del catalizador Pd/Al-SBA-15 fue la fracción de biocombustible de mayor calidad y tuvo rendimiento cercano al 50%.

- La calidad de los hidrocarburos que puede obtenerse a partir de la DO de ACU empleando catalizadores de Pd/SBA-15 y Pd/Al-SBA-15 es aceptable para la producción de diésel renovable y este proceso es prometedor para la obtención de biogasolina y bioturbosina en una sola etapa de reacción, ya que además de permitir la eliminación del oxígeno y la formación de estructuras ramificadas se forma un producto con bajo porcentaje de aromáticos y 0% de compuestos azufrados, haciendo este proceso amigable con el ambiente.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Shahid E M; Younis J, Production of biodiesel: A technical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15, 4732-4745, 2011.
- [2]. Demirbas A, *Biofuels: Securing the Planet's Future Energy Needs*, Trabzon, London, 2009, 103-230.
- [3]. Kulkarni M G; Dalai A K, Waste cooking oil an economical source for biodiesel: a review, *Industrial & engineering chemistry research*. 45, 2901-2913, 2006.
- [4]. Kubičková I; Kubička D, Utilization of Triglycerides and Related Feedstocks for Production of Clean Hydrocarbon Fuels and Petrochemicals: A Review, *Waste and Biomass Valorization*. 1, 293-308, 2010.
- [5]. Rogelio S B; Yanyong L; Tomoaki M, Renewable diesel production from the hydrotreating of rapeseed oil with Pt/Zeolite and NiMo/Al₂O₃ catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 50, 2791-2799, 2010.
- [6]. Bezergianni S; Dimitriadis A, Comparison between different types of renewable diesel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 21, 110-116, 2013.
- [7]. Conner Jr W C; Falconer J L, Spillover in heterogeneous catalysis, *Chemical reviews*. 95, 759-788, 1995.
- [8]. Mohammad M; Kandaramath H T; Yaakob Z; Chandra S Y; Sopian K, Overview on the production of paraffin based-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 22, 121-132, 2013.
- [9]. Scharff Y; Asteris D; Fédou S, Catalyst technology for biofuel production: Conversion of renewable lipids into biojet and biodiesel, *OCL*. 20, D502, 2013.
- [10]. Leena R; Raimo L; Päivi A; Tiina H, NExBTL-Biodiesel fuel of the second generation, *SAE Technical Paper 01-3771*, 2005.
- [11]. Berenblyum A S; Podoplelova T A; Shamsiev R S; Katsman E A; Danyushevsky V Y; Flid V R, Catalytic chemistry of preparation of hydrocarbon fuels from vegetable oils and fats, *Catal. Ind.* 4, 209-214, 2012.
- [12]. Gong S; Shinozaki A; Shi M; Qian E W, Hydrotreating of jatropha oil over alumina based catalysts, *Energy & Fuels*. 26, 2394-2399, 2012.
- [13]. Bezergianni S; Kalogianni A; Dimitriadis A, Catalyst evaluation for waste cooking oil hydroprocessing, *Fuel*. 93, 638-641, 2012.
- [14]. Rogelio S B; Felipe de Jesús H L, *Book Hydroconversion of triglycerides into green liquid fuels* Ed.; Publisher Intech Open Access, 2012; 1, 187-210.
- [15]. Kubička D; Kaluža L, Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts, *Applied Catalysis A: General*. 372, 199-208, 2010.

