

HIDROGENACIÓN DE LIMONENO A P-MENTANO EN PRESENCIA DE CATALIZADORES Pd/Al₂O₃-SiO₂

HYDROGENATION OF LIMONENE TO P-MENTHANE IN PRESENCE OF Pd/Al₂O₃-SiO₂ CATALYSTS

**Ricardo Peralta-Robledo¹, Felipe Sánchez-Minero¹, Guadalupe Silva-Oliver¹,
Aida Gutierrez-Alejandre²**

(1) Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Química Petrolera, ESIQIE, Unidad de Caracterización y Evaluación de Hidrocarburos, Zacatenco, Ciudad de México 07738 - México

(2) Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, UNICAT, Ciudad Universitaria, Ciudad de México 04510 - México
(e-mail: jfsanchezm@ipn.mx)

Recibido: 21/08/2017 - Evaluado: 04/10/2017 - Aceptado: 22/01/2018

RESUMEN

Se evaluó la hidrogenación de limoneno hacia p-mentano en presencia de catalizadores Pd/Al₂O₃-SiO₂. Para ello, se utilizó un reactor intermitente, el cual fue operado a diferentes temperaturas de reacción (75, 100, 125 y 150°C) y una presión de 200 psi de H₂. Los resultados muestran que la presencia de sílice en el soporte catalítico, como es el caso de la zeolita ZSM5, favorece la transformación de limoneno hacia p-mentano debido a la presencia de un mayor número de sitios activos. Así, cuando se utilizó el catalizador Pd/HZSM5, se alcanzó un rendimiento de p-mentano del orden de 92% a 100°C, mientras que cuando se utilizaron los catalizadores Pd/Al₂O₃ y Pd/Al₂O₃-SiO₂, el rendimiento de p-mentano fue inferior al 90%, incluso a una mayor temperatura de reacción (125°C).

ABSTRACT

The hydrogenation of limonene to p-menthane in the presence of Pd/Al₂O₃-SiO₂ catalysts was evaluated. For this, an intermittent reactor was used, which was operated at different reaction temperatures (75, 100, 125 and 150 ° C) and a pressure of 200 psi of H₂. The results show that the presence of silica in the catalytic support, as in the case of ZSM5 zeolite, improves the transformation of limonene to p-menthane due to the presence of a higher number of active sites. Thus, when the Pd/HZSM5 catalyst was used, a yield of p-menthane in the order of 92% was reached at 100°C, whereas when the Pd/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃-SiO₂ catalysts were used, the yield of p-menthane was less than 90%, even at a higher reaction temperature (125°C).

Palabras clave: hidrotreatmento, limoneno, rendimiento, acidez
Keywords: hydrotreatment, limonene, yield, acidity

INTRODUCCIÓN

El diésel es un producto no renovable de la refinación del petróleo, el cual se utiliza principalmente como combustible de transporte. Su producción esta relacionada con el tipo de petróleo procesado en la refinería, siendo este un factor negativo debido a que actualmente se observa un incremento en el procesamiento de aceites más pesados. Además, la legislación ambiental exige la venta de combustibles con un bajo contenido de contaminantes (azufre, nitrógeno, metales). Consecuentemente, una alternativa para dar solución a este problema es la producción de combustibles verdes, los cuales puedan ser utilizados como aditivos de combustibles tradicionales, reduciendo así el volumen requerido, así como el contenido de contaminantes.

Los combustibles verdes son obtenidos a partir de cultivos energéticos como la soja, girasol, palma, cardo, caña de azúcar, sorgo, maíz, entre otros (Rathore *et al.*, 2016; de Sousa *et al.*, 2016; Milazzo *et al.*, 2013; Sawangkeaw & Ngamprasertsith, 2013; Kim *et al.*, 2013). Recientemente, algunos investigadores han estudiado la posible producción de combustibles verdes a partir de desechos orgánicos como la cascara de naranja, la cual genera un aceite esencial constituido por un monoterpeno denominado limoneno (Boukroufa *et al.*, 2015; Lopresto *et al.*, 2014; Endalew *et al.*, 2011; Stashenko *et al.*, 1996). Este compuesto puede ser hidrogenado para formar el metil-isopropilciclohexano (p-mentano), el cual puede ser posteriormente utilizado como aditivo para combustibles de transporte debido a que presenta propiedades similares a las del diésel (Kamitsou *et al.*, 2014; Martin-Luengo *et al.*, 2010; Lesage *et al.*, 1996). En particular Price *et al.* (2009), reportaron que la incorporación de un producto proveniente de la hidrogenación de limoneno no afectó el número de cetano de la mezcla final. Este producto fue obtenido con un grado de conversión de limoneno del orden de 60%, por lo que aún puede alcanzarse un grado mayor de conversión de limoneno hacia p-mentano.

