



REACCIONES DE HIDROCONVERSIÓN DEL ÁCIDO PALMÍTICO PARA OBTENER DIÉSEL VERDE: UN ENFOQUE TEÓRICO

Gabriela Hernández-Reyes¹, Víctor Hugo Uc², Isidoro García-Cruz^{1}.*

¹Gerencia de Refinación de Hidrocarburos, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152,
Col. San Bartolo Atepehuacán, 07730, México City, MÉXICO

²Área de Física Atómica Molecular Aplicada (FAMA), CBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco,
Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, México City, 02200, MÉXICO

*Autor de correspondencia: igarcia@imp.mx

Recibido 27 de julio de 2020; aceptado 30 de septiembre de 2020

RESUMEN

El cambio en la estrategia energética debido tanto al declive de la industria petrolera como al cuidado del medio ambiente está dirigiéndose a fuentes renovables de energía. El proceso de hidrogenación, aplicado a aceites de origen vegetal, está orientado hacia la producción de biocombustibles. Estudios experimentales y teóricos, muestran que es factible estudiar la descomposición de los ácidos grasos para formar hidrocarburos pesados, mediante reacciones de hidrogenación (HDO), descarboxilación (DCx), y descarbonilación (DC). En este trabajo se ha aplicado la teoría de funcionales de la densidad (TFD) para estudiar la hidroconversión de ácido palmítico, considerando las reacciones antes descritas. Los resultados obtenidos involucran las reacciones de hidroconversión del ácido palmítico, esteárico, oleico y linoleico, que son los componentes principales del ácido palmítico. Los valores obtenidos de ΔG y ΔH muestran que es posible obtener parafinas de alto peso molecular, como n-pentadecano ($n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$), n-hexadecano ($n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$), n-heptadecano ($n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$) y n-octadecano ($n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$), hidrocarburos mayores que son la base para obtener diésel verde.

PALABRAS CLAVE: Hidroconversión, Descarboxilación, Descarboxilación, Hidrodesoxigenación

ABSTRACT

Current changes in the energy strategy due to the decline of the oil wells' rate and environmental protection issues is turning our attention to renewable energy sources. Hydro-deoxygenation processes, applied to vegetable-based oils, is oriented towards the production of biofuels. Experimental and theoretical studies show that it is feasible to study the decomposition of fatty acids to form heavy hydrocarbons, by means of hydrodeoxygenation (HDO), decarboxylation (DCx), and decarbonylation (DC) reactions. In this work, the density functional theory (DFT) has been applied to study the palmitic acid hydroconversion considering the reactions described above. The results obtained involve the hydroconversion reactions of palmitic, stearic, oleic and linoleic acid, which are the main components of palmitic acid. The obtained values of ΔG and ΔH show that it is possible to obtain high molecular weight paraffins, such as n-pentadecane (n-C₁₅H₃₂), n-hexadecane (n-C₁₆H₃₄), n-heptadecane (n-C₁₇H₃₆) and n-octadecane (n-C₁₈H₃₈). These large hydrocarbons are the basis for obtaining green diesel.

KEY WORDS: Hydroconversion, Decarboxylation, Decarbonylation, Hydrodeoxygenation

INTRODUCCIÓN

Los alquil-ésteres de ácidos grasos son combustibles líquidos renovables, como el biodiesel, pero el alto contenido de oxígeno por la presencia del componente éster en su estructura limita su aplicación. Si los hidrocarburos producidos fueran libres de oxígeno y pudieran producirse catalíticamente a partir de aceites animales, vegetales o de algas, presentarían grandes ventajas con respecto a los hidrocarburos obtenidos del petróleo crudo.^{1,2} Hoy en día se estudian ácidos grasos de cadenas alquílicas largas C₁₆-C₂₂ como compuestos modelo para investigar las reacciones de los triglicéridos. Actualmente, se pueden utilizar tres métodos para la desoxigenación (DO) de ácidos grasos a alcanos. El primer método se basa en un catalizador metálico soportado, como Pd/C o Pt/C, para la descarboxilación (DCx) y descarbonilación (DC) en ausencia de H₂, dando selectividades superiores al 98% a una temperatura de 300-330 °C.^{3,4,5} El segundo método emplea catalizadores convencionales de hidrotratamiento, como sulfuros de Molibdeno, MoS₂, utilizando como promotor Ni y Co, de NiMoS y CoMoS, para la desoxigenación de ácidos grasos a alcanos C₁₅-C₁₈ a una temperatura de 300–450 °C en

presencia de H₂. Sin embargo, los catalizadores a base de sulfuros metálicos contaminan los productos y se desactivan fácilmente debido a la lixiviación con azufre, especialmente en presencia de trazas de agua.^{6,7,8} El tercer método utiliza catalizadores metálicos soportados en zeolitas, como Ni/HBEA o Pt-Re/HZSM-5, para la hidrodeoxigenación (HDO) de ácidos grasos a una temperatura de 250–300 °C.^{9,10} En la literatura se ha reportado que la transformación de triglicéridos en alcanos sobre catalizadores de Ni/HBEA implica una hidrogenación inicial y una hidrogenólisis de estos sustratos a ácidos grasos (productos primarios), seguida de la desoxigenación de estos intermedios en hidrocarburos mediante una secuencia de reacciones de hidrogenación, deshidratación e hidrogenación.

