



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**Sección de Estudios de Posgrado e Investigación**

---

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA**  
**QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**“HIDROTRATAMIENTO DE ACEITE**  
**VEGETAL JATROPHA CURCAS L. PARA**  
**LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES**  
**VERDES”**

**T E S I S**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA**  
**QUÍMICA**

**P R E S E N T A**

**ERIKA ALEJANDRA DE LA ROSA REYNA**

**DIRECTORES**

**DR. ROGELIO SOTELO BOYÁS**  
**DR. FERNANDO TREJO ZÁRRAGA**



**MÉXICO, D. F.**

**2013**



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 18:00 horas del día 10 del mes de Diciembre del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:  
**“Hidrotratamiento de aceite vegetal de *Jatropha Curcas* L. para la producción de diesel verde”.**

Presentada por el alumno:

DE LA ROSA

Apellido paterno

REYNA

Apellido materno

ERIKA ALEJANDRA

Nombre(s)

Con registro: 

B	1	1	0	9	7	9
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

  
DR. ROGELIO SOTELO BOYÁS

  
DR. FERNANDO TREJO ZARRAGA

  
DR. MIGUEL ÁNGEL VALENZUELA ZAPATA

  
DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO

  
DR. SERGIO ODÍN FLORES VALLE

  
DR. OCTAVIO ELIZALDE SOLÍS

ESCUELA SUPERIOR DE  
INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
SECCIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E  
INVESTIGACIÓN

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

ING. MIGUEL ÁNGEL ÁLVAREZ GÓMEZ

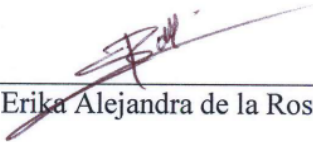


**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, D.F. el día 09 del mes de Diciembre del año 2013, la que suscribe **Erika Alejandra de la Rosa Reyna** alumno(a) del Programa de **Maestría en Ciencias en Ingeniería Química**, con número de registro **B110979**, adscrito(a) a la **Escuela Superior de Ingeniería Química** manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) **Dr. Rogelio Sotelo Boyás** y **Dr. Fernando Trejo Zárraga** y cede los derechos del trabajo titulado **“HIDROTRATAMIENTO DE ACEITE VEGETAL *JATROPHA CURCAS L.* PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES VERDES”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones **erika\_delarosareyna@hotmail.com**, **rsotelob@gmail.com** y **ftz3776trejo@gmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

  
\_\_\_\_\_  
I.Q. Erika Alejandra de la Rosa Reyna

# AGRADECIMIENTOS

A **Dios** por permitirme terminar una etapa llena de retos, experiencias, etapa en la cual conocí muchas personas que ya dejaron huella en mi vida.

Al **Instituto Politécnico Nacional** y **ESIQIE** por abrirme sus puertas del conocimiento y darme la preparación académica para poder desempeñarme como estudiante de M. C. en Ciencias en Ingeniería Química.

A **CONACYT** por otorgarme la beca número 422282 y a **PIFI** por apoyarme con el proyecto 20131618, por darme su soporte económico.

Al **Dr. Rogelio Sotelo Boyás** y al **Dr. Fernando Trejo Zárraga** por toda su paciencia, motivación, enseñanzas, dedicación, por confiar en mí e impulsarme a nuevos retos y aprendizajes, les agradezco enormemente.

A mi **familia** que siempre me ha apoyado en mis proyectos, que siempre están conmigo a la distancia apoyando mis decisiones, los amo.

A **Matthias Endisch, Thomas Kuchling** y **Sven Kureti** por su gran apoyo en mi estancia en Alemania, y a todos los que me brindaron su amistad, **María Consuelo, Sven, Dai, Lukas, Camila, Maria, Andrej, Christine, Dominika, Jacek, Alex, Erik, Andi, Katalina, Mirko, Paul, Philipp, Leo, David...** Muchas gracias, los llevo conmigo.

A mis **amigos**, que siempre me han apoyado, los llevo en el corazón, **Oliver, Daniela, Mario, Sandra, Roberto, Pedro** y a todos aquellos que esta experiencia me dejó **Andrés, Israel, Arturo, Yair, Aarón, Virginia, Diana, Víctor, Lilia, Rubí, Bruno, Martín, Juan Carlos, Jorge...** A mis amigos en Zacatecas, **Alex, Juan, Mónica, Tania, Karem, Paola, Alejandra, Claudia, Eduardo...**

Gracias a todos y algunos que por falta de espacio no aparecen, gracias por estar conmigo en este gran proyecto de manera emocional, moral, espiritual, muchas gracias.

# CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS .....	9
NOMENCLATURA.....	10
RESUMEN .....	12
ABSTRACT .....	14
INTRODUCCIÓN.....	16
CAPÍTULO I.....	20
1. GENERALIDADES.....	20
1.1 HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO (HDT).....	20
1.2 DIESEL VERDE .....	22
1.2.1 Aceite vegetal Jatropha Curcas L.....	23
1.2.2 Proceso de producción del diesel verde .....	26
1.2.3 Reacciones principales en el hidrotratamiento catalítico para la producción de diesel verde.....	29
1.2.4 Catalizadores y soportes para el hidrotratamiento del aceite vegetal.....	33
1.2.5 Métodos de preparación de catalizadores para el HDT.....	41
1.2.6 Activación de los catalizadores .....	42
1.2.7 Propiedades del diesel verde .....	46
1.2.8 Ventajas del diesel verde respecto a otros combustibles renovables .....	47
1.2.9 Procesos comerciales enfocados al hidrotratamiento de aceite vegetal .....	50
CAPÍTULO II.....	54
2. METOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	54
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA Y EL PRODUCTO LÍQUIDO DE LA REACCIÓN.....	54

2.1.1 Determinación de la densidad y viscosidad del aceite de <i>Jatropha Curcas</i> L. y el producto líquido de reacción.....	54
2.1.2 Índice de acidez.....	55
2.1.3 Índice de saponificación.....	56
2.1.4 Peso molecular del aceite de <i>Jatropha Curcas</i> L. ....	58
2.1.5 Composición de los Ácidos Grasos Libres en el Aceite de <i>Jatropha Curcas</i> L. .	58
2.1.6. Contenido de ácidos grasos libres en el aceite de <i>Jatropha Curcas</i> L. ....	60
2.1.7 Índice de Yodo del aceite de <i>Jatropha Curcas</i> L. ....	61
2.1.8 Determinación del punto de fluidez del producto líquido de reacción .....	62
2.1.9 Determinación del índice de viscosidad del producto líquido de reacción .....	64
2.1.10 Índice de refracción.....	64
2.1.11 Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	65
2.1.12 Análisis cromatográfico del producto líquido.....	66
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CATALÍTICOS .....	66
2.2.1 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	66
2.2.2 Absorción atómica.....	68
2.2.3 Microscopía de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).....	68
2.2.4 Difracción de rayos X .....	69
2.2.5 Determinación del punto de carga cero (PCC).....	69
2.3 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	70
2.4 ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	73
2.5 REACCIONES DE HIDROTRAMIENTO .....	75
2.6 DISEÑO DE EXPERIMENTOS .....	76
CAPÍTULO III .....	78
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	78