Las reacciones de hidrogenación están principalmente influenciadas por el tipo de catalizador, así como la temperatura y presión. Estudios previos muestran que los catalizadores metálicos favorecen la hidrogenación (Crampton *et al.*, 2016; Domínguez *et al.*, 2016; Insorn & Kitiyanan, 2015; Gómez *et al.*, 2014). Por su parte, Grau *et al.* (1999) reportaron una alta formación de productos hidrogenados durante el hidrot ratamiento de limoneno a bajas temperaturas (<50°C), mientras que Buhl *et al.* (1999), Martin-Luengo *et al.* (2008) y Kou *et al.* (2008), encontraron que a temperaturas superiores a los 150°C se favorece la transformación de limoneno hacia metil-isopropilbenceno (p-cimeno). Estos resultados muestran la necesidad de encontrar las condiciones óptimas de reacción que permitan una alta conversión de limoneno hacia p-mentano. Consecuentemente, en este trabajo se evaluó el efecto del soporte catalítico y la temperatura de reacción en la hidrogenación de limoneno hacia p-mentano.

MATERIALES Y METODOS

Tres soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ obtenidos mediante diferentes métodos de preparación fueron utilizados en este estudio. La zeolita en forma amoniacal $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$ con una relación atómica $\text{Si/Al}=30$ fue proveída por Zeolyst International y posteriormente protonada a 500°C durante 4h (HZSM5). La Al_2O_3 proveída por ketjen fue modificada superficialmente con SiO_2 . Para ello, se utilizó tetraetil-ortosilicato (99.5% en peso), el cual fue adicionado a una suspensión de Al_2O_3 en etanol anhidro a 78°C. La mezcla resultante fue filtrada, secada a 100°C durante 24h y calcinada a 550°C durante 4h (Ramírez *et al.*, 2008). Finalmente, Al_2O_3 pura fue evaluada como referencia. Los catalizadores $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ con 0.35% en peso de Pd fueron preparados por medio de impregnación incipiente, utilizando una solución acuosa de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Los catalizadores fueron etiquetados como Pd/A ($\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$), Pd/AS ($\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) y Pd/ZSM5 (Pd/HZSM5).

El área superficial de BET y la distribución del tamaño de poros de los catalizadores fue determinada con el analizador ASAP 2000 de Micromeritics. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas a 270°C en un ambiente de vacío (10 millitorr) durante 4 horas. Por otro lado, el grado de acidez de los soportes fue evaluado mediante la adsorción de piridina, para la cual las muestras fueron pretratadas a vacío por 2h a 450°C. El pulso

de piridina fue introducido a temperatura ambiente y los espectros fueron obtenidos a 75 y 150°C, utilizando para ello un espectrómetro Nicolet Magna 760 FTIR.

La actividad de los catalizadores Pd/Al₂O₃-SiO₂ fue evaluada en la reacción de hidrogenación de limoneno, para lo cual se utilizó un reactor batch. Previo a la reacción, se colocaron en el reactor 0,2 g de catalizador y se llevo a cabo su reducción in situ a 100°C durante 1 hora, utilizando una atmosfera de hidrogeno (100 psi de H₂). Posteriormente, se adicionaron 70 mL de limoneno (sigma-aldrich ≥ 97% en peso). La reacción fue realizada a diferentes temperaturas (75, 100, 125 y 150°C) y 200 psi de H₂. Los productos de la reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las propiedades texturales de los catalizadores Pd/Al₂O₃-SiO₂ se muestran en la Tabla 1. El catalizador Pd/A presenta un área superficial de 208 m²/g, mientras que el catalizador Pd/AS, el cual contiene una cantidad de SiO₂ depositada sobre la Al₂O₃, muestra un valor de 163 m²/g. La impregnación de SiO₂ reduce el volumen de poro del soporte y por tanto, su área superficial. Por su parte, el catalizador Pd/ZSM5 presenta una área superficial dos veces superior a la observada con los catalizadores anteriores (406 m²/g). Esto debido principalmente a su estructura, la cual permite la presencia de mesoporos (~5.2 nm) y microporos (~1.8 nm), elevando así su área superficial.