El consumo de H₂ para la desoxigenación de ácidos grasos sigue el orden: descarboxilación < descarbonilación < HDO. La descarbonilación y la descarboxilación son rutas menos favorecidas energéticamente que la hidrodeoxigenación, pero económicamente más rentables por el menor consumo de H₂. Esto tomando como base la reacción de metanación (metano-hidrocarburo) y el desplazamiento gas-agua, observados experimentalmente, haciendo reaccionar CO, CO₂ y H₂

para formar CH_4 sobre un catalizador de Ni.¹¹ La Tabla 1, muestra los datos termodinámicos de reacciones individuales en la desoxigenación de ácidos grasos y su comparación con la reacción en fase gas del metano.

Tabla 1. Datos termodinámicos de reacciones individuales en la desoxigenación de ácidos grasos.

Reacción	Estequiometría	$\Delta G^{\circ}_{533\text{ K}}$, KJ/mol	$\Delta H^{\circ}_{533\text{ K}}$, KJ/mol
Fase líquida	Ácidos grasos		
HDO	$\text{RCOOH} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{RCH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-88.0	-126.6
DC	$\text{RCOOH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-59.5	49.7
DCx	$\text{RCOOH} \rightarrow \text{RH} + \text{CO}_2$	-78.6	10.1
Fase gas	Metanación		
	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-88.4	-215.3
	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-69.2	-175.7
	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-19.1	-39.6

R=Cadena alquílica: C_{15} , C_{16} , C_{17} .

En un estudio reciente, para desarrollar un catalizador de hidrodeoxigenación de nueva generación, se ha reportado la deoxigenación del ácido palmítico C_{16} con una variedad de catalizadores metálicos sin azufre y soportados en diferente materiales, a una temperatura de 260 °C en presencia y ausencia de H_2 .¹² La cinética de la conversión catalítica de ácido palmítico y productos intermedios, 1-hexadecanol y palmitato de palmitilo, también se ha investigado sobre Ni/ZrO₂ para dilucidar una vía de reacción adecuada. La Fig. 1, muestra la conversión de ácido palmítico a n-pentadecano, 1-hexadecanol y parafinas ligeras, sobre un catalizador de Ni soportado en ZrO₂.

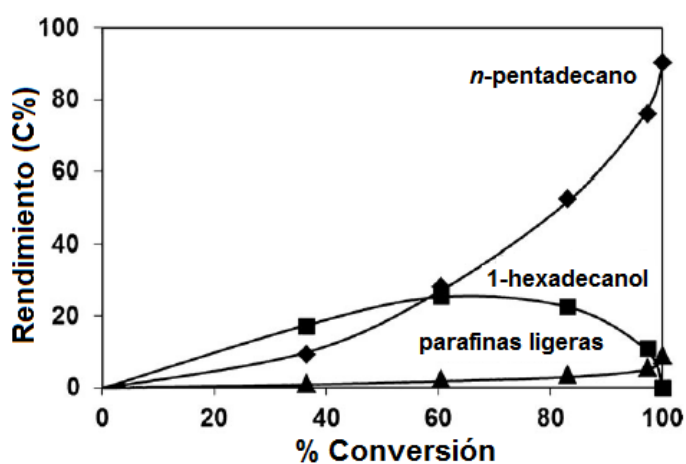


Fig. 1 Rendimientos de n-pentadecano (◆), 1-hexadecanol (■) y alcanos más ligeros (▲) en función de la conversión de ácido palmítico en un 5% en peso de Ni/ZrO₂. Los datos de conversión y rendimiento se registraron a 60, 120, 180, 240 y 360 min. Las condiciones experimentales: ácido palmítico (1 g), dodecano (100 ml), catalizador (0.5 g), 553.15 K, 12 bar de presión de H_2 con un flujo de velocidad de 20 mL/min. Como se puede observar en la Fig. 1, una conversión de 100 % de ácido palmítico usando como solvente al dodecano, produce más del 90% de n-pentadecano ($\text{C}_{15}\text{H}_{32}$), un máximo de 25 % de 1-hexadecanol y menos del 8 % de parafinas ligeras. A medida que se incrementa el % de conversión, se incrementa la producción de n-pentadecano, disminuye la producción de 1-hexadecanol, mientras que la producción de parafinas ligeras se mantiene casi constante. A baja conversión, por

descarbonilación directa y descarbonilación después de la formación de un éster se produce n-pentadecano, pero a medida que el tiempo de reacción aumenta también se forma por descarbonilación del 1-hexadecanol, el hexadecanal. El hexadecanal está en equilibrio con 1-hexadecanol y solo se forma en cantidades traza (<0.45%). Además, también se forma palmitato de palmitilo, un éster de C₃₂ que da origen al 1-hexadecanol, con un máximo del 2.5 % y luego disminuye gradualmente hasta cero, cuando la conversión es total. Es probable que los hidrocarburos menores a C₁₅, (parafinas ligeras) se pueden producir mediante un proceso de craqueo catalítico, en sitios ácidos o mediante hidrogenólisis en sitios metálicos de Ni/ZrO₂. El rendimiento de hidrocarburos ligeros aumenta continuamente, pero se mantiene por debajo del 8 C% en la conversión completa. Por otra parte, en la reacción de fase de vapor el CH₄ es el producto exclusivo que se origina a partir de la reacción de metanación de CO/CO₂ con H₂, como se muestra en la Tabla 1.