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	78
3.1.1 Determinación del punto de carga cero (PCC).....	78
3.1.2 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	80
3.1.3 Difracción de rayos X .....	81
3.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión de los catalizadores comerciales .....	83
3.1.5 Análisis de metales en los catalizadores por absorción atómica.....	85
3.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE VEGETAL DE <i>JATROPHA CURCAS L.</i> ....	85
3.2.1 Densidad y viscosidad del aceite de <i>Jatropha Curcas L.</i> .....	86
3.2.2 Composición de los Ácidos Grasos Libres en el Aceite de <i>Jatropha Curcas L.</i> .	86
3.2.3 Contenido de ácidos grasos libres en el aceite de <i>Jatropha Curcas L.</i> .....	87
3.2.4 Análisis del aceite de <i>Jatropha Curcas L.</i> por Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	88
3.3 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS .....	88
3.4 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO LÍQUIDO DE REACCIÓN DE CADA EXPERIMENTO .....	91
3.4.1. Reacciones de hidrotratamiento catalítico.....	91
3.4.2 Análisis cromatográfico de los productos líquidos de reacción.....	92
3.4.3 Resultados de la caracterización de las propiedades físicas.....	97
CONCLUSIONES .....	101
REFERENCIAS .....	102
APÉNDICE A .....	106



# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1 Diagrama representativo de un proceso típico de hidrotratamiento (HDS). (Kalnes, Mccall, & Shonnard, 2010).....	21
Figura 1. 2 Estructura básica de un triglicérido, componente principal del aceite vegetal ..	24
Figura 1. 3 Hidroprocesamiento para la obtención de diesel verde.....	27
Figura 1. 4 Mecanismo de reacción propuesto para el hidrotratamiento de triglicéridos. ...	30
Figura 1. 5 Esquema de reacción de la desoxigenación del ácido oleico. ....	31
Figura 1. 6 Mecanismo de hirodesoxigenación de ácidos carboxílicos. (Chen, y otros, 2011). ....	31
Figura 1. 7 Esquema representativo del mecanismo de desintegración e isomerización llevado a cabo en un catalizador bifuncional.....	33
Figura 1. 8 Composición de los catalizadores de hidrotratamiento.....	35
Figura 1. 9 Estructura cúbica tipo espinela de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . ....	39
Figura 1. 10 Representación esquemática de la superficie de sílice-alúmina amorfa. (Poduval, 2011). ....	40
Figura 1. 11 Representación esquemática de los tres tipos de sitios ácidos de Brønsted en un soporte de sílice-alúmina amorfo. ....	41
Figura 1. 12 Orientaciones de los cristales de $\text{MoS}_2$ en la superficie de $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (Prins, De Beer, & Somorjai, 1989). ....	43
Figura 1. 13 Representación esquemática de las diferentes fases presentes en un catalizador de $\text{CoMo}$ y $\text{NiMo}$ soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (Topsoe, Clausen, & Massot, 1996). ....	44
Figura 1. 14 Nanocluster de la fase $\text{CoMoS}$ obtenida por STM.....	45
Figura 1. 15 Cálculo de la producción de $\text{CO}_2$ en la obtención del diesel verde y el diesel obtenido del petróleo. (Endisch, Kuchling, Olschar, & Balfanz, 2013). ....	50
Figura 1. 16 Situación mundial en la producción de diesel verde. (Biofuels Digest. Advanced Biofuel Database, citado por Kangvansichol). ....	53
Figura 2. 1 Anton Paar Stabinger SVM 3000.....	55
Figura 2. 2 Procedimiento para la determinación del índice de acidez. ....	56
Figura 2. 3 Procedimiento de obtención del índice de saponificación. ....	57

Figura 2. 4 Procedimiento empleado para la determinación de la composición de los ácidos grasos libres en el aceite vegetal <i>Jatropha Curcas L.</i> .....	60
Figura 2. 5 Procedimiento experimental para la obtención del índice de yodo para el aceite vegetal de <i>Jatropha Curcas L.</i> .....	62
Figura 2. 6 A) Equipo empleado en la determinación del punto de fluidez, B) Esquema ilustrativo del equipo empleado en la determinación del punto de fluidez. ....	63
Figura 2. 7 Refractómetro Atago Illuminator empleado para las determinaciones del índice de refracción de los productos líquidos. ....	65
Figura 2. 8 DuraSamplIR II, accesorio empleado para el análisis de las muestras del aceite vegetal y el producto líquido de reacción. ....	65
Figura 2. 9 Cromatógrafo de gases Clarus 500 empleado para el análisis de los productos. ....	66
Figura 2. 10 Procedimiento general de la síntesis de los catalizadores. ....	71
Figura 2. 11 Procedimiento para la determinación de la cantidad de agua que adsorbe el soporte. Izquierda A) distribución de las gotas y derecha B) apariencia de la muestra final. ....	71
Figura 2. 12 Rampa de calcinación para el catalizador luego de la impregnación del Mo. ....	72
Figura 2. 13 Rampa de calcinación para el catalizador luego de la impregnación del Ni. ....	72
Figura 2. 14. Planta piloto donde se realizó la activación del catalizador. ....	73
Figura 2. 15 Reactor empleado para las reacciones de HDT A) Reactor Büchi modelo Limbo B) Esquema de los componentes del reactor. ....	76
Figura 3. 1 Potencial zeta de la solución coloidal del soporte catalítico $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función del pH. ....	79
Figura 3. 2 Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ para el soporte catalítico: a) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; los catalizadores comerciales: b) $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ , c) $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ ; y los catalizadores comerciales: d) $\text{NiMo/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (15% peso de Mo), e) $\text{NiMo/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10% peso de Mo) y e) $\text{NiMo/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10% peso de Mo) y e) $\text{NiMo/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5% peso de Mo). ....	81
Figura 3. 3 Difractograma de rayos X obtenido para el soporte catalítico de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los catalizadores sintetizados con diferentes proporciones de Mo. ....	82
Figura 3. 4 a) Análisis del catalizador de $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ mediante microscopia de transmisión electrónica de alta resolución. b) Distancia interlaminar de los sitios activos del catalizador. ....	83

Figura 3. 5 Micrografías obtenidas para el catalizador de NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	84
Figura 3. 6 Micrografías obtenidas para el catalizador comercial de CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	85
Figura 3. 7 Espectro obtenido mediante FTIR para el aceite de <i>Jatropha Curcas L.</i> .....	88
Figura 3. 8 Efecto de la cantidad de Mo impregnado en el catalizador en la conversión a hidrocarburos .....	89
Figura 3. 9 Rendimientos obtenidos de <i>n</i> -C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> con el catalizador de NiMo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes composiciones de Mo. ....	90
Figura 3. 10 Rendimientos obtenidos de <i>n</i> -C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> con el catalizador de NiMo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes composiciones de Mo. ....	90
Figura 3. 11 Cantidad de isómeros obtenidos con el catalizador de NiMo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes composiciones de Mo. ....	91
Figura 3. 12 Rendimiento de hidrocarburos comprendidos entre <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> a <i>n</i> -C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> . .....	93
Figura 3. 13 Rendimiento de hidrocarburos comprendidos entre <i>n</i> -C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> a <i>n</i> -C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> . .....	94
Figura 3. 14 Rendimiento de hidrocarburos comprendidos entre <i>i</i> -C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> a <i>n</i> -C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> . .....	94
Figura 3. 15 Cromatograma obtenido para la reacción 7. ....	95
Figura 3. 16 Productos líquidos de las reacciones de hidrotratamiento del aceite vegetal... ..	96
Figura 3. 17 Perfil de presión de hidrógeno obtenido para la reacción 4. ....	96
Figura 3. 18 Mecanismo de hidrogenación sobre la superficie metálica del catalizador. ....	97