Tabla 1: Propiedades texturales de catalizadores Pd/Al₂O₃-SiO₂.

Catalizador	Area de BET (m ² /g)	Volumen de poro promedio (cc/g)	Diámetro de poro promedio (nm)
Pd/A	208 ± 8	0,49 ± 0,02	6,9 ± 0,3
Pd/AS	163 ± 5	0,38 ± 0,02	6,5 ± 0,3
Pd/ZSM5	406 ± 12	0,13 ± 0,01	5,2 (1.8) ^a ± 0,3 (0,1)

^a Diámetro promedio de microporos.

La Figura 1 muestra los espectros de IR de piridina adsorbida sobre los catalizadores Pd/Al₂O₃-SiO₂ a diferentes temperaturas. Los sitios de tipo Lewis (1450 cm⁻¹) son observados en los tres catalizadores, mientras que solo el catalizador soportado sobre zeolita (Pd/ZSM5) presenta sitios de tipo Bronsted (1550 and 1640 cm⁻¹). Esto puede ser confirmado al observar el sitio conjugado Lewis+Bronsted (1490 cm⁻¹), el cual muestra una gran intensidad para el catalizador Pd/ZSM5 comparado con los catalizadores Pd/A y Pd/AS. Estudios previos revelan que las zeolitas y los silicoaluminatos amorfos (ASAs) tienen una alta concentración de sitios Bronsted (Caillot *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2012; Damyanova *et al.*, 2001).

La comparación de los espectros que presenta cada catalizador en función de la temperatura utilizada para su obtención muestra una disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a los sitios ácidos de tipo Lewis conforme se incrementa la temperatura de 75 a 150°C. En contraste, el catalizador Pd/ZSM5 muestra un incremento en la intensidad de la banda de los sitios ácidos de tipo Bronsted, lo cual sugiere que este catalizador presenta sitios activos con cierta dualidad para llevar a cabo la transformación de limoneno, ya sea mediante la ruta de hidrogenación o posiblemente, la ruta de deshidrogenación.

La actividad de los catalizadores Pd/Al₂O₃-SiO₂ en la transformación de limoneno se muestra en la Tabla 2 en términos de la velocidad inicial de reacción. Dicho valor fue estimado a partir del de los valores experimentales recabados durante la primera hora de reacción. La velocidad de reacción aumenta reacción conforme se incrementa la temperatura, sin embargo, el catalizador Pd/ZSM5 exhibe un valor superior al reportado por los

catalizadores Pd/A y Pd/AS, independientemente de la temperatura de reacción. Como se mencionó antes, esta diferencia en la actividad que presentan los catalizadores está directamente relacionada con la cantidad y tipo de sitios activos que presentan cada uno de los materiales evaluados.

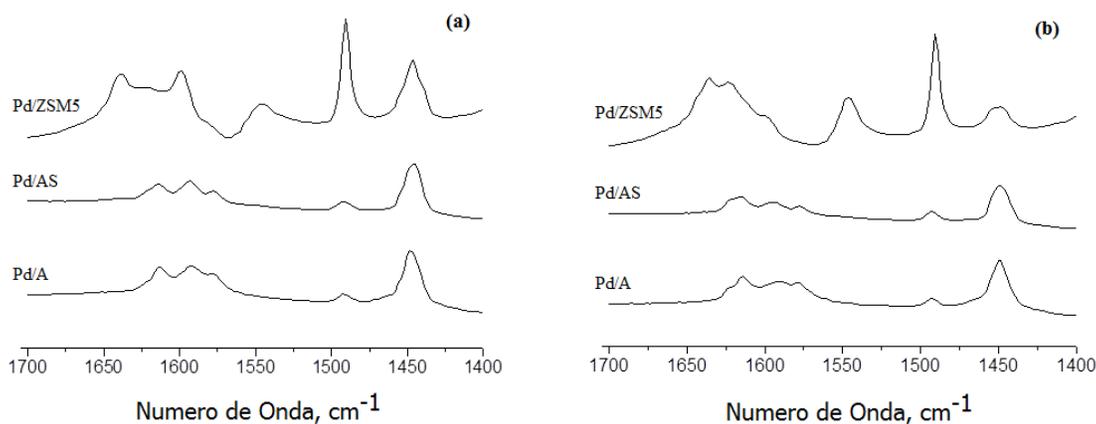


Fig. 1: Espectros de IR de piridina adsorbida sobre catalizadores Pd/Al₂O₃-SiO₂ a 75 (a) y 150°C (b).