La Tabla 2, presenta una comparación sobre la conversión y selectividad del ácido palmítico en diferentes catalizadores metálicos soportados en carbón

activado y ZrO₂, tomando como referencia el catalizador Ni Raney, que presenta la conversión completa del 100%. En todos los casos, la formación del hidrocarburo C₁₅ es el que más se favorece, debido a la selectividad que presenta de 89 a 61 %, le sigue el C₁₆ entre 1 y 4%. Cabe señalar que el catalizador Ni Raney, favorece la formación de parafinas ligeras (16 %), 1-hexadecanol (~5%) y cetil palmitate (~5%). En los demás catalizadores, la formación de estos compuestos es mínima, menor al 1%.

Tabla 2. Comparación de conversión de ácido palmítico sobre catalizadores metálicos soportados en C y ZrO₂.^[a]

Catalizador	Conversión [%]	Selectividad [C%] ^[b]					Velocidad Inicial [mmol g ⁻¹ h ⁻¹]
		C15	C16	A	B	C	
Ni Raney ^[c]	100	71	3.7	16	4.6	4.6	2.0
5% Pt/C	31	98	1.6	0.2	-	-	0.4
5% Pd/C	20	98	1.9	0.3	-	-	0.3
5% Ni/ ZrO ₂	100	90	0.8	9.0	-	-	1.3
5% Pt/ ZrO ₂	99	61	6.5	0.5	22	7.3	1.0
5% Pt/ ZrO ₂	98	98	0.7	1.0	-	0.1	1.2

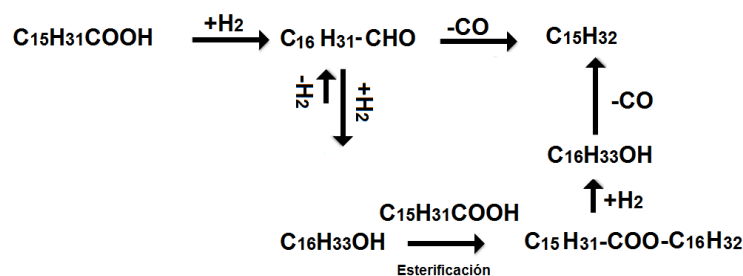
^[a] Condiciones de reacción: 1 g Ácido Palmítico, 100 mL de Dodecano, 0.5 g de catalizador, 260 °C, 12 bar de presión de H₂, con una velocidad de flujo de 20 mL min⁻¹, 6h.

^[b] A: parafinas ligeras; B: 1-hexadecanol, C: Cetil palmitate

^[c] 0.25 g de catalizador

Como se estableció anteriormente, la hidroconversión de los ácidos grasos se llevan a cabo mediante la hidrodesoxigenación (HDO), descarbonilación (DC) y descarbonilación (DCx). Así, el Esquema 1, muestra el mecanismo de descarbonilación directa y descarbonilación después la formación de un éster para la hidroconversión experimental del ácido palmítico, de

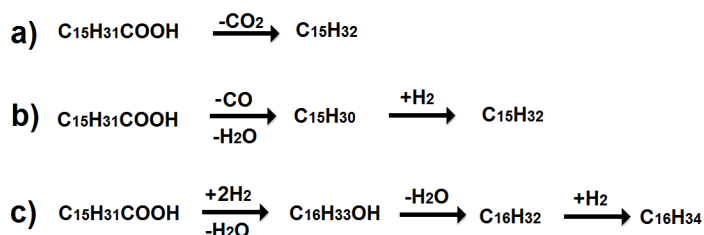
acuerdo a las condiciones experimentales que se describen en la Fig. 1 y Tabla 2.



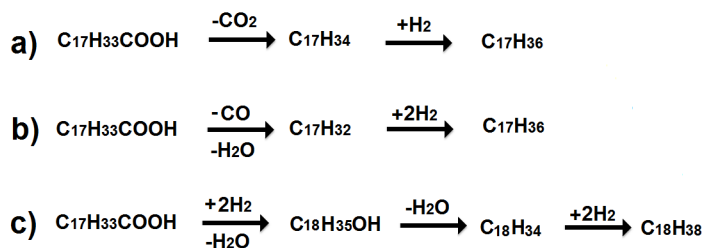
Esquema 1. Reacción del ácido palmítico mediante las rutas de descarboxilación directa y esterificación del hexadecanol y su posterior descarboxilación

En este trabajo teórico además del Esquema 1 de reacción, también se han considerado las reacciones que se llevan a cabo en la hidroconversión del ácido palmítico, formando intermediarios como alcoholes y olefinas, de acuerdo al Esquema 2. Para efectos de comparación con otros ácidos grasos, se ha considerado la reacción de hidroconversión del ácido oleico (Esquema 3) y los ácidos esteárico y linoleico. En una primera etapa, para describir la termodinámica de estas reacciones que nos ayuden a explicar la formación de parafinas de cadena larga, se han realizado cálculos de estructura electrónica aplicando teoría de funcionales de la densidad, a condiciones de gas ideal y por efecto solvente para modelar la fase líquida, mientras que en

una segunda etapa para el ácido palmítico se ha considerado el efecto de la temperatura y presión en las reacciones antes descritas.