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. 1 Composición típica del aceite vegetal de <i>Jatropha Curcas L.</i> .....	25
Tabla 1. 2 Comparación del diesel obtenido a partir de diferentes materias primas.....	26
Tabla 1. 3 Datos de inventario de consumos de materia y energía para el proceso de hidrotratamiento de aceite vegetal, por kg de HVO. ....	28
Tabla 1. 4 Fuerza de hidrogenación y desintegración catalítica en los catalizadores bifuncionales para la hidrodesintegración catalítica.....	35
Tabla 1. 5 Propiedades físicas de los catalizadores de hidrotratamiento.....	35
Tabla 1. 6 Resumen del hidroprocesamiento de aceite vegetal <i>Jatropha Curcas L.</i> .....	37
Tabla 1. 7 Propiedades del diesel verde y los métodos empleados para su determinación. (Kalnes, Mccall, & Shonnard, 2010).....	47
Tabla 1. 8 Comparación de las propiedades de los diferentes combustibles.....	49
Tabla 2. 1 Proporciones de reactivos correspondientes a utilizar dependiendo de la cantidad de aceite a analizar.....	59
Tabla 2. 2 Temperaturas del recipiente indicadas de acuerdo a la temperatura de la muestra. ....	64
Tabla 2. 3 Condiciones de secado del catalizador.....	74
Tabla 2. 4 Condiciones de reacción del catalizador. ....	74
Tabla 2. 5 Condiciones de activación del catalizador. ....	75
Tabla 2. 6 Diseño de experimentos Taguchi L <sub>9</sub> para las reacciones de HDT. ....	77
Tabla 3. 1 Propiedades texturales de los catalizadores.....	80
Tabla 3. 2 Contenido de metales presentes en los catalizadores comerciales.....	85
Tabla 3. 3 Densidad y viscosidad dinámica del aceite de <i>Jatropha Curcas L.</i> ....	86
Tabla 3. 4 Composición de los ácidos grasos libres en el aceite de <i>Jatropha Curcas L.</i> .....	86
Tabla 3. 5. Conversión obtenida para cada uno de los experimentos.....	92
Tabla 3. 6. Densidad y viscosidades dinámica y cinemática para los productos líquidos....	98
Tabla 3. 7 Punto de fluidez obtenido para cada uno de los productos líquidos.....	99
Tabla 3. 8 Índice de viscosidad para los productos líquidos de reacción.....	99

# NOMENCLATURA

ACL	Aceite cíclico ligero
AHM	Heptamolibdato de amonio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de aluminio
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
ASTM	American Society for Testing and Materials
BF <sub>3</sub>	Trifloruro de boro
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trióxido de Boro
CEPROBI	Centro de Desarrollo de Productos Bióticos
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CoMo	Sistema catalítico formado por Co y Mo desulfurante
CS <sub>2</sub>	Disulfuro de carbono
DMS	Sulfuro de dimetilo
DMDS	Dimetil Disulfuro
DOE	Diseño de Experimentos
FAME	Éster metílico de ácidos grasos
FID	Flame Ionization Detector
FT	Fischer Tropsch
FTIR	Infrarrojo por transformada de Fourier
HDA	Hidrodesaromatización
HDC	Hidrodecarbonilación
HDM	Hidrodesmetalización
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento Catalítico
HDX	Hidrodecarboxilación
HRTEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
HVO	Hydrotreated Vegetable Oil
IMP	Instituto Mexicano del Petróleo
KOH	Hidróxido de potasio
MPa	Mega Pascales
Mo	Molibdeno
MoO <sub>3</sub>	Trióxido de molibdeno
MoS <sub>2</sub>	Sulfuro de Molibdeno
NaCl	Cloruro de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tiosulfato de sodio
NBM	n-butylmercaptano
NiMo	Material catalítico compuesto por Ni y Mo soportado
PCC	Punto de carga cero
SiO <sub>2</sub>	Óxido de silicio
STM	Microscopía de tunelamiento por barrido

TNPS  
UBA  
XRD

Polisulfuro de di-nonil terciaria  
Ultra bajo azufre  
Difracción por rayos X

# RESUMEN

El desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de combustibles limpios, tales como el diesel renovable, han surgido como nueva alternativa que pretende sustituir los combustibles derivados del petróleo, cuyo objetivo es contrarrestar los efectos de la contaminación que estos causan, además de prever el próximo agotamiento de esta fuente de energía.

El diesel renovable producido mediante hidrotratamiento de aceite vegetal presenta algunas ventajas respecto a los combustibles renovables propuestos, algunas de ellas son que no es necesario establecer una nueva infraestructura para su producción, su principio de obtención es el mismo que el usado en el hidrotratamiento de refinación del petróleo que se encuentra en cualquier refinería; además presenta una mejor estabilidad a la oxidación e índice de cetano, comparado con el biodiesel.

Su obtención involucra la presencia de catalizadores bifuncionales, alta presión de hidrógeno y temperatura de reacción aproximada a 350 °C. En este trabajo se evaluaron dos catalizadores comerciales, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en la producción de combustibles verdes, en específico, diesel y gasolina, a partir del hidrotratamiento catalítico de aceite vegetal de *Jatropha Curcas L.*

Asimismo, se sintetizaron tres materiales de tipo NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a diferentes composiciones de MoO<sub>3</sub> impregnado, 5, 10 y 15 % peso; para estudiar su efecto en la conversión a hidrocarburos de alto valor económico. Estos catalizadores se prepararon mediante la impregnación sucesiva de las sales metálicas de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O y Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Para lograr una mejor impregnación, se determinó el punto de carga cero del soporte catalítico.

Los catalizadores se caracterizaron por absorción atómica, microscopia de transmisión electrónica (por sus siglas en inglés, TEM), difracción de rayos X y fisisorción de N<sub>2</sub>.

La evaluación de los catalizadores se realizó en un reactor intermitente cuya capacidad es de 100 mL y que puede operar hasta 350 °C, 25 MPa de presión y 3000 rpm de agitación. Las condiciones de operación de cada experimento, fueron planteadas de acuerdo a un diseño de experimentos de tipo Taguchi L<sub>9</sub>, además con este diseño de experimentos se realizó un estudio estadístico para encontrar las condiciones de operación óptimas para obtener un alto rendimiento de hidrocarburos comprendidos en el intervalo del diesel.

Dentro de los catalizadores sintetizados, se encontró que la mejor conversión se alcanza con el catalizador que contiene una mayor proporción de MoO<sub>3</sub>, ya que este posee gran cantidad de sitios activos que benefician la desoxigenación de las moléculas de triglicéridos presentes en el aceite vegetal.

Además, se encontró que los catalizadores evaluados, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presentan una gran actividad catalítica para las reacciones de hidrodesoxigenación alcanzando altas conversiones de triglicéridos. Principalmente, con el uso del catalizador de NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a altas presiones de hidrógeno, 11 MPa, y a una temperatura de reacción de 350 °C se logró obtener una mezcla de hidrocarburos con bajo punto de fluidez, posiblemente debido a que el SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contiene gran cantidad de sitios ácidos de Brönsted, que isomerizan y desintegran catalíticamente algunas parafinas que van desde el *n*-C<sub>15</sub>H<sub>32</sub> al *n*-C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>.



# ABSTRACT

The development of new technologies for the production of clean fuels such as renewable diesel, have emerged as a new alternative which pretend replace the fuels obtained from petroleum, and their objective is counter the effects of the pollution that these fuels cause, in addition to providing the next depletion of this energy source.

The renewable diesel produced by hydrotreating vegetable oil has some advantages respect others proposed renewable fuels, some of them are listed below:

- It is no necessary to establish a new infrastructure for its production,
- Its method of production is the same using in the hydrotreatment process of a refinery oil,
- Exhibits better oxidation stability and cetane number compared to biodiesel.

Its preparation involves the presence of bifunctional catalysts, high hydrogen pressure and high temperature of reaction, about 350 ° C. In this work two catalysts were evaluated, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in the production of green fuels, specifically, diesel and gasoline from catalytic hydrotreating vegetable, *Jatropha Curcas L.*

On the other hand, three catalytic materials such as NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, were synthesized at different amounts of MoO<sub>3</sub> impregnated 5, 10 and 15 wt%, to study its effect on the conversion to hydrocarbons of high economic value. These catalysts were prepared by sequential impregnation of the metal salts of (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O and Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. For better impregnation, the zero charge point of the catalytic support was determined.

