

Hidrogenación selectiva de metil oleato sobre catalizadores de Ni soportado sobre óxidos mixtos basados en niobia

Navas, Marisa B.¹, Raad, Zaher¹, Domine, Marcelo E.^{1*}

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Universitat Politècnica de València. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Avda. Los Naranjos s/n 46022, Valencia, España. mbnavas1@itq.upv.es

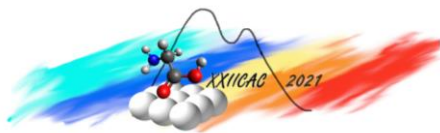
Palabras claves: ésteres de ácidos grasos, hidrogenación, óxidos metálicos mixtos, catalizadores de Ni, niobia

Resumen

En este trabajo, se estudiaron catalizadores de Ni soportado sobre distintos óxidos metálicos mixtos basados en niobia y su aplicación en la hidrogenación de metil oleato. Los óxidos mixtos (soportes) se prepararon por co-precipitación en medio alcalino, mientras que el Ni ($\approx 12\%$ en peso) se incorporó mediante impregnación a volumen incipiente, caracterizándose todos los materiales por distintas técnicas de análisis de sólidos. Los mayores valores de área superficial, volumen de poro y acidez se obtuvieron para el soporte 0.4 ZrNb, seguido por el soporte 0.4 AlNb, sin observar una fase cristalina definida en estos casos, indicativo de la formación de un óxido mixto homogéneo. La hidrogenación de metil oleato se llevó a cabo a 30 bar y 275 °C durante 8 h, estudiando distintas variables de reacción, así como el efecto de la temperatura de calcinación del soporte. Los resultados evidenciaron que, en las mejores condiciones, el catalizador Ni/0.4AlNb resultó el más activo, obteniéndose un 78% y 22% de selectividad hacia C17 y C18, respectivamente. Finalmente, se preparó un nuevo catalizador basado en Ni soportado sobre un óxido mixto formado por 10% de Nb₂O₅ en alúmina (Ni/10NbAl), con el que se alcanzaron conversiones completas de metil oleato y rendimientos prácticamente cuantitativos a C17.

Abstract

In this work, Ni catalysts supported on different metallic mixed oxides based on niobia were studied and applied in the hydrogenation of methyl oleate. The mixed oxides (supports) were prepared by co-precipitation in alkaline medium, whereas the Ni (12wt%) was incorporated via incipient wetness impregnation, all the materials being characterized by different techniques for solids analysis. The highest values of surface area, pore volume and acidity were achieved for the supports 0.4 ZrNb and 0.4 AlNb, without observing any defined crystalline phase in these cases, which indicated a homogenous mixed oxide formation. Hydrogenation of methyl oleate was carried out at 30 bar and 275 °C during 8 h by studying different reaction parameters, as well as the effect of the calcination temperature of the support. The results showed that, under the best conditions, the catalyst Ni/0.4AlNb was the most active, obtaining 78% and 22% selectivity towards C17 and C18 hydrocarbons, respectively. Finally, a new catalyst based on Ni supported on 10wt% Nb₂O₅ in alumina (Ni/10NbAl) was prepared. With this catalyst, complete conversions of methyl oleate and practically quantitative yields towards C17 were achieved.



Introducción

En los últimos años, se ha incrementado notablemente el interés en la producción de combustibles y diferentes productos químicos, desde fuentes alternativas y, principalmente, de origen renovable [1]. Asimismo, en la última década, se ha observado un esfuerzo significativo en la industria para expandir y diversificar el abanico de las materias primas renovables empleadas en la producción de productos químicos [2,3]. Entre ellas, se encuentran los triglicéridos, provenientes de aceites vegetales, las grasas animales, aceites de frituras, entre otros [4].