Tabla 2. Velocidad de reacción inicial de limoneno sobre catalizadores Pd/Al₂O₃-SiO₂.

Catalizador	Velocidad de reacción inicial, mol.(g _{CAT} .s) ⁻¹ x 10 ³			
	75°C	100°C	125°C	150°C
Pd/A	18,1 ± 0,4	24,1 ± 0,6	35,8 ± 0,6	37,2 ± 0,9
Pd/AS	13,1 ± 0,1	28,0 ± 0,6	37,5 ± 0,8	38,1 ± 0,8
Pd/ZSM5	25,1 ± 0,6	37,1 ± 0,7	38,5 ± 0,8	38,7 ± 0,9

Por otro lado, se observa que al aumentar la temperatura de reacción disminuye la diferencia en el valor de velocidad de reacción que presentan dichos catalizadores. A 75°C la diferencia en los valores de velocidad de reacción entre el catalizador Pd/ZSM5 y los catalizadores Pd/A y Pd/AS es del orden de 7 a 12 mol/g_{CAT}.s x 10⁻³, mientras que a 150°C la diferencia se acorta a 0,6-1,5 mol/g_{CAT}.s x 10⁻³. Este resultado sugiere que si bien los catalizadores Pd/A y Pd/AS presentan un menor número de sitios activos que el catalizador Pd/ZSM5, al aumentar la temperatura se promueve la transformación de limoneno, independientemente del catalizador.

Con el propósito de analizar la distribución de productos obtenidos durante el hidrotratamiento de limoneno, en la Figura 2 se muestra el gráfico de rendimiento de productos en función de la conversión de limoneno cuando se utilizó un catalizador Pd/A. El principal producto de la reacción es el metil-isopropilciclohexeno (p-menteno), el cual presenta un rendimiento máximo a altas conversiones de limoneno y posteriormente muestra una disminución. Este comportamiento puede relacionarse con una reacción secundaria, la cual corresponde a la hidrogenación de p-menteno para formar p-mentano. Este resultado evidencia la mayor reactividad del doble enlace presente en la estructura alifática del limoneno con respecto al doble enlace presente en la estructura cíclica. Otro producto presente durante la reacción del limoneno es el isopropilciclohexadieno (dieno), el cual se forma mediante la reacción de isomerización de limoneno. El doble enlace presente en la estructura alifática del limoneno migra hacia la estructura cíclica, dando lugar a la formación de un dieno. Finalmente, se identificó la presencia de metil-isopropilbenceno (p-cimeno), el cual se forma a partir del dieno mediante la ruta de deshidrogenación de limoneno.

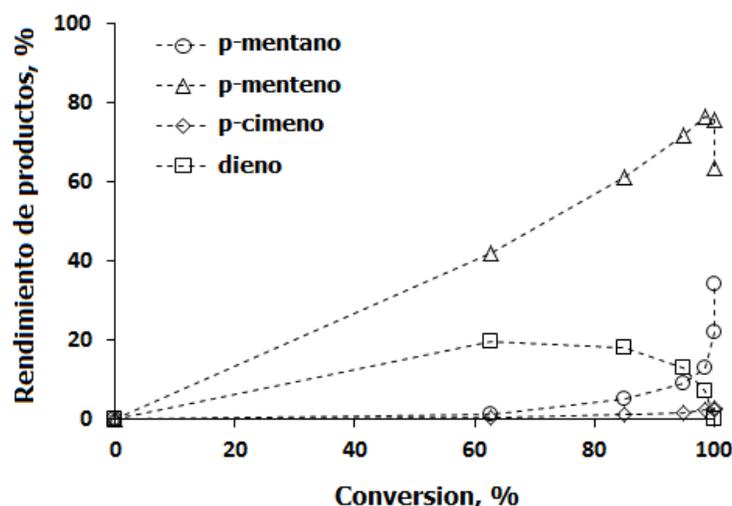


Fig. 2: Distribución de productos observados durante el hidrot ratamiento de limoneno en presencia de un catalizador Pd/A evaluado a 100°C y 200 psi de H₂.