The catalysts were characterized by atomic absorption, transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction and N<sub>2</sub> physisorption.

Evaluation of catalysts was performed in a batch reactor with a capacity of 100 mL and which can operate up to 350 ° C, pressure 25 MPa and 3000 rpm agitation.

Operating conditions of each experiment were raised according to an experimental design of Taguchi L<sub>9</sub>, moreover, with this experimental design, a statistical study was performed to find the optimum operating conditions to obtain a high yield of hydrocarbons in the range of diesel.

Among the synthesized catalysts, it was found that the best conversion is reached with the catalyst containing a higher proportion of MoO<sub>3</sub>, as this has a greater number of active sites benefit deoxygenating triglyceride molecules present in the vegetable oil.

It was found, the evaluated catalysts, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, exhibit high catalytic activity in hydrodeoxygenation reactions achieving high conversions of triglycerides. Mainly with the catalyst NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to high hydrogen pressure, 11 MPa, reaction temperature, 350 °C, was achieved to obtain a mixture of hydrocarbons with low pour point, due to the catalytic support, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, have high amount of Brønsted acid sites which isomerizes and disintegrate catalytically some paraffins ranging from *n*-C<sub>15</sub>H<sub>32</sub> al *n*-C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>.

# INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, los combustibles fósiles han sido la principal fuente de energía de la sociedad, lo que ha traído consigo problemas ambientales debido al incremento de la concentración de gases de efecto invernadero que se desprenden durante su uso. Igualmente, el alto consumo de combustibles derivados del petróleo ha llevado al creciente agotamiento de esta materia prima, lo que ha provocado la búsqueda de nuevas formas de combustible y a la optimización de los procesos con el fin de aprovechar al máximo los recursos al menor costo posible y en armonía con el medio ambiente.

Es necesario por lo tanto plantear soluciones, tales como el desarrollo de procesos sostenibles y productos combustibles renovables que cumplan con las condiciones de mercado y además disminuyan el riesgo a los seres humanos y al medio ambiente, asimismo el diseño de nuevos equipos energéticamente eficientes, la modificación de las condiciones de operación, y síntesis de nuevos catalizadores que presenten una mejor actividad y selectividad hacia los productos deseados.

En los últimos años se han desarrollado nuevos proyectos que proponen la obtención de combustible a partir de aceite vegetal, algunas de estas formas de combustible son el biodiesel y los llamados combustibles verdes. En investigaciones recientes se ha demostrado que los combustibles verdes presentan algunas ventajas significativas respecto al biodiesel, la primera de ellas es que la obtención de combustibles verdes no requiere de nueva infraestructura para ser obtenidos, ya que éstos son obtenidos empleando el mismo proceso de hidrotratamiento que existe en la industria refinación del petróleo, además estos combustibles son de la misma naturaleza de los combustibles obtenidos del petróleo; sus propiedades, como el índice de cetano, capacidad calorífica, contenido de oxígeno son mejores. Ahora bien, haciendo una comparación respecto a la emisión de CO<sub>2</sub>, algunos autores (Holmgren, J. y col., 2011 Endisch, M. y col. 2013) han reportado que el diesel verde produce menos emisiones de CO<sub>2</sub> (equivalente) durante su combustión que el biodiesel, 0.7 kgCO<sub>2</sub>/kg combustible vs 1.5 kgCO<sub>2</sub>/kg combustible respectivamente.

Asimismo, el diseño de nuevos equipos, implica la modificación en el proceso trayendo como consecuencia un mayor costo, mientras el resto de las soluciones mencionadas resultan ser más prácticas a nivel industrial, por ejemplo, la modificación de las condiciones de operación de los procesos resulta ser muy eficiente con la ayuda de un simulador, tales como ASPEN PLUS o HYSYS, o plantear un diseño de experimentos que permitan optimizar el proceso.

La síntesis o modificación de un catalizador para la producción de diesel renovable a partir de aceite vegetal representa menor inversión sin modificar considerablemente las condiciones de operación donde sea posible obtener una mayor cantidad de hidrocarburos comprendidos en el intervalo de la composición del diesel que comprende desde el  $n$ - $C_{15}H_{32}$  hasta  $n$ - $C_{22}H_{46}$ , y que contengan isómeros para poder mejorar las propiedades del combustible, como es el punto de fluidez, ante un clima frío.

Este trabajo de investigación se enfoca en la síntesis de un catalizador para combustibles renovables, en especial diesel, a partir de aceite vegetal, *Jatropha Curcas L.* mediante hidrotratamiento, además se encontraron las mejores condiciones de operación.

Se han reportado algunos trabajos que presentan la evaluación de distintos catalizadores y soportes catalíticos en el hidrotratamiento del aceite vegetal para la producción de combustibles, uno de ellos el elaborado por Veriansyah, B. y col. (2011), en el que estudió el efecto de distintos catalizadores para el hidrotratamiento del aceite de soya. Los catalizadores estudiados en este trabajo fueron  $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ ,  $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ ,  $Ni/SiO_2-Al_2O_3$ ,  $Pd/\gamma-Al_2O_3$ ,  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  y  $Ru/Al_2O_3$  y las condiciones de operación empleadas fueron una presión de hidrógeno de 9.2 MPa, temperatura de reacción de 400 °C, tiempo de reacción de 2 h y una relación másica de catalizador/aceite de 0.044. Con el catalizador  $NiMo/\gamma-Al_2O_3$  se obtuvo la mayor conversión (92.9%) y además del catalizador  $Pd/\gamma-Al_2O_3$ , también se obtuvo un gran contenido de  $n$ -alcanos de cadena lineal. Otros autores (Santillan-Jimenez, E. y col., 2013) estudiaron el efecto de los catalizadores  $NiW/Al_2O_3$ ,  $NiMo/Al_2O_3$  y  $CoMo/\gamma-Al_2O_3$  en el hidrotratamiento de aceites de soya y de una temperatura de reacción entre 360 y 380 °C, presión inicial de hidrógeno de 60 a 80 bar, LHSV

comprendido en el intervalo de 1 a 1.2 h<sup>-1</sup>, obtuvieron el mayor rendimiento de parafinas con CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (75-85 %peso) con una conversión entre 94 y 99.8 %.

Recientemente se han realizado estudios enfocados al hidrotreatmento de aceite de *Jatropha Curcas L.* debido a los beneficios económicos y ambientales que conlleva emplearlo como materia prima, algunos de ellos son los llevados a cabo por Kumar y otros (2012) en el que emplearon los catalizadores Ni-W/SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtuvieron un mejor rendimiento con el conformado por NiMo (97.9 %vol) a una temperatura de reacción entre 340-380 °C, 50 bar y LHSV entre 1 y 2 h. por su parte, en Liu, Sotelo-Boyás, Murata, Minowa & Sakanishi, sintetizaron el catalizador NiMo/SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para evaluarlo en la obtención de diesel verde a partir de aceite de jatropha y encontraron que se alcanzaba una conversión de triglicéridos del 100 % y rendimiento de 83.5% peso de parafinas comprendidas en el intervalo de *n*-C<sub>15</sub>H<sub>32</sub> hasta *n*-C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>. El combustible obtenido presentaba buenas propiedades ante un clima frío debido a la gran cantidad de isómeros obtenidos que favorecen el punto de fluidez del mismo, es así que en este trabajo de investigación se estudió el efecto de la cantidad de Mo contenido en este catalizador en la conversión y el rendimiento de hidrocarburos comprendidos entre el *n*-C<sub>15</sub>H<sub>32</sub> hasta *n*-C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>.