- [16]. Rodolfo R; Horacio V; Enrique L M; Eusebio C; Fermin V, Changing the countenance of pharmacology courses in medical schools, *Trends in Pharmacological Sciences*. 18, 314-318, 1997.
- [17]. Rantanen L, Linnaila, R., Aakko, P., and Harju, T, "NExBTL - Biodiesel Fuel of the Second Generation", *SAE Technical Paper 2005-01-3771*, 1-5, 2005.
- [18]. Perego C; Ricci M, Diesel fuel from biomass, *Catalysis Science & Technology*. 2, 1776-1786, 2012.
- [19]. Eduardo J S; Mark C, Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives to hydrocarbon fuels via decarboxylation/decarbonylation, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 87, 1041-1050, 2012.
- [20]. Michael M; Joshua T; Robert M, *Book Compendium of Experimental Cetane Number Data*, Ed.; Laboratory National Renewable Energy, Cole Boulevard, Golden, Colorado 2004; 1-48.
- [21]. Daudin A; Maury S; Vallée C, Production de biocarburants à partir de la ressource oléagineuse, *OCL*. 19, 29-38, 2012.
- [22]. Snåre M; Kubičková I; Mäki-Arvela P; Eränen K; Wärnå J; Murzin D Y, Production of diesel fuel from renewable feeds: Kinetics of ethyl stearate decarboxylation, *Chemical Engineering Journal*. 134, 29-34, 2007.
- [23]. Simakova I; Simakova O; Mäki-Arvela P; Simakov A; Estrada M; Murzin D Y, Deoxygenation of palmitic and stearic acid over supported Pd catalysts: Effect of metal dispersion, *Applied Catalysis A: General*. 355, 100-108, 2009.
- [24]. Paul S; Mittal G S, Dynamics of fat/oil degradation during frying based on optical properties, *Journal of Food Engineering*. 30, 389-403, 1996.
- [25]. Berrios M; Gutierrez MC ; Martin MA ; Martin A, Obtaining biodiesel from Spanish used frying oil: issues in meeting the EN 14214 biodiesel standard, *biomass and bioenergy*. 34, 312-318, 2010.
- [26]. Gökhan Ç; Selim K, Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two step process: Comparison with one step process by using TGA, *Fuel processing technology*. 89, 118-122, 2008.
- [27]. Marker T L, Opportunities for biorenewables in oil refineries, *UOP LLC*. 2005, 1-43, 2005.
- [28]. Romero M; Pizzi A; Toscano G; Busca G; Bosio B; Arato E, Deoxygenation of waste cooking oil and non-edible oil for the production of liquid hydrocarbon biofuels, *Waste Management*. 47, 62-68, 2016.

- [29]. Bezergianni S; Dimitriadis A; Kalogianni A; Pilavachi P A, Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part I: Effect of temperature on product yields and heteroatom removal, *Bioresource Technology*. 101, 6651-6656, 2010.
- [30]. Bezergianni S; Dimitriadis A; Sfetsas T; Kalogianni A, Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part II: Effect of temperature on hydrocarbon composition, *Bioresource Technology*. 101, 7658-7660, 2010.
- [31]. Bezergianni S; Dimitriadis A; Kalogianni A; Knudsen K G, Toward Hydrotreating of Waste Cooking Oil for Biodiesel Production. Effect of Pressure, H₂/Oil Ratio, and Liquid Hourly Space Velocity, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 50, 3874-3879, 2011.
- [32]. Immer J G; Kelly M J; Lamb H H, Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids, *Applied Catalysis A: General*. 375, 134-139, 2010.
- [33]. Bezergianni S; Kalogianni A, Hydrocracking of used cooking oil for biofuels production, *Bioresource Technology*. 100, 3927-3932, 2009.
- [34]. Bezergianni S; Kalogianni A; Vasalos I A, Hydrocracking of vacuum gas oil-vegetable oil mixtures for biofuels production, *Bioresource Technology*. 100, 3036-3042, 2009.
- [35]. Kubičková I; Snåre M; Eränen K; Mäki-Arvela P; Murzin D Y, Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils, *Catalysis Today*. 106, 197-200, 2005.
- [36]. Snåre M; Iva K; Päivi M A; Kari E; Yu M D, Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel, *Industrial & engineering chemistry research*. 45, 5708-5715, 2006.
- [37]. Päivi M A; Iva K; Mathias S; Kari E; Yu M D, Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives, *Energy & Fuels*. 21, 30-41, 2007.
- [38]. Manuel O R; Materiales magnéticos como soportes y catalizadores en procesos de Química Fina, Universidad de Córdoba, España, 2014.
- [39]. Han P; Wang X; Qiu X; Ji X; Gao L, One-step synthesis of palladium/SBA-15 nanocomposites and its catalytic application, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 272, 136-141, 2007.
- [40]. Lestari S; Mäki-Arvela P; Eränen K; Beltramini J; Max L G Q; Murzin D Y, Diesel-like Hydrocarbons from Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid over Supported Pd Nanoparticles on SBA-15 Catalysts, *Catalysis Letters*. 134, 250-257, 2009.
- [41]. Ko C H; Park S H; Jeon J-K; Suh D J; Jeong K-E; Park Y-K, Upgrading of biofuel by the catalytic deoxygenation of biomass, *Korean Journal of Chemical Engineering*. 29, 1657-1665, 2012.

