



EFFECTO DE LA CALIDAD DE LA MATERIA PRIMA EN PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO Y SU IMPACTO EN LA DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES NiMo/Al₂O₃

Rubbo, Agustín^{1*}; Volonterio, Elisa¹; Amaya, Alejandro²; Suescun, Leopoldo³; Segura, Nadia¹; Callejas, Nicolás¹; Jachmanián, Iván¹.

¹ Área Grasas y Aceites, Departamento de Ciencia y Tecnología de los Alimentos; ² Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Departamento de Experimentación y Teoría de la Materia y sus Aplicaciones; ³ Laboratorio de Cristalografía, Química del Estado Sólido y Materiales, Departamento de Experimentación y Teoría de la Materia y sus Aplicaciones; Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

* arubbo@fq.edu.uy

Introducción

El hidrotratamiento catalítico es una de las tecnologías más prometedoras para la conversión de grasas y aceites utilizando altas temperaturas y presiones de hidrógeno, generando hidrocarburos (HC) compatibles con el gasoil fósil (Kalnes *et al.*, 2007; Moser, 2010). Algunos de los catalizadores más empleados son los pares metálicos níquel-molibdeno (NiMo) o cobalto-molibdeno (CoMo), soportados en alúmina (Zhang *et al.*, 2021). Sin embargo, su eficiencia puede verse afectada cuando se utilizan materias primas no refinadas, aceites de descarte o biomasa, las cuales suelen contener impurezas que actúan como venenos catalíticos. Estudios previos han identificado en estos materiales la presencia de elementos como hierro, potasio, sodio y fósforo (Arora *et al.*, 2021). Estos compuestos se adsorben fuertemente sobre los sitios activos del catalizador, bloqueándolos o alterando su geometría, estructura electrónica o acidez superficial. Esta adsorción es usualmente irreversible, impidiendo la difusión de reactivos y deteriorando el rendimiento del catalizador (Téllez-Romero, 2021). Incluso en trazas, reducen drásticamente su actividad catalítica y vida útil (Arora *et al.*, 2021). Para catalizadores de níquel, platino o paladio en reacciones de hidrogenación, los venenos más relevantes son compuestos que tienen azufre, fósforo, arsénico, metales pesados, haluros y compuestos nitrogenados (Argyle, 2015).

Este trabajo evalúa la influencia de distintos tipos de aceites residuales sobre la actividad de un catalizador comercial NiMo/Al₂O₃.

Materiales y Métodos

Las materias primas utilizadas fueron: aceite de oliva virgen extra sometido a fritura avanzada en el laboratorio (AOVE_f), mezcla de aceites de cocina usados (UCO) recolectados de hogares y comercios de Uruguay, y aceite técnico de maíz (DCO), subproducto industrial de la producción de bioetanol en el país. Los aceites se caracterizaron mediante determinación de porcentaje de compuestos polares y polímeros.

Se utilizó un catalizador comercial NiMo soportado en Al₂O₃. Previo a su uso, el catalizador se redujo *in situ* en un reactor tubular de lecho fijo Parr 5402 (24 mL), con flujo de hidrógeno de 7,7 mL.g_{cat}⁻¹.min⁻¹, 35 bar, 400°C durante 150 minutos. Este se caracterizó mediante área superficial BET y difracción de rayos X.

Las reacciones de hidrotratamiento catalítico fueron realizadas bajo condiciones idénticas: 350°C, 80 bar de presión de H₂, flujo de H₂ 7,7 mL.g_{cat}⁻¹.min⁻¹ y flujo de aceite 7,7 µL.g_{cat}⁻¹.min⁻¹ durante 3 horas. Se procesó AOVE_f o UCO con catalizador fresco

previamente reducido. Luego, sin renovar el catalizador, se realizó una corrida de hidrotratamiento de DCO en las mismas condiciones.

Los dos productos que se obtuvieron mediante hidrotratamiento de DCO fueron derivatizados con 50 μ L de MSTFA y 100 μ L de piridina a 50°C durante 30 minutos, diluidos en hexano (1,5 mg/mL) y analizados por GC-FID con columna MET-BIODIESEL. La conversión se determinó cuantificando el porcentaje de HC en la muestra.

Resultados y Discusión

La conversión de DCO a HC fue de 95,1% cuando el catalizador había sido previamente utilizado con AOVE_r. Sin embargo, esta se redujo a 76% cuando el catalizador fue previamente expuesto a UCO. Esta diferencia sugiere un posible fenómeno de desactivación catalítica inducida por los aceites usados.

Cabe destacar que el AOVE_r presentó un mayor porcentaje de compuestos polares y polímeros que UCO, lo que evidencia un mayor grado de deterioro termooxidativo. Esto sugiere que la pérdida de actividad catalítica no está asociada al grado de oxidación o polimerización del aceite, sino a la posible presencia de venenos catalíticos en los aceites recolectados de fuentes mixtas.

Los resultados obtenidos destacan la importancia de considerar no solo el estado físicoquímico, sino también la procedencia y composición elemental de las materias primas, en particular la presencia de metales traza, en procesos de hidrotratamiento. Esto es de especial relevancia en el marco de estrategias para la revalorización de residuos en biocombustibles, donde el uso de materias primas no comestibles es deseado, las cuales, por su naturaleza, presentan mayor carga de contaminantes.

Conclusiones

La eficiencia del hidrotratamiento depende de la composición elemental y procedencia de las materias primas, constituyendo un factor determinante en el diseño de estrategias para la valorización de residuos grasos.

Referencias

- Arora, P., Abdolahi, H., Cheah, Y. W., Salam, M. A., Grennfelt, E. L., Rådberg, H., Creaser, D. & Olsson, L. (2021). The role of catalyst poisons during hydrodeoxygenation of renewable oils. *Catalysis Today*, 367, 28-42.
- Argyle, M. D., & Bartholomew, C. H. (2015). Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review. *Catalysts*, 5(1), 145-269.
- Kalnes, T., Marker, T., & Shonnard, D. R. (2007). Green diesel: a second generation biofuel. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5(1).
- Moser, B. R. (2010). Camelina (*Camelina sativa* L.) oil as a biofuels feedstock: Golden opportunity or false hope?. *Lipid technology*, 22(12), 270-273.
- Téllez-Romero, J. G., Sarabia-Bañuelos, P., Hernández-González, S., & Nolasco-Arizmendi, V. A. (2021). Mecanismos de desactivación de catalizadores heterogéneos. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 14(26).
- Zhang, M., Hu, Y., Wang, H., Li, H., Han, X., Zeng, Y., & Xu, C. C. (2021). A review of bio-oil upgrading by catalytic hydrotreatment: Advances, challenges, and prospects. *Molecular Catalysis*, 504, 111438.