El objetivo principal de este trabajo es evaluar distintos catalizadores comerciales en la reacción de hidrotreatmento de aceite vegetal de *Jatropha Curcas L.* para la producción de diesel verde en un reactor intermitente, sintetizar un catalizador que mejore las propiedades del combustible y encontrar las mejores condiciones de operación en las que se alcanza una mayor cantidad de hidrocarburos comprendidos entre *n*-C<sub>15</sub>H<sub>32</sub> y *n*-C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>.

Y como objetivos específicos se plantearon los siguientes:

- Caracterizar la materia prima, *Jatropha Curcas L.* mediante el análisis de la determinación del índice de acidez, índice de yodo, composición de ácidos grasos libres, peso molecular, índice de saponificación, densidad y viscosidad.
- Caracterizar los catalizadores empleados mediante las técnicas de difracción de rayos X, absorción atómica, microscopía de transmisión electrónica y fisiorción de N<sub>2</sub>.

- Sintetizar un catalizador y realizar las pruebas de caracterización antes mencionadas.
- Realizar un diseño de experimentos para plantear las condiciones de operación de las reacciones de hidrotratamiento del aceite vegetal de *Jatropha Curcas L.*
- Analizar los productos de reacción obtenidos mediante la determinación de propiedades como: densidad, viscosidad, índice de acidez, punto de fluidez, índice de viscosidad, índice de refracción, análisis cromatográfico para obtener los rendimientos y conversión.

El contenido de este trabajo de investigación está organizado en tres capítulos. En el Capítulo I se muestra un panorama general de la importancia que tiene el proceso de hidrotratamiento catalítico del aceite vegetal, además se da una visión general de los conceptos más importantes que están relacionados con este proceso.

En el Capítulo II se presenta una descripción detallada de los procedimientos seguidos para la caracterización de la materia prima, del producto líquido y de los catalizadores, además se ofrece una breve descripción del equipo empleado para cada una de las pruebas.

En el Capítulo III se presentan los resultados obtenidos y su discusión de las caracterizaciones efectuadas a la materia prima, producto líquido y catalizadores.

Finalmente, se encuentran las conclusiones, que resumen la importancia y la aportación del trabajo en el conocimiento científico de la Ingeniería Química.

# CAPÍTULO I

## 1. GENERALIDADES

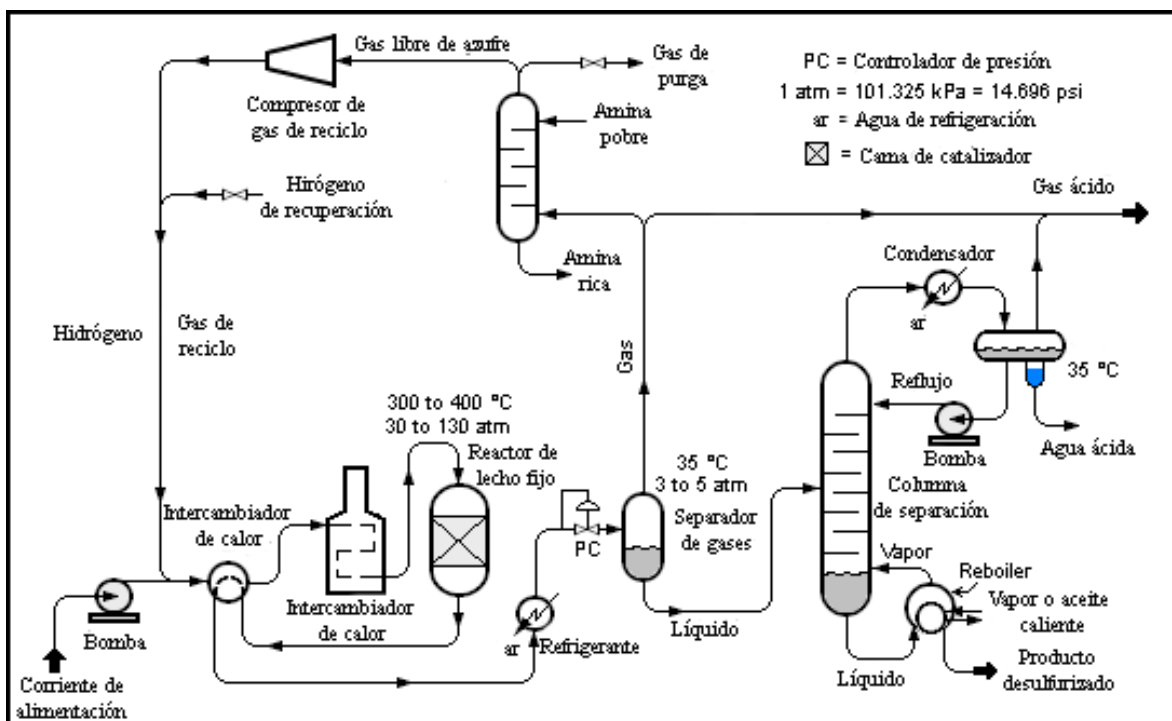
### 1.1 HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO (HDT)

El hidroprocesamiento es un proceso catalítico importante dentro del esquema de refinación en el que las reacciones que ocurren pueden ser clasificadas en dos grupos: a) hidrodesintegración catalítica y b) hidrotratamiento. La hidrodesintegración catalítica consiste en la ruptura de cadenas hidrocarbonadas que favorece la conversión de componentes de alto peso molecular a productos más ligeros. (Sotelo-Boyás, Trejo-Zárraga, & Hernández-Loyo, Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels, 2012). Por su parte, el hidrotratamiento que implica la hidrogenación y cuyo objetivo es eliminar algunos tipos de contaminantes presentes en el petróleo, como son compuestos que contienen oxígeno, cuyo proceso se llama hidrodesoxigenación (HDO); eliminación de azufre conocida como hidrodesulfuración (HDS); eliminación de nitrógeno y que se denomina como hidrodesnitrogenación (HDN); eliminación de compuestos aromáticos, que se conoce como hidrodesaromatización (HDA); y finalmente la hidrodesmetalización que es la eliminación de metales pesados (HDM).

El hidrotratamiento catalítico juega un papel muy importante dentro del procesamiento del petróleo ya que provee de combustibles de alto valor económico y mejora la calidad de las materias primas para su posterior procesamiento (Scherzer & Gruia, 1996). Gracias a este proceso, se llegan a eliminar hasta el 90 % de los contaminantes en las fracciones del petróleo, lo que contribuye al no deterioro del equipo por corrosión o formación de depósitos en las paredes, retrasa la desactivación del catalizador y mejora la calidad del producto final (Szostak R. , 2006). De igual manera, acondiciona la carga a las unidades de reformación catalítica e isomerización.

La configuración básica del proceso de hidrotratamiento dentro de una refinería consiste en mezclar la alimentación con una corriente de hidrógeno y gas de recicló proveniente del reactor. La mezcla intercambia calor con el efluente del reactor y se calienta en un horno, posteriormente esta mezcla es cargada al reactor con el catalizador. El intervalo de

operación de la temperatura de reacción empleada en el proceso se encuentra entre 300-380 °C, la presión de hidrógeno varía entre 1-2 MPa cuando se trata del hidrotratamiento de nafta y de 3 a 4.5 MPa cuando se trata de diesel y se emplea un catalizador bifuncional (metal/ácido). Luego de que los productos de reacción salen del reactor son enfriados a un intervalo de temperatura entre 40-50 °C, y son enviados a un separador líquido/gas. El hidrógeno que sale de la corriente de gas de alta presión es reciclado para ser combinado con la alimentación, y el gas que proviene de la corriente de baja presión es enviado a la unidad de tratamiento de gas. El esquema general del hidrotratamiento es mostrado en la Figura 1.1.