Esquema 2. Reacción del ácido palmítico mediante las rutas de: a) descarboxilación; b) descarboxilación; c) hidrodesoxigenación



Esquema 3. Reacción del ácido oleico mediante las rutas de: a) descarboxilación; b) descarboxilación; c) hidrodesoxigenación

En el Instituto Mexicano del Petróleo se ha obtenido experimentalmente parafinas lineales de alto peso molecular, como n-pentadecano (n-C₁₅H₃₂), n-hexadecano (n-C₁₆H₃₄), n-heptadecano (n-C₁₇H₃₆) y n-octadecano (n-C₁₈H₃₈), hidrocarburos mayores que son la base para obtener diésel verde, a partir de ácido palmítico

utilizando como catalizador $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por lo que el objetivo de este trabajo teórico es estudiar el mecanismo de la reacción de la hidroconversión del ácido palmítico, por efecto de la presión y temperatura. Los resultados obtenidos experimental y teóricamente, muestran que la temperatura tiene un gran efecto en las reacciones de DC y DCx, mientras que para la reacción HDO la temperatura no tiene efecto alguno en los valores de ΔG . En la ΔH de reacción, la temperatura no tiene un efecto importante ya que los cambios en los valores de ΔH de la reacción de HDO, DC y DCx, son mínimos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para el estudio teórico de las reacciones de DCx, DC y HDO de los ácidos grasos, se inició con la construcción de las estructuras de los ácidos palmítico, esteárico, oleico y linoleico, así como los intermediarios y productos de reacción como se muestra en los Esquema 1, 2 y 3 y en las Tablas 1 y 2. Para cada estructura se hace un proceso de optimización de geometría, considerando a todos los electrones, aplicando teoría de funcionales de la densidad implementado en el código computacional Gaussian 09,¹³ considerando un conjunto de bases polarizadas y difusas 6-31+G** para un mejor descripción de los átomos polares como el

oxígeno.¹⁴ Se ha considerado el funcional de gradiente generalizado (GGA) B3LYP,¹⁵ para estudiar la estructura electrónica de los reactivos, intermediarios y productos. A las estructuras de equilibrio obtenidas se les determino sus modos normales de vibración para asegurar que se ha obtenido una estructura de mínima energía. La energía total calculada para cada estructura, se corrige por la energía vibracional en punto cero. Con ello se obtiene también la entalpia de reacción ΔH y la energía libre de Gibbs ΔG , para la hidroconversión de los ácidos grasos antes descritos. Para modelar, la fase líquida de la reacción del ácido palmítico, hemos considerado un modelo continuo de solvatación polarizable (IEF-PCM)¹⁶ y una constante dieléctrica (ϵ) del n-hexano como solvente.

RESULTADOS

Considerando el Esquema 1 de reacción, la Tabla 3 muestra los valores de ΔG y ΔH de reacción de la DC directa y la DC después de la esterificación del ácido palmítico, aplicando teoría de funcionales de la densidad considerando como solvente n-Dodecano a 298.15 K.

Tabla 3. ΔG y ΔH de reacción de la DC directa y la DC después de la esterificación del ácido palmítico,

considerando como solvente n-Dodecano.

Reacción	Estequiometría	$\Delta G^{\circ}_{298.15\text{ K}}$ KJ/mol	$\Delta H^{\circ}_{298.15\text{ K}}$ KJ/mol
Fase líquida	Ácido palmítico		
DC	$C_{15}H_{31}COOH + H_2 \rightarrow C_{15}H_{31}CHO + H_2O$ $C_{15}H_{31}CHO \rightarrow C_{15}H_{32} + CO$	-24.86	-57.51
DC-Esterificación	$C_{15}H_{31}COOH + H_2 \rightarrow C_{15}H_{31}CH_2OH$ $C_{15}H_{31}CH_2OH + C_{15}H_{31}COOH \rightarrow C_{15}H_{31}COO-C_{16}H_{33}$ $C_{15}H_{31}COO-C_{16}H_{33} + H_2 \rightarrow 2 C_{15}H_{31}-CH_2OH$ $C_{15}H_{31}CH_2OH \rightarrow C_{15}H_{32} + CO + H_2O$	-12.38	65.70

La ΔH de reacción muestra que la reacción de DC directa presenta un valor negativo, es decir es un proceso exotérmico, mientras que la DC después de la esterificación muestra un valor positivo, es decir un proceso endotérmico. La ΔG presenta un valor negativo en ambos casos. Esto indica que la reacción DC en el ácido palmítico favorece la formación de parafina $C_{15}H_{32}$.