Se han desarrollado diferentes rutas para convertir los triglicéridos en combustibles líquidos para su uso en transporte, por ejemplo, el biodiesel. El mismo se obtiene a partir de reacciones de transesterificación de triglicéridos provenientes de aceites vegetales con alcoholes de cadena corta (i.e. metanol o etanol), catalizada por ácidos o bases [5]. Como producto principal de este proceso se obtienen los ésteres alquílicos de ácidos grasos (fatty acid methyl esters, FAMES), que componen el biodiesel, junto con glicerol como subproducto. No obstante, los FAME son inestables durante el almacenamiento, además de que la cantidad que puede mezclarse con diesel proveniente del petróleo en motores de combustión es limitada. Una alternativa que en los últimos años se está considerando cada vez con más énfasis es la ruta de la hidrodesoxigenación (HDO) catalítica de los triglicéridos para convertirlos directamente en hidrocarburos, similares a los que componen las fracciones diésel derivadas del petróleo y que, por tanto, que pueden mezclarse sin limitaciones con estas últimas [4, 6].

Los catalizadores convencionales empleados para llevar a cabo el proceso de HDO de los triglicéridos están basados en CoMo o NiMo sulfurado (o incluso conteniendo especies fosforo), generalmente sobre soportes como alúmina, zeolitas, o carbones [7, 8]; es decir, catalizadores comúnmente utilizados en procesos de hidrotratamiento o hidrocrqueo en procesos de refinado del petróleo. Además, también se han ensayado catalizadores basados en metales nobles como Pt, Pt-Re, Rh o Pd, con resultados muy dispares. Sin embargo, estas últimas fases metálicas son económicamente costosas, y además presentan inestabilidad en las condiciones de reacción necesarias en el proceso [9].

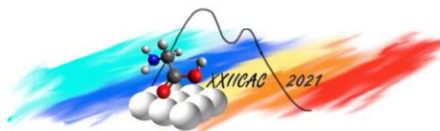
En este sentido, aunque la relación O/C de los triglicéridos es significativamente menor que para otras biomoléculas derivadas de materias primas renovables, para este tratamiento de HDO catalítico actualmente se requieren condiciones relativamente elevadas de presión (≈ 50 bar de H_2) y temperatura ($\geq 300^\circ C$) [10]. Por lo tanto, es necesario desarrollar nuevos catalizadores capaces de mantener su actividad y estabilidad en esas condiciones de reacción o, alternativamente, capaces de llevar a cabo el proceso catalítico a presiones y temperatura más moderadas. De acuerdo a lo expuesto, en este trabajo se propone el estudio de la hidrogenación de metil oleato (como reactivo modelo), un éster que se encuentra en gran proporción en el aceite de soja, trabajando en condiciones moderadas de reacción, desarrollando para ello catalizadores basados en Ni soportado sobre óxidos metálicos, materiales además de bajo costo y sencillos de sintetizar.

Experimental

Preparación de catalizadores

Se seleccionaron como soportes diferentes óxidos metálicos mixtos, preparados mediante el método coprecipitación en medio alcalino. En una preparación típica, la cantidad adecuada de cada precursor metálico se disolvió en ≈ 400 ml de agua desionizada, y luego se añadió gota a gota NH_4OH (al 25% p/p en agua) como precipitante. La solución se dejó envejecer un día, luego el sólido se filtró y se secó en un horno a $100^\circ C$ durante la noche. Finalmente, los sólidos obtenidos fueron calcinados a $600^\circ C$ durante 2 h. Los materiales fueron nombrados como 0,4 X/Nb, siendo 0,4 la relación molar entre ambos metales, y X (X = Zr, Al, W, Sn) el metal en el óxido añadido a la niobia.

Una vez que los soportes fueron preparados, el Ni fue incorporado mediante el método de impregnación a volumen de poro, empleando una solución acuosa de la cantidad adecuada del precursor $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ para obtener un 15% en peso teórico del metal en el sólido final. Una vez impregnado, el sólido se llevó a estufa a $100^\circ C$ durante una noche. Previo a su empleo en las reacciones de hidrogenación, cada catalizador fue activado mediante un tratamiento térmico bajo atmósfera de H_2 a $450^\circ C$.