**Figura 1. 1** Diagrama representativo de un proceso típico de hidrotratamiento (HDS).  
(Kalnes, McCall, & Shonnard, 2010)

En los últimos años, este proceso se ha implementado en la producción de combustibles renovables, tales como el diesel verde, teniendo como ventajas la flexibilidad de la materia prima, la compatibilidad con la infraestructura existente en las refinerías del petróleo, y la de los productos obtenidos con los motores actuales ya que estos productos contienen componentes con estructuras similares a las contenidas en los productos obtenidos del petróleo (Teixeira da Silva & Sousa, 2013).



Este trabajo de investigación está enfocado en la producción de diesel verde a partir del hidrotratamiento del aceite vegetal de *Jatropha Curcas L.* así como en la síntesis, caracterización y evaluación de catalizadores que favorezcan la conversión del aceite en combustibles renovables de distintos intervalos de ebullición logrando alta conversión y selectividad.

## **1.2 DIESEL VERDE**

En los últimos años se han ido aprovechando nuevas fuentes de energía como una necesidad que responde al incremento de los precios del petróleo, las regulaciones gubernamentales, y el compromiso de reducir la producción de gases de efecto invernadero. Algunas propuestas que han surgido con el fin de reducir el consumo de los combustibles obtenidos del petróleo y que prometen en un futuro sustituirlo son: el biodiésel y el diesel verde, siendo este último el tema de investigación central de esta tesis.

Se han encontrado distintas definiciones acerca del diesel verde también llamado diesel de segunda generación, o diesel renovable; la primera de ellas es propuesta por la compañía UOP (por sus siglas en inglés *Universal Oil Products*) y Eni, S. p. A. que definen al diesel verde como un combustible libre de aromáticos y de azufre que posee alto número cetano y valor económico (Kalnes, Marker , & Shonnrard, 2007).

Sotelo-Boyás y cols. (2008) definen al diesel verde como una mezcla de alcanos que resulta de la hidrodesintegración de aceites vegetales. Se requieren altas presiones de hidrógeno, temperatura y un catalizador para convertir la materia prima en diesel renovable.

Yoon (2012) definió el diesel verde como el combustible diesel derivado de la biomasa que cumplen con las normas de ASTM D975 y compuesto no sólo por mono-alquil ésteres, sino constituidos por compuestos hidrocarbonados con cadenas alquílicas lineales y ramificadas.

Finalmente, Egeberg y col. (2012) definieron al diesel renovable como al combustible con características muy parecidas al diesel obtenido del petróleo pero que es derivado de fuentes biológicas que químicamente no son ésteres, y por lo tanto se diferencia del biodiesel.

Debido a que el diesel verde es químicamente parecido al diesel del petróleo, estos pueden ser mezclados en cualquier proporción y usarse en motores sin modificación alguna, pero es posible que sea necesario añadir un aditivo para mejorar la lubricidad.

### **1.2.1 Aceite vegetal *Jatropha Curcas L.***

La primera evidencia del uso de aceite vegetal para la producción de diesel ocurrió en la Exposición Mundial de París en el año de 1900, cuando el aceite de cacahuate fue empleado para producir diesel (Knothe, 2010). Incluso en 1980, se comenzaba a plantear la posibilidad de emplear el aceite vegetal como combustible ya que éste presenta algunas ventajas donde el proceso de su extracción que resulta ser de muy bajo costo, es una fuente de energía renovable y exhibe altos valores de calores de combustión, aproximadamente el 90% del  $\Delta H_{\text{comb}}$  del diesel del petróleo, sin embargo, presenta algunas desventajas como su alta viscosidad y su baja volatilidad.

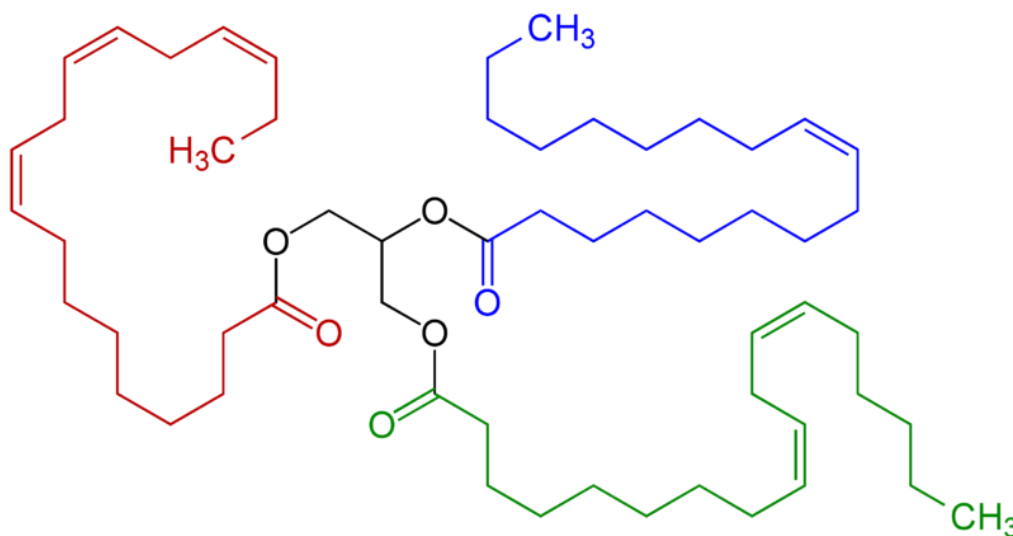
La obtención de diesel a partir de aceites vegetales produce un combustible con número de cetano elevado, baja gravedad específica, bajo contenido de aromáticos y un combustible libre de azufre.

El aceite de *Jatropha Curcas L.* en los últimos años ha ganado cierta importancia desde el punto de vista medioambiental y energético, ya que éste presenta algunas ventajas respecto a otros aceites empleados en la producción de combustible (Teixeira da Silva & Sousa, 2013).

El aceite de *Jatropha* forma parte de las oleaginosas de porte arbustivo que posee más de 3500 especies; su ciclo productivo se extiende de 45 a 50 años y es originaria de México y Centroamérica, pero también crece en la mayoría de los países tropicales (Torres, 2012). Es resistente a la sequía y su contenido de aceite por hectárea al año es de aproximadamente 1600 kg aceite/Ha\*año (Martínez, 2008).

Los triglicéridos constituyen la estructura de todos los aceites vegetales y las grasas que se encuentran en la naturaleza. Está compuesto principalmente por largas cadenas de ésteres

de ácidos grasos, en donde sus cadenas laterales pueden estar saturadas, monoinsaturadas, o poliinsaturadas. La porción de ácido en el enlace de éster generalmente contiene un par de átomos de carbono en una cadena lineal de 12 a 24 átomos de carbono con más de tres enlaces insaturados en las posiciones 9, 12 y 15 con orientación *cis*, y prevalentemente en las posiciones 9 y 12 tal como el ácido linoleico (Sotelo-Boyás, Trejo-Zárraga, & Hernández-Loyo, Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels, 2012). El rendimiento de los gases en el material convertido aumenta con la disminución en la longitud de la cadena y el grado de insaturación de los aceites vegetales (Da Rocha , Brodzki, & Djéga-Mariadassou, 1993). En la Figura 1.2 se muestra la estructura de un triglicérido.



**Figura 1. 2** Estructura básica de un triglicérido, componente principal del aceite vegetal

La composición típica del aceite de *Jatropha* es mostrada en la Tabla 1.1 (Sotelo-Boyás, Trejo-Zárraga, & Hernández-Loyo, Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels, 2012).

Las propiedades reportadas para el aceite de *Jatropha Curcas* son: viscosidad a 40 °C de 35.98 mm<sup>2</sup>/s, densidad a 20 °C de 0.9186 kg/L, entalpía de combustión de 39.07 MJ/kg, punto de nube de 9 °C, punto de fluidez de 4 °C, punto de inflamación de 229 °C, número de cetano de 45 y finalmente el índice de yodo es de 99 (Teixeira da Silva & Sousa, 2013).