La Figura 3 muestra tanto el rendimiento global de los productos de hidrogenación de limoneno (p-menteno + p-mentano) como el rendimiento particular de p-mentano, ambos como una función de la temperatura de reacción. Para el catalizador Pd/A (Figura 3a), la mayor formación de productos de hidrogenación se alcanza a 100°C (~98%), sin embargo, la contribución de p-mentano es baja (~34%). Cuando la temperatura se incrementa a 125°C, el rendimiento global de productos de hidrogenación disminuye ligeramente, mientras que el rendimiento de p-mentano muestra un incremento importante (~75%). Sobre los 125°C, ambos rendimientos muestran un descenso. A partir de estos resultados se puede establecer que la hidrogenación primaria de limoneno se ve favorecida a 75 y 100°C, mientras que la hidrogenación secundaria se observa de manera importante hasta los 125°C. En el caso particular de la evaluación a 150°C, si bien la ruta de hidrogenación es la que presenta una mayor contribución en la transformación de limoneno, se puede establecer que su disminución esta directamente relacionada con un incremento en la contribución de la ruta de isomerización de limoneno y posterior deshidrogenación del dieno.

Un comportamiento similar se observa durante la evaluación del catalizador Pd/AS (Figura 3b). En general, este catalizador promueve un menor rendimiento global de productos de hidrogenación comparado con el catalizador Pd/A. La diferencia entre estos rendimientos muestra su valor más bajo a 125°C, en donde se obtiene un 94% de hidrogenados con Pd/A y 92% de hidrogenados con Pd/AS. Sin embargo, el producto obtenido con el catalizador Pd/AS fue casi totalmente p-mentano (~89%), lo cual es un indicativo de que la presencia de sílice en el soporte favorece probablemente un aumento en la calidad de los sitios activos necesarios para llevar a cabo la hidrogenación secundaria de la molécula de limoneno, disminuyendo a la vez la calidad de sitios requeridos para la hidrogenación primaria, esto en el intervalo de estudio de 125 a 150°C.

Finalmente, en la Figura 3c se muestra el rendimiento de los productos de hidrogenación de limoneno cuando el catalizador Pd/ZSM5 fue evaluado. A diferencia de los catalizadores anteriores, la presencia de la zeolita como soporte catalítico permite un mayor rendimiento hacia productos de hidrogenación de limoneno cuando se utiliza un temperatura de reacción de 100°C, observándose un rendimiento global de productos de hidrogenación cercano al 95%, en donde la contribución de p-mentano es del orden de 92%. A temperaturas mayores a 100°C se observa un descenso en el rendimiento global de productos de hidrogenación, siendo el p-mentano su principal constituyente. Estos resultados demuestran que la presencia de sitios ácidos de tipo Bronsted en el catalizador Pd/ZSM5 favorece la hidrogenación secundaria del limoneno.