Caracterización de catalizadores

La caracterización de los materiales fue realizada mediante distintas técnicas de análisis de sólidos. Las propiedades texturales de los soportes se determinaron mediante fisisorción de N_2 a 77 K, empleando un equipo Micromeritics ASAP 2420, utilizando los métodos BET y BJH para obtener la superficie específica y el volumen de poro, respectivamente. Las fases cristalinas presentes fueron corroboradas por difracción de rayos X, usando un difractómetro PANalytical Cubix, usando radiación $Cu K\alpha$ ($\lambda = 0.154$ nm), escaneando de 5° a 75° , y comparando los difractogramas con el software Match. El tamaño de cristalita d se calculó usando la ecuación de Scherrer. Se realizaron análisis de desorción a temperatura programada de NH_3 (NH_3 -TPD) para determinar la acidez de los soportes preparados, utilizando para ello un equipo Micromeritics TPD/2900. Se utilizó también microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDS) para obtener la composición y el mapeo elemental de los catalizadores a nivel superficial, además de conocer su morfología. Para ello se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL 6300, con un detector Oxford LIK ISIS conectado. Además, se obtuvieron imágenes de microscopio electrónico de transmisión (TEM) con un equipo JEOL JEM-1010, a 100 kV.

Actividad catalítica

Los catalizadores preparados se evaluaron en la hidrogenación selectiva de ésteres metílicos de ácidos grasos, utilizando oleato de metilo como molécula modelo. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor tipo autoclave de 12 mL, equipado con interior de PEEK reforzado con grafito y con un agitador magnético, contando además con control de presión y temperatura y válvula para extracción de muestras líquidas y gaseosas. En cada experimento, se colocaron en el reactor 3 g de una solución de oleato de metilo al 12% en peso en cis/trans decalina. Luego, se añadieron 50 mg de catalizador. El reactor se cerró herméticamente, se controlaron fugas, y finalmente el sistema se llevó a 30 bar de presión de H_2 y se calentó a $275^\circ C$, llevando a cabo la reacción de hidrogenación durante 8 horas, con agitación constante (1000 rpm). Durante la misma, se tomaron muestras líquidas de 30-40 mg, a las cuales se les añadió 4 mL de tolueno y 400 mg de una solución de 1,2,4-butanotriol en piridina (1 mg/mL) como solvente y estándar interno respectivamente. Como último paso, los productos de reacción se derivatizaron con 300 mg de N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida (MSTFA), un agente sililante, dejando reaccionar la mezcla durante 15 minutos a temperatura ambiente. Las muestras se analizaron mediante cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo Agilent 7890A GC System, equipado con un detector FID y una columna capilar Select Biodiesel for Glycerides Ultimetal (Agilent J&W GC, 10 m x 0,32 mm x 0,10 μm , P/N: CP9077). El volumen de inyección fue de 1 μl , usando un sistema on column y nitrógeno como gas carrier (caudal = 2,5 ml/min). Los productos de reacción se identificaron mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-MS), utilizando un equipo Agilent 6890 N CG, acoplado a un detector de masas Agilent 5973 N, equipado con una columna capilar HP-5 MS de 30 m, utilizando también compuestos comerciales de referencia.

Resultados y discusión

Las principales propiedades texturales y físico-químicas de los soportes basados en óxidos metálicos mixtos preparados en este trabajo se resumen en la Tabla 1. La relación molar en cada soporte fue determinada mediante análisis ICP o EDS, observándose valores cercanos al teórico buscado ($\approx 0,4$), excepto para TiNb (0,24) y para WNb (n/d). El área superficial, volumen y tamaño de poro fueron establecidas por fisisorción de N_2 , mientras que el diámetro de partícula se calculó a partir de los patrones de difracción de rayos X.