- [42]. Duan J; Han J; Sun H; Chen P; Lou H; Zheng X, Diesel-like hydrocarbons obtained by direct hydrodeoxygenation of sunflower oil over Pd/Al-SBA-15 catalysts, *Catalysis Communications*. 17, 76-80, 2012.
- [43]. Normas Mexicanas (NMX-F-174-S-1981) alimentos para humanos. Determinación del Índice de saponificación en aceites y grasas vegetales o animales. Fecha de acceso 4 de Septiembre de 2016, Dirección general de normas.: <http://www.colpos.mx/bancodenormas/nmexicanas/NMX-F-174-S-1981.PDF>.
- [44]. Normas Mexicanas (NMX-F-101-1987) alimentos. Aceites y grasas vegetales o animales. Determinación del índice de acidez. Fecha de acceso 5 de Septiembre de 2016, Dirección general de normas: <http://www.colpos.mx/bancodenormas/nmexicanas/NMX-F-101-1987.PDF>.
- [45]. Flodström K; Alfredsson V, Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica, *Microporous and Mesoporous Materials*. 59, 167-176, 2003.
- [46]. Cid R; Pecchi G, Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts, *Applied Catalysis*. 14, 15-21, 1985.
- [47]. Luis P; Patricia V; Carmen C; Mirta B, Tungstophosphoric and Molybdophosphoric Acids Supported on Zirconia as Esterification Catalysts, *Catalysis Letters*. 77, 233-239, 2001.
- [48]. Sanford S D; White J M; Shah P S; Wee C; Valverde M A; Meier G R, Feedstock and biodiesel characteristics report, *Renewable Energy Group*. 416, 1-136, 2009.
- [49]. Chen N; Gong S; Shirai H; Watanabe T; Qian E W, Effects of Si/Al ratio and Pt loading on Pt/SAPO-11 catalysts in hydroconversion of Jatropha oil, *Applied Catalysis A: General*. 466, 105-115, 2013.
- [50]. María M S; Obtención de polioles a partir de aceites vegetales para la fabricación de poliuretano, Universidad simón bolívar, Cartajenas, 2008.
- [51]. Guillen M D; Cabo N, Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats, *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 75, 1-11, 1997.
- [52]. Paulina D L M; Dominguez-Vidal A; Bosque-Sendra J M; Ruiz-Medina A; Cuadros-Rodríguez L; Ayora-Cañada M J, Olive oil assessment in edible oil blends by means of ATR-FTIR and chemometrics, *Food Control*. 23, 449-455, 2012.
- [53]. Shalaby E A; El-Gendy N S, Two steps alkaline transesterification of waste cooking oil and quality assessment of produced biodiesel, *International journal of chemical and biochemical sciences*. 1, 30-35, 2012.
- [54]. Safar M; Bertrand D; Robert P; Devaux M; Genot C, Characterization of edible oils, butters and margarines by Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance, *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 71, 371-377, 1994.

- [55]. José P S; Juan C H; Beatriz E M; Hemicenda P V; José T T; Ferráez H JS, Efecto de la adición in situ del Pd en SBA-15 para la desoxigenación de ácido esteárico, *Superficies y Vacío*. 28, 69-73, 2015.
- [56]. Yue Y; Gédéon A; Bonardet J-L; D'Espinose J-B; Fraissard J; Melosh N, Direct synthesis of AISBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities, *Chemical Communications*. 1967-1968, 1999.
- [57]. Vinu A; Sawant D P; Ariga K; Hartmann M; Halligudi S B, Benzoylation of benzene and other aromatics by benzyl chloride over mesoporous AISBA-15 catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials*. 80, 195-203, 2005.
- [58]. Zeng S; Blanchard J; Breyse M; Shi Y; Shu X; Nie H; Li D, Post-synthesis alumination of SBA-15 in aqueous solution: A versatile tool for the preparation of acidic Al-SBA-15 supports, *Microporous and Mesoporous Materials*. 85, 297-304, 2005.
- [59]. Lestari S; Mäki-Arvela P; Eränen K; Beltramini J; Lu G M; Murzin D Y, Diesel-like hydrocarbons from catalytic deoxygenation of stearic acid over supported Pd nanoparticles on SBA-15 catalysts, *Catalysis Letters*. 134, 250-257, 2010.
- [60]. Wang H; Liu C-j, Preparation and characterization of SBA-15 supported Pd catalyst for CO oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*. 106, 672-680, 2011.
- [61]. Monshi A; Foroughi M R; Monshi M R, Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD, *World Journal of Nano Science and Engineering*. 2, 154, 2012.
- [62]. Venezia A M; Di Carlo G; Liotta L F; Pantaleo G; Kantcheva M, Effect of Ti(IV) loading on CH₄ oxidation activity and SO₂ tolerance of Pd catalysts supported on silica SBA-15 and HMS, *Applied Catalysis B: Environmental*. 106, 529-539, 2011.
- [63]. Hernández-Morales V; Nava R; Acosta-Silva Y J; Macías-Sánchez S A; Pérez-Bueno J J; Pawelec B, Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with –NH₂ groups, *Microporous and Mesoporous Materials*. 160, 133-142, 2012.
- [64]. Zhao D; Feng J; Huo Q; Melosh N; Fredrickson G H; Chmelka B F; Stucky G D, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *science*. 279, 548-552, 1998.
- [65]. Yu W; Tang Y; Mo L; Chen P; Lou H; Zheng X, Bifunctional Pd/Al-SBA-15 catalyzed one-step hydrogenation–esterification of furfural and acetic acid: A model reaction for catalytic upgrading of bio-oil, *Catalysis Communications*. 13, 35-39, 2011.
- [66]. Jeenpadiphat S; Kasiban C; Tungasmita D N, Corncob to value-added chemical transformation by metal/beta zeolite and metal/mesoporous SBA-15 catalytic pyrolysis, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 91, 2519–2528, 2015.