**Tabla 1. 1** Composición típica del aceite vegetal de *Jatropha Curcas L.*

Fuente	Estructura	Peso molecular		Composición típica, % en peso
		Ácido graso	Triglicérido	Jatropha
Cáprico	C10:0	172.3	554.8	0.0
Laúrico	C12:0	200.3	639.0	0.0
Mirístico	C14:0	228.4	723.2	0.0
Palmítico	C16:0	256.4	807.3	15.9
Palmitoleico	C16:1	254.4	801.3	0.9
Estéarico	C18:0	284.5	891.5	6.9
Oleico	C18:1	282.5	885.4	41.1
Linoléico	C18:2	280.4	879.4	34.7
Linolénico	C18:3	278.4	873.3	0.3
Araquídico	C20:0	312.5	975.6	0.0
Eicosénoico	C20:1	310.5	969.6	0.2
Behénico	C22:0	340.6	1059.8	0.0
Erúcico	C22:1	338.6	1053.8	0.0
Masa molecular estimada:				869.7

Algunas de las ventajas que tiene la planta de *Jatropha* respecto a otras fuentes de aceite vegetal, son las siguientes:

- Es fácil de cultivar,
- Crece relativamente rápido,
- Es posible que crezca en cualquier terreno baldío, incluso entre piedra, grava, suelos arenosos y salinos.
- La cosecha de semillas de *Jatropha* en una hectárea es más alta comparada con las cosechas de canola, girasol y de soya.
- El aceite de *Jatropha* no compite con alimentos, debido a la sustancia tóxica presente en la semilla. Esta característica permite adquirir el aceite a un precio más económico.

Además de lo anterior se ha demostrado la factibilidad para la producción de combustibles a partir de *Jatropha* en comparación con otros aceites empleados en la alimentación. En la Tabla 1.2 se muestra un esquema de las propiedades del diesel obtenido de diferentes aceites vegetales en comparación con el diesel obtenido del petróleo. El rendimiento en volumen del potencial de combustible diesel obtenido de aceites vegetales es casi 100% mientras que el diesel del petróleo representa cerca del 20 % del petróleo destilado (Egeberg, Michaelsen, & Skyum, 2012). También es posible observar económicamente que es más rentable emplear aceite vegetal de *Jatropha*.

**Tabla 1. 2** Comparación del diesel obtenido a partir de diferentes materias primas.

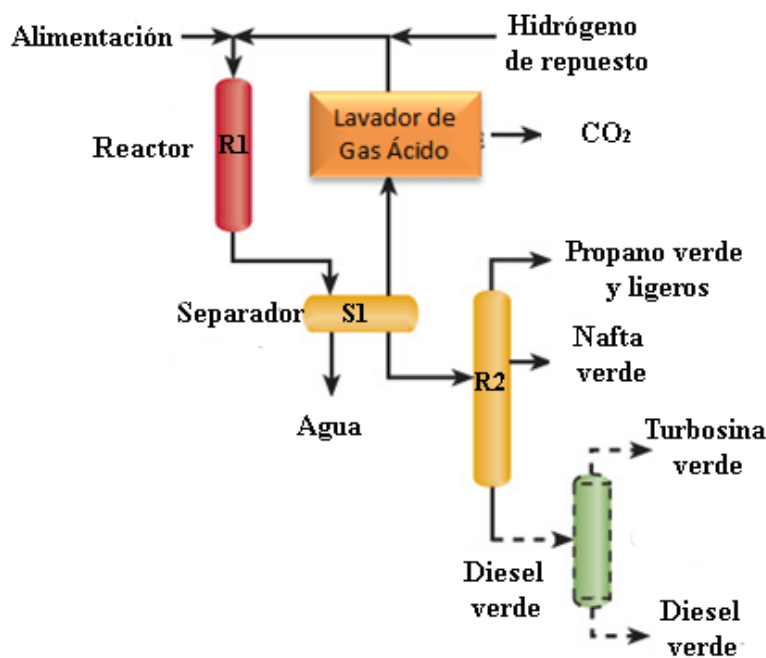
<b>Materia Prima</b>	<b>Precio (\$/bbl)</b>	<b>Rendimiento de diesel (% vol)</b>	<b>Número de carbonos</b>	<b>Olefinas (% mol)</b>
Crudo	68	20	11-22	0
Colza	89	99	16-22	94
Soya	75	99	16-18	84
Palma	62	99	16-18	58
Jatropha	44	99	16-18	77

### 1.2.2 Proceso de producción del diesel verde

Hace más de cien años, un químico alemán, Wilhelm Normann encontró que la hidrogenación catalítica podría ser empleada para convertir ácidos grasos o glicéridos en fase líquida en compuestos saturados (Kalnes, Mccall, & Shonnard, 2010). Es así que esta tecnología comenzó a usarse para la producción de combustibles renovables, tales como el diesel verde empleando como alimentación aceite vegetal. Existen dos rutas para la conversión de aceite vegetal en diesel, una de ellas es el coprocesamiento que consiste de dos unidades para la producción de diesel, en donde el aceite es pre-tratado para remover impurezas para posteriormente será alimentada al reactor donde éste será mezclado con el diesel mineral crudo. En la segunda ruta de conversión el aceite vegetal es alimentado al reactor donde es mezclado con hidrógeno en el que al final del hidrotratamiento se obtienen

como productos diesel renovable, gas LP y en baja proporción turbosina y gasolina renovables.

En la Figura 1.3 (Kagan, 2010), se muestra un esquema tradicional a escala industrial del hidrotratamiento propuesto por la UOP en donde la alimentación se mezcla con el hidrógeno para posteriormente pasar al reactor R1, y es ahí donde se llevan a cabo las reacciones de hidrodeshidrogenación, deshidrogenación y descarboxilación del aceite vegetal, después el efluente pasa a un separador S1 para remover el agua, los gases ácidos como el  $\text{CO}_2$ , y los hidrocarburos de bajo peso molecular. Posteriormente, los productos pasan a un segundo reactor R2, donde ocurren las reacciones de hidro-isomerización produciendo propano, nafta y diesel verdes, de esta manera las propiedades del diesel en un clima frío son mejoradas. Estas reacciones de hidro-isomerización son selectivas, lo que resulta en un bajo consumo de hidrógeno. Finalmente, el diesel pasa a un contenedor en donde se le da un post-tratamiento para obtener diesel y turbosina verdes.



**Figura 1. 3** Hidroprocesamiento para la obtención de diesel verde.

La tecnología del hidrotratamiento es robusto a la materia prima empleada a diferencia del proceso de transesterificación, por lo que es posible que la materia prima para el

hidrotratamiento pueda contener una alta concentración de ácidos grasos. Esta flexibilidad ha permitido que varias refinerías elijan grasas de animales a menor costo y aceites usados como materia prima para la producción de diesel renovable (Kalnes, Mccall, & Shonnard, 2010).

Se han realizado distintos análisis del ciclo de vida de previos biocarburantes obtenidos por hidrotratamiento. Marianangeli y col. (2005), luego de analizar el uso de distintas materias primas renovables para la producción de combustibles, llegaron a la conclusión que el diesel verde era una de las mejores opciones tanto para las refinerías, así como para los productores forestales, ya que resultó ser uno de los más económicos y más amigable con el medio ambiente, reduciendo alrededor del 60% respecto a la gasolina y de un 20 a 30% respecto al biodiésel, la producción de gases de efecto invernadero.

Kalnes y cols. (2007, 2008) calcularon el balance energético neto (por sus siglas en inglés NEB) que se define como la energía total del combustible dividida por todos los insumos de energía fósil en el ciclo de vida, en el que obtuvieron valores de 3 y 5 para el diesel verde, que indican una reducción neta de recursos fósiles.