La Figura 1 presenta los difractogramas obtenidos para los óxidos metálicos mixtos aquí preparados. Los soportes 0,4 ZrNb y 0,4 AlNb no exhibieron una fase cristalina definida a la temperatura de calcinación seleccionada ($600^\circ C$), bien por ser amorfa, o porque el tamaño partículas está por debajo del límite de detección del equipo. Esto suele ser característico de la formación de un óxido mixto con una distribución homogénea de los metales. La niobia pura, al igual que los soportes 0,4 TiNb y 0,4 WNb (curvas f, b y d) presentaron picos a $22,7^\circ$, $28,7^\circ$, $36,8^\circ$, $46,2^\circ$, $50,2^\circ$, $51,6^\circ$, $56,3^\circ$ y $70,9^\circ$, todos ellos atribuidos a la fase cristalina $Nb_{16,8}O_{42}$ (ficha 96-210- 6535 en el software Match). Esta fase es una

ligera deformación del Nb_2O_5 . En caso del soporte 0.4 SnNb, se encontraron picos pertenecientes a la fase cristalina del SnO_2 . El tamaño de cristalita se calculó a partir del patrón de difracción y la ecuación de Scherrer, obteniéndose un valor de entre 15-20 nm para todos los soportes preparados, en todos los casos menor al valor encontrado para la niobia pura.

Los valores de acidez total medidos a partir de NH_3 -TPD que se presentan en la Tabla 1 evidencian que el soporte 0,4 ZrNb tiene una mayor cantidad de sitios ácidos, seguido de los soportes 0,4 AlNb y 0,4 SnNb, mientras que la acidez observada fue mucho menor para los soportes conteniendo Ti y W.

Tabla 1. Principales propiedades físico-químicas y texturales de los soportes preparados

Support	Relación molar X/Nb	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	d_{pore} (Å)	d (nm) ^a	Acidez ($\mu\text{mol/g}$) ^b
0.4 ZrNb	0,33	108	0,18	68	-	157,9
0.4 TiNb	0,24	34	0,07	48	15	55,1
0.4 AlNb	0,42	70	0,10	75	-	95,9
0.4 WNb	n/d	15	0,05	103	16	47,0
0.4 SnNb	0,44	70	0,12	54	19	104,1
Nb_2O_5	-	8	0,03	106	34	-

^a Tamaño de cristalita (d) calculado mediante la ecuación de Scherrer. ^b Acidez determinada por medidas de NH_3 -TPD.

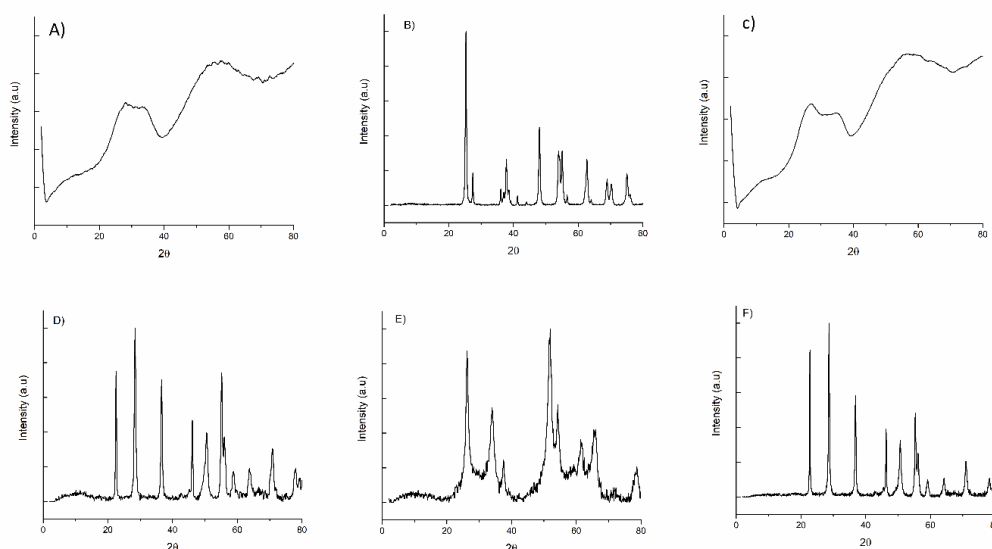


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para los soportes preparados (calcinaados a 600°C): a) 0,4 ZrNb; b) 0,4 TiNb; c) 0,4 AlNb; d) 0,4 WNb; e) 0,4 SnNb; y f) Nb_2O_5 .