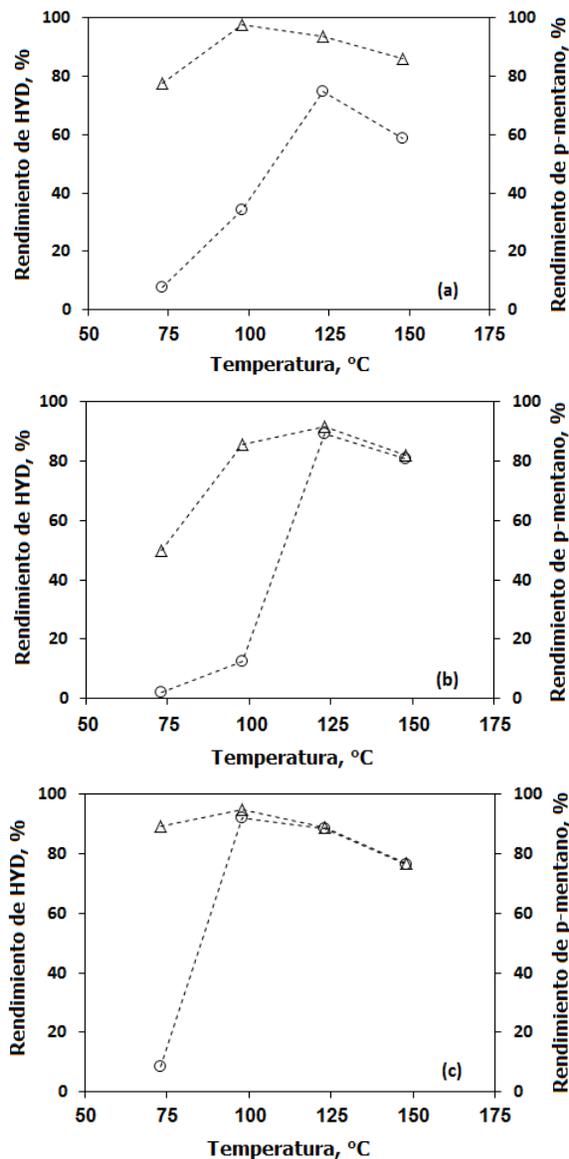


Fig 3: Rendimiento global de los productos de hidrogenación (Δ) y p-mentano (\circ) como una función de la temperatura después de 4 h de reacción de limoneno utilizando catalizadores Pd/A (a), Pd/AS (b) and Pd/ZSM5 (c).

En resumen, la mayor actividad del catalizador Pd/ZSM5 durante la hidrogenación de limoneno puede estar relacionada a la presencia de un mayor número de sitios activos. Este incremento en el número de sitios se asocia al aumento en la intensidad de los sitios de tipo Bronsted mostrados por la zeolita, los cuales probablemente presentan actividad hidrogenante a bajas temperaturas, mientras que a temperaturas altas favorecen las reacciones de deshidrogenación.

CONCLUSIONES

La hidrogenación completa de limoneno hacia p-mentano presenta diferentes grados de conversión en función de la cantidad y arreglo estructural de SiO_2 presente en el catalizador Pd/ Al_2O_3 - SiO_2 . Consecuentemente, en este estudio

se encontró que el arreglo estructural que presenta la zeolita ZSM5 favorece la formación de sitios activos útiles para llevar a cabo tanto la hidrogenación primaria como secundaria de la molécula de limoneno. Por lo tanto, el catalizador Pd/HZSM5 es más activo que los catalizadores Pd/Al₂O₃ y Pd/Al₂O₃-SiO₂ desde que el rendimiento alcanzado hacia p-mentano fue del orden del 92% a 100°C, mientras que con los otros catalizadores, el rendimiento de p-mentano fue inferior al 90%, incluso utilizando una mayor temperatura de reacción.

REFERENCIAS

1. Boukroufa, M., Boutekedjiret, C., Petigny, L., Rakotomanomana, N. & Chemat, F. (2015). Bio-refinery of orange peels waste: A new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin. *Ultrasonics Sonochemistry*, 24, 72-79.
2. Buhl, D., Roberge, D.M. & Hölderich, W.F. (1999). Production of p-cymene from α-limonene over silica supported Pd catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.*, 188, 287-299.
3. Caillot, M., Chaumonnot, A., Digne, M. & van Bokhoven, J.A. (2014). The variety of Brønsted acid sites in amorphous aluminosilicates and zeolites. *J. Catal.*, 316, 47-56.
4. Crampton, A.S., Rötzer, M.D., Schweinberger, F.F., Yoon, B., Landman, U. & Heiz, U. (2016). Ethylene hydrogenation on supported Ni, Pd and Pt nanoparticles: Catalyst activity, deactivation and the d-band model. *J. Catal.*, 333, 51-58.
5. Damyanova, S., Centeno, M.A., Petrou, L. & Grange, P. (2001). Fourier transform infrared spectroscopic study of surface acidity by pyridine adsorption on Mo/ZrO₂-SiO₂(Al₂O₃) catalysts. *Spectrochimica Acta A: Mol. and Biom. Spectroscopy*, 57, 2495-2501.
6. De Sousa, F.P., Cardoso, C.C. & Pasa, V.M.D. (2016). Producing hydrocarbons for green diesel and jet fuel formulation from palm kernel fat over Pd/C. *Fuel Process. Tech.*, 143, 35-42.
7. Dominguez-Barroso, M.V., Herrera, C., Larrubia, M.A. & Alemany, L.J. (2016). Diesel oil-like hydrocarbon production from vegetable oil in a single process over Pt-Ni/Al₂O₃ and Pd/C combined catalysts. *Fuel Process. Tech.*, 148, 110-116.
8. Endalew, K., Kiros, Y. & Zanzi, R. (2011). Heterogeneous catalysis for biodiesel production from Jatropha curcas oil (JCO). *Energy*, 36, 2693-2700.
9. Gomez, G., Belelli, P.G., Cabeza, G.F. & Castellani, N.J. (2014). Evaluating Pd-Ni layered catalysts for selective hydrogenation of 1,3-butadiene: A theoretical perspective. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 394, 151-161.
10. Grau, R.J., Zgolicz, P.D., Gutierrez, C. & Taher, H.A. (1999). Liquid phase hydrogenation, isomerization and dehydrogenation of limonene and derivatives with supported palladium catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 148, 203-214.
11. Insorn, P. & Kitiyanan, B. (2015). Selective hydrogenation of mixed C4 containing high vinyl acetylene by Mn-Pd, Ni-Pd and Ag-Pd on Al₂O₃ catalysts. *Catal. Today*, 256, 223-230.
12. Kamitsou, M., Panagiotou, G.D., Triantafyllidis, K.S., Bourikas, K., Lycourghiotis, A. & Kordulis, C. (2014). Transformation of α-limonene into p-cymene over oxide catalysts: A green chemistry approach. *Appl. Catal. A: Gen.*, 474, 224-229.