Las Tabla 4 y 5, muestran los resultados de la ΔH y ΔG de reacción aplicando teoría de funcionales de la densidad para la HDO, DC y DCx del ácido palmítico, a 298.15 K y a 573.15 K, respectivamente, considerando el Esquema 2 de reacción. La conversión experimental del ácido palmítico de acuerdo a la Fig. 1 y Tabla 2, se lleva a cabo a una temperatura de 533.15 K y 12 bar de presión de H_2 con un flujo de velocidad de 20 mL/min, es decir a 533.15 K y 11.84 atm, considerando como disolvente al n-Dodecano. Como se puede observar en la Tablas 3, 4 y, los cambios en la ΔG y ΔH , por efecto

de temperatura no son muy grandes, en ambos casos la ΔG y ΔH nos indican que las reacciones de HDO, DC y DCx son viables termodinámicamente, en la conversión del ácido palmítico para formar parafinas $C_{15}H_{32}$ y $C_{16}H_{34}$.

Comparando los resultados teóricos aplicando teoría de funcionales de la densidad (Tabla 4) con los resultados experimentales (Tabla 1), si bien los valores numéricos de ΔG no son iguales numéricamente, si muestran una tendencia parecida en la reacción de conversión del ácido palmítico y la reacción en fase gas del metano (metanación), a excepción de la ΔH en la reacción de DC y DCx que experimentalmente muestran un valor positivo (sistema endotérmico). Esto último concuerda con lo establecido por Jeczminek y Porzycka-Semczuk en 2014, que de acuerdo a sus resultados experimentales observaron que las reacciones de HDO y DCx son exotérmicas, mientras que la DC presenta un comportamiento endotérmico relativamente ligero.^{17,18}

Tabla 4. ΔG y ΔH de reacción del ácido palmítico, así como la reacción de metanación y desplazamiento de agua considerando como solvente n-Dodecano, a 298.15 K.

Reacción	Estequiometría	$\Delta G^{\circ}_{298.15\text{ K}}$, KJ/mol	$\Delta H^{\circ}_{298.15\text{ K}}$, KJ/mol
Fase líquida	Ácido palmítico		
HDO	$C_{15}H_{31}COOH + 3H_2 \rightarrow C_{16}H_{34} + 2H_2O$	-71.47	-110.08
DC	$C_{15}H_{31}COOH + H_2 \rightarrow C_{15}H_{32} + CO + H_2O$	-77.14	-110.38
DCx	$C_{15}H_{31}COOH \rightarrow C_{15}H_{32} + CO_2$	-70.47	-25.66
Fase gas	Metanación		
	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-168.14	-223.93
	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-128.30	-171.54
	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-39.83	-52.39

Tabla 5. ΔG y ΔH de reacción del ácido palmítico, así como la reacción de metanación y desplazamiento de agua considerando como solvente n-Dodecano, a 573.15 K.

Reacción	Estequiometría	$\Delta G^{\circ}_{573.15\text{ K}}$, KJ/mol	$\Delta H^{\circ}_{573.15\text{ K}}$, KJ/mol
Fase líquida	Ácido palmítico		
HDO	$C_{15}H_{31}COOH + 3H_2 \rightarrow C_{16}H_{34} + 2H_2O$	-72.96	-110.12
DC	$C_{15}H_{31}COOH + H_2 \rightarrow C_{15}H_{32} + CO + H_2O$	-76.93	-110.42
DCx	$C_{15}H_{31}COOH \rightarrow C_{15}H_{32} + CO_2$	-70.75	-25.66
Fase gas	Metanación		
	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-167.79	-224.02
	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-128.03	-171.64
	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-39.76	-52.39

Como se observa en las Tabla 1 (experimental) y en la Tabla 4 (teórico), tanto la ΔG como la ΔH en fase gas en la reacción de metanación son exotérmicas, favoreciendo la formación de metano (hidrocarburo) y el desplazamiento del agua para formar CO_2 (descaboxilación/descarbonilación). La Tabla 4 muestra que la ΔH es exotérmica lo que indica que la reacción es favorecida termodinámicamente, igual que la ΔG que indica la espontaneidad de estas reacciones, ambos indican que estas reacciones son favorecidas termodinámicamente. Para la hidroconversión del ácido palmítico, vemos que las reacciones de DCx y DC,

favorecen la formación de un hidrocarburo de cadena larga, el n-pentadecano $C_{15}H_{32}$, mientras que la HDO favorece la formación del n-hexadecano $C_{16}H_{34}$, de acuerdo a los valores de ΔG y ΔH , que indican la viabilidad termodinámica y la espontaneidad de estas reacciones.