Mediante análisis de ICP, se verificó para todos los catalizadores un 12-13% p/p de Ni (ver Tabla 2). En la Figura 2 se muestran, a modo de ejemplo, las micrografías SEM y TEM obtenidas para el catalizador Ni/0.4 AlNb. Se observa una buena dispersión del Ni sobre la superficie del soporte (a). Además, el mapeo de Nb y Al exhibe una dispersión y mezcla homogénea de ambos metales conformando el óxido mixto como soporte (b). Finalmente, la imagen obtenida por TEM presenta nanopartículas metálicas definidas de Ni, de alrededor de 10 nm (c).

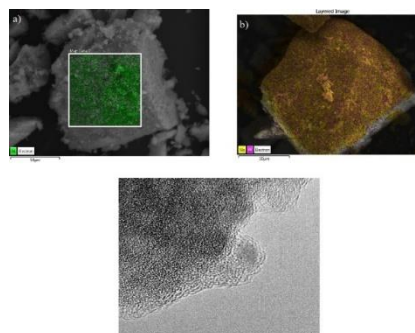
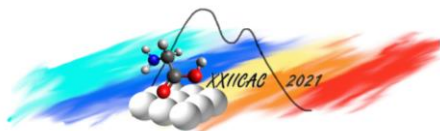


Figura 2. Micrografías SEM (a y b) y TEM (c) para el catalizador Ni/0.4 NbAl.

Los catalizadores de Ni soportado sobre óxidos metálicos mixtos preparados fueron evaluados en la hidrogenación de metil oleato como molécula modelo, trabajando a 275°C y con



30 bar de presión de H₂, durante 8 h (con 50 mg de catalizador), y los resultados de este primer screening catalítico se presentan en la Tabla 2. Como puede observarse, en todos los casos se alcanzó una conversión completa de metil oleato. La mayor selectividad hacia heptadecano (C17) y octadecano (C18), los hidrocarburos de interés, se registró para el catalizador Ni/0.4 AlNb: 39% y 7.7%, respectivamente. Esto puede deberse a una adecuada combinación de valores de área superficial, volumen de poro y de acidez reportados, probablemente debidos a la presencia del Al en la composición del soporte. Por otro lado, si bien el catalizador Ni/0.4 ZrNb presentó también valores elevados de área superficial y sobre todo de acidez, evidentemente éstos no resultaron adecuados para lograr una buena selectividad hacia hidrocarburos, obteniéndose metil estearato y ácido esteárico como productos principales.

Tabla 2. Resultados catalíticos para la hidrogenación de metil oleato con catalizadores de Ni soportado sobre óxidos mixtos. Condiciones de reacción: 275°C, 30 bar de H₂, 8 h de reacción, 50 mg de catalizador

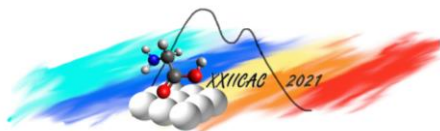
Catalizador	Conversión (%Mol.)	Selectividades (%Mol.)					
		C17	C18	Alcohol esteárico	Metil estearato	Ácido esteárico	Estearil estearato
11.8%Ni/0,4 ZrNb	100	1,3	1,8	0,5	71,9	14,6	9,9
12.3%Ni/0,4 TiNb	100	2,3	1,1	0,8	72,6	9,5	14,4
12.8%Ni/0,4 AlNb	100	39,0	7,7	2,9	23,0	8,0	19,3
(n.d.)%Ni/0,4 WNb	100	1,8	1,9	1,1	79,8	10,2	5,3
11.6%Ni/0,4 SnNb	100	2,2	7,0	5,8	62,4	7,2	15,5