- [67]. Haul R, SJ Gregg, KSW Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage, Academic Press, London 1982. 303 *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* 86, 957-957, 1982.
- [68]. Dragoi B; Dumitriu E; Guimon C; Auroux A, Acidic and adsorptive properties of SBA-15 modified by aluminum incorporation, *Microporous and Mesoporous Materials.* 121, 7-17, 2009.
- [69]. Wang C; Tian Z; Wang L; Xu R; Liu Q; Qu W; Ma H; Wang B, One-Step Hydrotreatment of Vegetable Oil to Produce High Quality Diesel-Range Alkanes, *ChemSusChem.* 5, 1974-1983, 2012.
- [70]. Donnis B; Egeberg R G; Blom P; Knudsen K G, Hydroprocessing of bio-oils and oxygenates to hydrocarbons. Understanding the reaction routes, *Topics in Catalysis.* 52, 229-240, 2009.
- [71]. Kim S K; Han J Y; Lee H-s; Yum T; Kim Y; Kim J, Production of renewable diesel via catalytic deoxygenation of natural triglycerides: Comprehensive understanding of reaction intermediates and hydrocarbons, *Applied Energy.* 116, 199-205, 2014.
- [72]. Droguett S, *Elementos de catalisis heterogenea* Chesneau Eva, Santiago Chile, 1983, 1-116.
- [73]. Mäki-Arvela P; Snåre M; Eränen K; Myllyoja J; Murzin D Y, Continuous decarboxylation of lauric acid over Pd/C catalyst, *Fuel.* 87, 3543-3549, 2008.
- [74]. Bernas H; Eränen K; Simakova I; Leino A-R; Kordás K; Myllyoja J; Mäki-Arvela P; Salmi T; Murzin D Y, Deoxygenation of dodecanoic acid under inert atmosphere, *Fuel.* 89, 2033-2039, 2010.
- [75]. Lestari S; Mäki-Arvela P i; Bernas H; Simakova O; Sjöholm R; Beltramini J; Lu G M; Myllyoja J; Simakova I; Murzin D Y, Catalytic deoxygenation of stearic acid in a continuous reactor over a mesoporous carbon-supported Pd catalyst, *Energy & Fuels.* 23, 3842-3845, 2009.
- [76]. Mäki-Arvela P; Kubickova I; Snåre M; Eränen K; Murzin D Y, Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives, *Energy & Fuels.* 21, 30-41, 2007.
- [77]. Snåre M; Kubickova I; Mäki-Arvela P; Eränen K; Murzin D Y, Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel, *Industrial & engineering chemistry research.* 45, 5708-5715, 2006.
- [78]. Veriansyah B; Han J Y; Kim S K; Hong S-A; Kim Y J; Lim J S; Shu Y-W; Oh S-G; Kim J, Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: effect of catalysts, *Fuel.* 94, 578-585, 2012.
- [79]. Christensen E; Yanowitz J; Ratcliff M; McCormick R L, Renewable oxygenate blending effects on gasoline properties, *Energy & Fuels.* 25, 4723-4733, 2011.

- [80]. Yildirim U; Abanteriba S, Manufacture, Qualification and Approval of New Aviation Turbine Fuels and Additives, *Procedia Engineering*. 49, 310-315, 2012.
- [81]. Demirbas A, Importance of biodiesel as transportation fuel, *Energy Policy*. 35, 4661-4670, 2007.