Experimentalmente en el trabajo de Peng et al. 2013, se reporta una selectividad en la formación del n-pentadecano ($C_{15}H_{32}$) entre 61 y 98%, y entre 1 y 7% de $C_{16}H_{34}$, así como la formación del 1-hexadecanol y parafinas ligeras en menor % como se indica en la Fig. 1 y la Tabla 2. Con base a los datos termodinámicos de la Tabla 1 y al Esquema 1 de reacción, indican que la formación de la parafina n- $C_{15}H_{32}$ es viable de acuerdo a la ΔG de reacción (exotérmico), pero inviable por la ΔH (endotérmico). En la Tabla 1, también se establece que se puede formar la parafina n- $C_{16}H_{34}$ de acuerdo los valores de ΔG y ΔH , debido a que ambos son muy exotérmicos, pero el mecanismo de reacción considerado en el Esquema 1, no establece la formación de la parafina n- $C_{16}H_{34}$, esto tal vez se debe a que experimentalmente solo hay una selectividad de entre 1 y 7%, de esta parafina con base al catalizador utilizado.¹¹

Para considerar la formación de las parafinas n- $C_{15}H_{32}$ y

n-C₁₆H₃₄, en este trabajo teórico se ha estudiado los tres mecanismos de reacción involucrados en la hidroconversión de ácidos grasos, la HDO, DCx y DC. Estos mecanismos de reacción, HDO, DCx y DC para el ácido estearico ya se ha reportado anteriormente en la literatura.^[17,18] En estos trabajo se ha planteado la posibilidad de que la ΔH de reacción de DC para el ácido estearico sea ligeramente endotérmica, mientras que la ΔH de reacción de DCx y de HDO son extremadamente exotérmicas.

Con el fin de correlacionar que la formación de parafinas mayores a n-C₁₅H₃₂ y n-C₁₆H₃₄ es viable, se ha determinado la ΔG y la ΔH de la reacción de HDO, DC, y DCx de los ácidos estearico, oleico y linoleico. La Tabla 6, muestra los resultados teórico obtenidos a temperatura y presión ambiente, es decir a 298.5 K y 1 atm de presión.

Tabla 6. ΔG y ΔH de reacción del ácido estearico, oleico y linoleico a 298.15 K.

Reacción	Estequiometría	$\Delta G_{298.15\text{ K}}$, KJ/mol	$\Delta H_{298.15\text{ K}}$, KJ/mol
Fase líquida	Ácido estearico		
HDO	C ₁₇ H ₃₅ COOH + 3H ₂ → C ₁₈ H ₃₈ + 2H ₂ O	-73.87	-110.09
DC	C ₁₇ H ₃₅ COOH + H ₂ → C ₁₇ H ₃₆ + CO + H ₂ O	-73.24	-110.19
DCx	C ₁₇ H ₃₅ COOH → C ₁₇ H ₃₆ + CO ₂	-67.16	-25.61
	Ácido oleico		
HDO	C ₁₇ H ₃₃ COOH + 4H ₂ → C ₁₈ H ₃₈ + 2H ₂ O	-372.91	-227.91
DC	C ₁₇ H ₃₃ COOH + 2H ₂ → C ₁₇ H ₃₆ + CO + H ₂ O	-151.44	-227.52
DCx	C ₁₇ H ₃₃ COOH + H ₂ → C ₁₇ H ₃₆ + CO ₂	-110.19	-73.24
	Ácido linoleico		
HDO	C ₁₇ H ₃₁ COOH + 5H ₂ → C ₁₈ H ₃₈ + 2H ₂ O	-238.45	-348.56
DC	C ₁₇ H ₃₁ COOH + 3H ₂ → C ₁₇ H ₃₆ + CO + H ₂ O	-237.88	-348.53
DCx	C ₁₇ H ₃₁ COOH + 2H ₂ → C ₁₇ H ₃₆ + CO ₂	-151.44	-227.52

En la Tabla 6 se presentan los valores de ΔG y ΔH de las reacciones de HDO, DCx y DC, del ácido estearico, oleico y linoleico. Como se puede observar, de acuerdo lo valores de ΔH todas estas reacciones son muy exotérmicas lo que indica que las reacciones son favorecidas termodinámicamente. Los valores de ΔG también son exotérmicos, estos valores de ΔG indica la espontaneidad de estas reacciones que también son favorecidas termodinámicamente. Para la hidroconversión de los ácidos estearico, oleico y linoleico, vemos que las reacciones de DCx y DC, favorecen la formación de hidrocarburos de cadena larga, n-heptadecano C₁₇H₃₆, mientras que la HDO favorece la formación del n-octadecano C₁₈H₃₈, de acuerdo a los valores de ΔG y ΔH , que indican la viabilidad termodinámica y así como la espontaneidad de estas reacciones.

Para correlacionar el resultado experimental con el teórico, la Fig. 2 muestra el efecto de la temperatura, mientras que la Fig. 3, muestra el efecto de la presión en la hidroconversión del ácido palmítico.