Con estos resultados, se seleccionó el catalizador más efectivo de Ni soportado sobre niobia y alúmina para continuar con el estudio, evaluando la influencia de la temperatura de calcinación del soporte, así como la cantidad de catalizador utilizado en la reacción, en la actividad catalítica. Los resultados presentados en la Tabla 3, indican que una menor temperatura de calcinación del soporte (500°C) produce una disminución sustancial de la actividad catalítica, siendo la calcinación a 600°C más adecuada para este soporte. Además, al aumentar la cantidad de catalizador de 50 mg (10% respecto al reactivo) a 100 mg (20% respecto al reactivo), si bien la conversión fue siempre del 100%, las selectividades hacia hidrocarburos se incrementaron notoriamente, alcanzando incluso una conversión completa de metil estearato, obteniendo sólo C17 (67,9%) y C18 (31,5%), sin detectar en este caso otros productos de reacción.

Tabla 3. Estudio de la hidrogenación de metil oleato sobre el catalizadore Ni/0.4 AlNb. Condiciones de reacción: 275°C, 30 bar de H₂, 8 h de reacción

Soporte	Cant. de catalizador (mg)	Temp. calcinación (°C)	Selectividades (%Mol.)					
			C17	C18	Alcohol esteárico	Metil estearato	Ácido esteárico	Estearil estearato
(n.d.)%Ni/0,4 AlNb	50	500	0,7	4,9	0,0	71,9	15,4	7,0
12.8%Ni/0,4 AlNb	50	600	39,0	77,0	2,9	23,0	8,0	19,3
12.8%Ni/0,4 AlNb	100	600	67,9	31,5	0,0	0,0	0,0	0,0

Finalmente, con los objetivos de evaluar el efecto de la composición química del soporte mediante el incremento de la cantidad de Al, de disminuir el precio final del catalizador y, al mismo tiempo, de aumentar el rendimiento preferencial a hidrocarburos, se preparó un nuevo material conteniendo ≈10% de Nb₂O₅ sobre Al₂O₃, es decir, un mayor contenido de alúmina que el soporte 0.4 AlNb. Este nuevo soporte, preparado por coprecipitación, fue calcinado a 500°C y 600°C respectivamente, a efectos comparativos. Posteriormente, se le impregnó un 15% teórico de Ni, denominando el catalizador como Ni/10NbAl. El mismo fue evaluado en la reacción de hidrogenación de metil oleato, en las condiciones previamente estudiadas, empleando un 20% de catalizador con respecto al reactivo. Los resultados que se presentan en la Tabla 4 muestran que un mayor contenido de Al favorece la hidrogenación del metil



oleato. Independientemente de la temperatura de calcinación del soporte, se observó una selectividad completa hacia C17, obteniéndose rendimientos cuantitativos para este producto. Esto puede deberse a una mayor acidez del soporte, principalmente acidez de Lewis, típica del soporte Al_2O_3 [11]. Por el contrario, con el catalizador Ni/0.4 AlNb se producen tanto C17 (78%) como C18 (22%). En este caso, la presencia de mayor cantidad de niobia dirige la selectividad tanto hacia C17 como a C18, ocurriendo procesos de decarbonilación y decarboxilación [12].