13. Kim, M.Y., Kim, Y.A., Jeong, K.E., Chae, H.J., Kim, C.U., Jeong, S.Y., *et al.* (2012). Effect of Al content on hydrocracking of n-paraffin over Pt/SiO₂-Al₂O₃. *Catal. Communications*, 26, 78-82.
14. Kim, S.K., Brand, S., Lee, H.S., Kim, Y. & Kim, J. (2013). Production of renewable diesel by hydrotreatment of soybean oil: Effect of reaction parameters. *Chem. Eng. J.*, 228, 114-123.
15. Kou, Y., Dyson, P.J., Zhao, C., Gan, W., Fan, X. & Cai, Z. (2008). Aqueous-phase biphasic dehydroaromatization of bio-derived limonene into p-cymene by soluble Pd nanocluster catalysts. *J. Catal.*, 254, 244-250.
16. Lesage, P., Candy, J.P., Hirigoyen, C., Humblot, F. & Basset, J.M. (1996). Selective dehydrogenation of dipentene (R-(+)-limonene) into paracyclic on silica supported palladium assisted by α -olefins as hydrogen acceptor. *J. Mol. Catal. A*, 112, 431-435.
17. Lopresto, C.G., Petrillo, F., Casazza, A.A., Aliakbarian, B., Perego, P. & Calabro, V. (2014). A non-conventional method to extract D-limonene from waste lemon peels and comparison with traditional Soxhlet extraction. *Sep. and Purif. Technol.*, 137, 13-20.
18. Martín-Luengo, M.A., Yates, M., Saez-Rojo, E., Huerta-Arribas, D., Aguilar, D. & Ruiz-Hitzky, E. (2010). Sustainable p-cymene and hydrogen from limonene. *Appl. Catal. A: Gen.*, 387, 141-146.
19. Martín-Luengo, M.A., Yates, M., Martínez Domingo, M.J., Casal, B., Iglesias, M., Esteban, M., *et al.* (2008). Synthesis of p-cymene from limonene, a renewable feedstock. *Appl. Catal. B: Environ.*, 81, 218-224.
20. Milazzo, M.F., Spina, F., Primerano, P. & Bart, J. (2013). Soy biodiesel pathways: Global prospects. *Ren. and Sust. Energy Rev.*, 26, 579-624.
21. Price, G., Tracy, N., Chen, D. & Crunkleton, D. (2009). Hydrogenated monoterpenes as diesel fuel additives. *Fuel*, 88, 2238-2240.
22. Ramirez, J., Sanchez-Minero, F., Gutierrez-Alejandre, A., Fernandez-Vargas, C., Torres-Mancera, P. & Cuevas-Garcia, R. (2008). Analysis of the HDS of 4,6-DMDBT in the presence of naphthalene and carbazole over NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x) catalysts. *Catal. Today*, 133-135, 267-276.
23. Rathore, V., Newalkar, B.L. & Badoni, R.P. (2016). Processing of vegetable oil for biofuel production through conventional and non-conventional routes. *Energy Sust. Dev.*, 31, 24-49.
24. Sawangkeaw, R. & Ngamprasertsith, S. (2013). A review of lipid-based biomasses as feedstocks for biofuels production. *Ren. and Sust. Energy Rev.*, 25, 97-108.
25. Stashenko, E.E., Martinez, R., Pinzon, M. & Ramirez, J. (1996). Changes in chemical composition of catalytically hydrogenated orange oil (*Citrus sinensis*). *J. Chromatography A*, 752, 217-222.