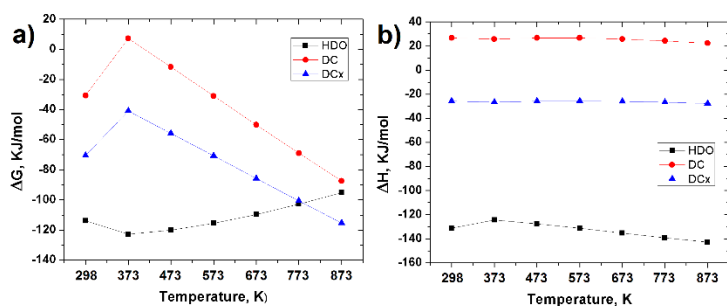


Fig. 2 Efecto de la temperatura en la ΔG y ΔH en la reacción de hidroconversión del ácido palmítico

La Fig. 2a), muestra que la ΔG reacción de HDO, DC y DCx a 298.15 K y a 573.15 K, son muy parecidas y al compararlas con el resultado experimental presentan una buena correlación. Los valores de ΔG en la reacción de HDO después de 373.15 K se hacen menos negativos, es decir tiende a subir, a 773 K se cruza con el valor de DCx. Los valores de DCx, después de 373.15 K disminuye y se hacen más exotérmicos, mientras que los valores de DC a 373.15 K es endotérmico y después disminuyen y se hacen exotérmicos. Como se puede observar en la Figura 2a) la temperatura tiene un gran efecto en las reacciones de DC y DCx, mientras que para la reacción HDO la temperatura no tiene efecto alguno, ya que la variación de los valores de HDO cambia muy poco. La Fig. 2b), muestra que la ΔH reacción de HDO y DC a 298.15 K y a 573.15 K son muy parecidas al valor experimental. La DCx es más exotérmica que el

valor experimental. Los resultados teóricos describen que las reacciones de HDO y DCx son exotérmicas y la reacción DC es endotérmica lo que correlaciona bien con el resultado experimental. En este caso el efecto de la temperatura en la ΔH de la reacción no tiene un efecto importante ya que los cambios en los valores de ΔH de la reacción de HDO, DC y DCx son mínimos, en el rango de temperatura calculado teóricamente.

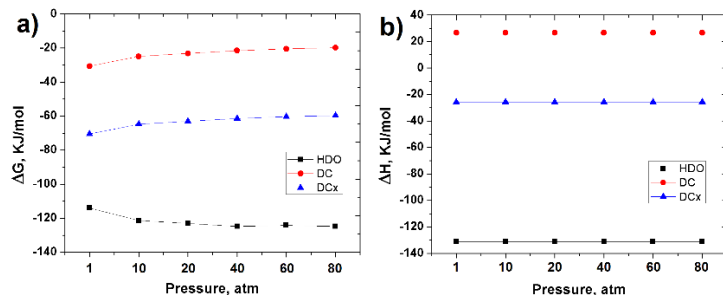


Fig. 3 Efecto de la presión en la ΔG y ΔH en la reacción de hidroconversión del ácido palmítico

La Fig. 3a), muestra que la ΔG reacción de HDO, DC y DCx a 1 atm y a 10 atm, presentan valores parecidos. Al comparar el valor de la ΔG teórica con el valor experimental, ambas son más exotérmicas y presentan una tendencia parecida. Como se puede observar en la Figura 3a) el efecto de la presión no es importante, ya que los valores de ΔG de la reacción HDO, DC y DCx no presentan mucha variación. En ambos casos, todas las reacciones son exotérmicas. La Fig. 3b), muestra que la

ΔH de reacción para la HDO y DCx son muy exotérmicas. Los valores de HDO correlacionan bien con los valores de HDO experimental. La ΔH para la DCx es diferente a la experimental, debido a que la teórica es exotérmica mientras que la experimental es endotérmica. La ΔH para la reacción DC correlaciona bien con el valor experimental, ya que ambos son endotérmicos. En este caso, el efecto de la presión no tiene mucho efecto, ya que no hay cambios significativos en los valores de HDO, DC y DCx. Los resultados obtenidos de manera teórica, son importantes debido a que indican que las reacciones son muy exotérmicas y cuales reacciones tienden a ser endotérmicas.

En la hidroconversión experimental de ácidos grasos, B. Peng et al. 2013, establece que la ΔG de las reacciones HDO, DC y DCx es muy exotérmica, la ΔH de la reacción HDO es exotérmica, pero la ΔH de reacción DC y DCx son endotérmicas. Además, Ł. Jeczmionek et al. 2014, reportó que la ΔH de reacción de DC para el ácido estearico es ligeramente endotérmica, mientras que la ΔH de reacción de DCx y de HDO son extremadamente exotérmicas. Si bien es cierto que los cálculos teóricos no reproducen los valores de HDO, DC y DCx exactamente, sí presentan una misma

tendencia muy parecida a lo reportado de manera experimental.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo aplicando teoría de funcionales de la densidad, para reacciones de los ácidos palmítico, esteárico, oleico y linoleico, muestra que la ΔG y ΔH favorecen la formación de parafinas lineales de alto peso molecular, como n-pentadecano (n-C₁₅H₃₂), n-hexadecano (n-C₁₆H₃₄), n-heptadecano (n-C₁₇H₃₆) y n-octadecano (n-C₁₈H₃₈), hidrocarburos mayores que son la base para obtener diésel verde.