Tabla 4. Resultados en la hidrogenación de metil oleato con los catalizadores Ni/0.4 AlNb y Ni/10NbAl (Conversión = 100%). Condiciones de reacción: 275°C, 30 bar de H_2 , 8h de reacción, 100 mg de catalizador

Catalizador	Temp. calcinación (°C)	Selectividad (%Mol.)					
		C17	C18	Alcohol esteárico	Metil estearato	Ácido esteárico	Estearil estearato
12.8%Ni/0,4 AlNb	500°C	2	5	1	63	22	7
	600°C	78	22	-	-	-	-
13.4%Ni/10NbAl	500°C	100	-	-	-	-	-
	600°C	100	-	-	-	-	-

Conclusiones

En el presente trabajo, se prepararon catalizadores de Ni soportado sobre distintos óxidos metálicos mixtos basados en niobia. Los mismos se caracterizaron por distintas técnicas para análisis de sólidos, obteniéndose los mayores valores de área superficial, volumen de poro y acidez para el soporte 0.4 ZrNb, seguido por el soporte 0.4 AlNb. En ambos casos, no se observó una fase cristalina definida, indicativo de la formación de un óxido mixto homogéneo.

Se realizó un primer screening catalítico en la hidrogenación de metil oleato (reactivo modelo), trabajando a 275°C y 30 bar de H_2 , de cuyos resultados se seleccionó el catalizador Ni/0.4 AlNb para posteriores estudios. Se estudió tanto la temperatura de calcinación del soporte, como la cantidad de catalizador a emplear en la reacción, obteniendo 600°C y 100 mg de catalizador como valores óptimos, respectivamente. Trabajando en las mejores condiciones con el catalizador Ni/0.4 AlNb, se alcanzó una conversión completa de metil oleato y selectividades del 78% a C17 y 22% a C18. Finalmente, intentando aumentar contenido de Al en el soporte, disminuir el precio final del catalizador y que éste alcanzara mayores selectividades a hidrocarburos, se preparó un nuevo soporte con 10% Nb_2O_5 en alúmina, denominado 10NbAl. Este catalizador Ni/10NbAl permitió alcanzar conversiones completas de metil oleato, así como dirigir íntegramente la reacción hacia la producción de C17. Este sistema activo y selectivo para la obtención de hidrocarburos a partir de una molécula modelo, que puede encontrarse en gran medida en un aceite vegetal, se evaluará en la hidrogenación de una mezcla de ésteres metálicos, así como de aceites vegetales comerciales (por ej. aceite de soja).

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Generalitat Valenciana (GVA, APOSTD 2020/003) y al MICINN de España (PGC2018-097277-B-I00) por la financiación recibida.

Referencias

- [1] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 52–66.
- [2] P. Kallio, A. Pasztor, M.K. Akhtar, P.R. Jones, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 26 (2014) 50–55.
- [3] G. Kocar, N. Civas, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 28 (2013) 900–916.
- [4] S. Khan, A. Lup, K. Qureshi, F. Abnisa, W. Ashri, M. Patah. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 140 (2019) 1-24.
- [5] F. Long, W. Liu, X. Jiang, Q. Zhai, X. Cao, J. Jiang, J. Xu. *Ren. Sust. Energy Rev.*, 148 (2021) 111269.
- [6] T. Choudhary and C. Phillips. *Appl. Catal. A: Gen.*, 397 (2011) 1-12.
- [7] P. Arora, H. Ojagh, J. Woo, E. Grennfelt, L. Olsson, D. Creaser. *Appl. Catal. B: Env.*, 227 (2018) 240-251.
- [8] Y. Liu, R. Sotelo-Boyás, K. Murata, T. Minowa, K. Sakanishi. *Energy Fuels*, 25 (2011) 4675–4685,
- [9] H. Mahdi, A. Bazargan, G. McKay, N. Azelee, L. Meili. *Chem. Eng. Res. Des.*, 174 (2021) 158-187.
- [10] M. Ameen, M.T. Azizan, S. Yusup, A. Ramli, M. Yasir, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 80 (2017) 1072–1088.
- [11] A. Coumans, E. Hensen. *Catal. Today*, 298 (2017) 181-189.
- [12] N. Hongloi, P. Prapaianainar, C. Prapaiaanaaiar. *Mol. Catal.* <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111696>.