Los resultados alcanzados muestra que las reacciones de hidroconversión de los ácidos grasos, palmítico, esteárico, oleico y linoleico mediante las reacciones HDO, DCx y DC, son favorecidas termodinámicamente. Para el ácido palmítico, las reacciones de DC directa o mediante la esterificación del 1-hexadecanol y la posterior DCx, termodinámicamente también es favorecida.

La temperatura tiene un gran efecto en las reacciones de DC y DCx, mientras que para la reacción HDO la temperatura no tiene efecto alguno en los valores de ΔG . En la ΔH de reacción, la temperatura no tiene un efecto importante ya que los cambios en los valores de ΔH de la

reacción de HDO, DC y DCx, son mínimos. El efecto de la presión no es importante, ya que en los valores de ΔG y de ΔH no hay cambios significativos en los valores de HDO, DC y DCx

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Kubicka, D., Horáček, J.. (2011) Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils *Appl. Catal. A* 394, 9-17.
- ² Li, X. L., Coppola, E., Rine, J., Miller, J. L., Walker, D. (2010) Catalytic Hydrothermal Conversion of Triglycerides to Non-ester Biofuels *Energy Fuels* 24, 1305 –1315.
- ³ Snäre, M., Kubicková, I., Mäki-Arvela, P., Eränen, K., Murzin, D. Y. (2006) Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 5708 – 5715.
- ⁴ Snäre, M., Kubicková, I., Mäki-Arvela, P., Chichova, D., Eränen, K., Murzin, D. Y. (2008) Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons *Fuel* 87, 933 –945.
- ⁵ Immer, J. G., Kelly, M. J., Lamb, H. H. (2010) Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids *Appl. Catal. A* 375, 134 –139.
- ⁶ Laurent, E., Delmon, B. (1994) Influence of water in the deactivation of a sulfided NiMoγ-Al₂O₃ catalyst during hydrodeoxygenation *J. Catal.* 146, 281 –291.
- ⁷ Centeno, A., Laurent, E., Delmon, D. (1995) Influence of the Support of CoMo Sulfide Catalysts and of the Addition of Potassium and Platinum on the Catalytic Performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl, and Guaiacol-Type Molecules *J. Catal.* 154, 288 – 298.
- ⁸ Viljava, T. R., Komulanien, R. S., Krause, A. O. I. (2000) Effect of H₂S on the stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodeoxygenation *Catal. Today* 60, 83 –92.
- ⁹ Peng, B., Yao, Y., Zhao, C., Lercher, J. A. (2012) Towards quantitative conversion of microalgae

- oil to diesel-range alkanes with bifunctional catalysts *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2072–2075.
- ¹⁰ Murata, K., Liu, Y., Inaba, M., Takahara, I. (2010) Production of Synthetic Diesel by Hydrotreatment of Jatropha Oils Using Pt–Re/H-ZSM-5 Catalyst 24, 2404 – 2409.
- ¹¹ Peng, B., Zhao, C., Zhao, C. (2012) Quantitative Conversion of Microalgae Oil to Diesel-Range Alkanes with Bifunctional Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 2072-2075
- ¹² Peng, B., Zhao, C., Kasakov, S., Foraita, S., Lercher, J. A. (2013) Manipulating catalytic pathways: deoxygenation of palmitic acid on multifunctional catalysts *Chem. Eur. J.* 19, 4732 – 4741
- ¹³ Frisch, M. J., Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; *Gaussian 09*, Revision B.05; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2009.
- ¹⁴ Hehre, W. J., Ditchfie, R., Pople, J. A. (1972) Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules *J. Chem. Phys.* 56, 2257
- ¹⁵ Becke, A. D. (1988) Density-functional exchange-

-
- energy approximation with correct asymptotic behavior *Phys. Rev. A* 38, 3098–3100; Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density *Phys. Rev. B* 37, 785–789; D. Becke, A. (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652.
- ¹⁶ Mennucci, B., Tomasi, J. (1997) Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries *J. Chem. Phys.* 106, 5151–5158; Cossi, M., Barone, V., Mennucci, B., Tomasi, J. (1998) Ab initio study of ionic solutions by a polarizable continuum dielectric model *J. Chem. Phys. Lett.* 286, 253–260.; Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Barone, V. (2002) New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution *J. Chem. Phys.* 117, 43–54; Cossi, M., Rega, N., Scalmani, G., Barone, V. (2003) Chemistry Energies, Structures, and Electronic Properties of Molecules in Solution with the C-PCM Solvation Model *J. Comp. Chem.* 24_669-681.
- ¹⁷ Jeczminek, Ł., Porzycka-Semczuk, K. (2014) Hydrodeoxygenation, decarboxylation and decarbonylation reactions while co-processing vegetable oils over a NiMo hydrotreatment catalyst. Part I: Thermal effects – Theoretical considerations *Fuel* 131, 1–5
- ¹⁸ Jeczminek, Ł., Porzycka-Semczuk, K. (2014) Hydrodeoxygenation, decarboxylation and decarbonylation reactions while co-processing vegetable oils over NiMo hydrotreatment catalyst. Part II: Thermal effects-Experimental results *Fuel* 128, 296–301