**Tabla 1. 3** Datos de inventario de consumos de materia y energía para el proceso de hidrotratamiento de aceite vegetal, por kg de HVO.

<b>Entradas</b>		
<b>Concepto</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Unidades</b>
Hidrógeno	3.77	MJ
Electricidad	0.1935	kWh
Gasóleo pesado	1.43	MJ
<b>Salidas</b>		
<b>Concepto</b>		
Nafta	0.0098	Kg
Vapor	1.5200	MJ
Electricidad	0.2190	kWh

Garraín y col. (2010), realizaron un inventario del consumo de materia y energía para el proceso de hidrotratamiento de combustibles diesel a partir de aceite vegetal. En la Tabla 1.3 se muestran los resultados obtenidos de este inventario

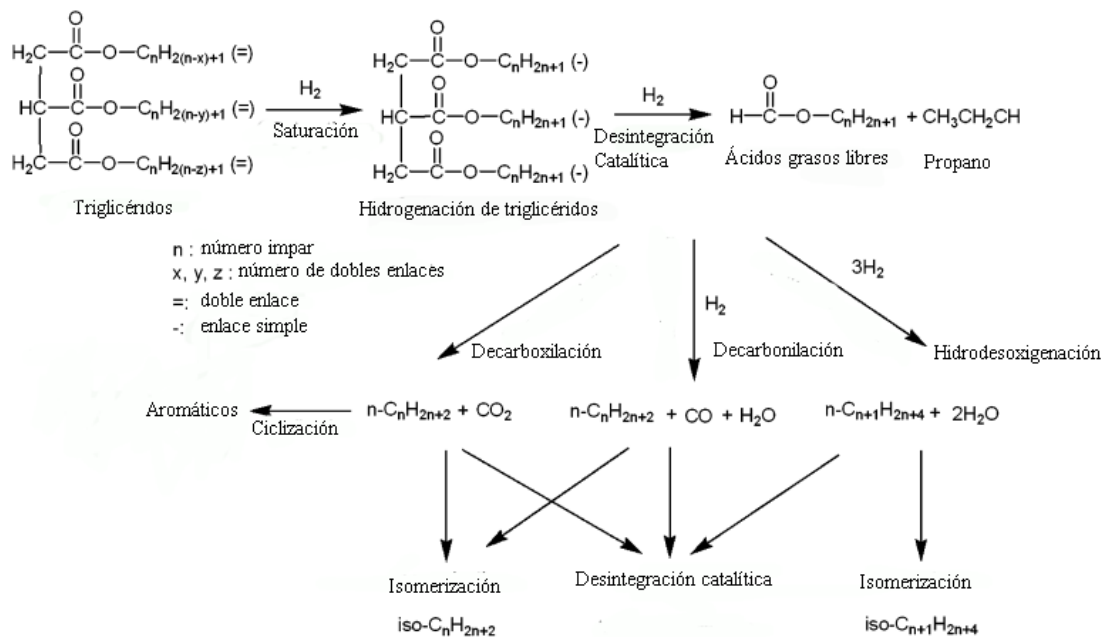
### **1.2.3 Reacciones principales en el hidrotratamiento catalítico para la producción de diesel verde**

El conjunto de reacciones del hidropocesamiento, para su mejor entendimiento, se clasifica en dos tipos: el hidrotratamiento y la hidrodesintegración. El hidrotratamiento catalítico es un término colectivo que engloba a los procesos que remueven heteroátomos de las moléculas de aceites, como azufre, oxígeno y nitrógeno. La hidrogenación es una clase de reacción química que es producto de la adición de hidrógeno a las moléculas de hidrocarburos. Un tipo de reacción de hidrogenación es la hidrogenólisis que resulta de la escisión del enlace C-X, donde C es carbono, y X es cualquier heteroátomo (e.g. S, O, N). El producto resultante de la hidrogenólisis es la formación de los enlaces C-H y H-X, donde H es hidrógeno (Kalnes, Marker, & Shonnard, 2007). En las reacciones de hidrodesintegración catalítica los hidrocarburos de alto punto de ebullición se convierten en compuestos de menor temperatura de destilación por hidrogenación simultánea o secuencial y el rompimiento de enlaces C-C.

Algunos autores como Huber y col. (2007), Donnis y col. (2009), Kubicka y col. (2009) y Veriansyah y col. (2011), han planteado algunas rutas de reacción de la hidroconversión de aceites vegetales, como la propuesta para el hidrotratamiento de triglicéridos (Figura 1.4), en la que como primera etapa los enlaces C=C presentes en los triglicéridos son hidrogenados, posteriormente, éstos forman ácidos grasos libres, diglicéridos y monoglicéridos mediante la escisión de propano de la cadena principal de glicerol de los triglicéridos en presencia de hidrógeno, éstos posteriormente son convertidos en alcanos mediante tres rutas de reacción que son: la descarboxilación, descarbonilación y la hidrodesoxigenación, siendo estas dos últimas las que requieren hidrógeno para llevarse a cabo, por lo tanto la distribución de los productos se verá directamente influenciada por la presión de reacción. Con estas reacciones se pretende eliminar el oxígeno de la molécula de aceite vegetal, para mejorar la calidad del combustible obtenido ya que los componentes



oxigenados producen agua en presencia de hidrógeno, y ésta puede afectar la actividad de los catalizadores, deteriorar los productos durante su formación y causar impurezas.

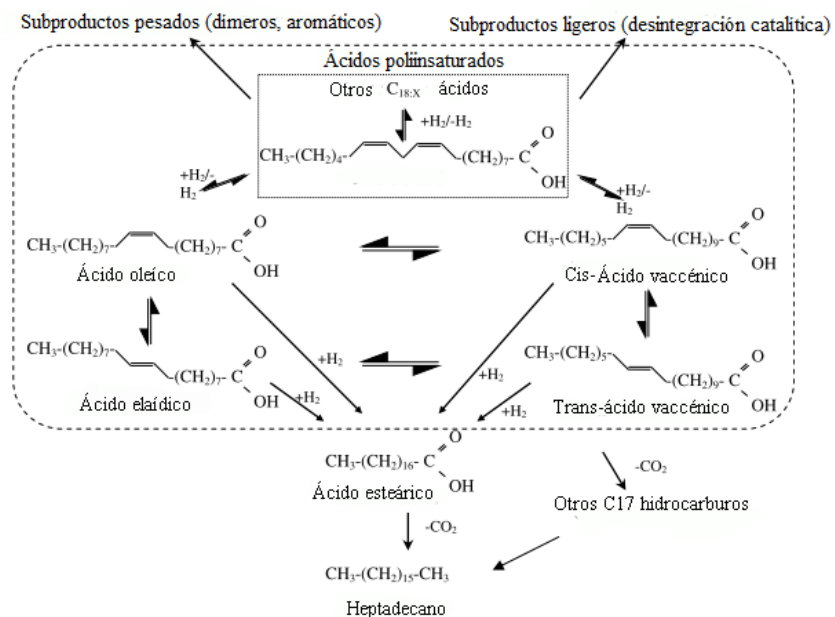


**Figura 1. 4** Trayectoria de reacción propuesta para el hidrotreamiento de triglicéridos.

En la Figura 1.4, en las reacciones de decarboxilación y decarbonilación, el ácido carboxílico es convertido en alcanos con un carbono menos en su longitud respecto al ácido graso del cual fueron obtenidos y  $\text{CO}_2$  en el caso de la decarboxilación y  $\text{CO}$  más agua en las reacciones de decarbonilación. En la hidrodeseoxigenación se obtienen alcanos de la misma longitud que el ácido graso del cual provienen además de agua. Posteriormente pueden ocurrir reacciones de ciclización para obtener aromáticos, isomerización y desintegración catalítica, sin embargo, esto dependerá de las condiciones de operación y el catalizador empleado en el hidrotreamiento.

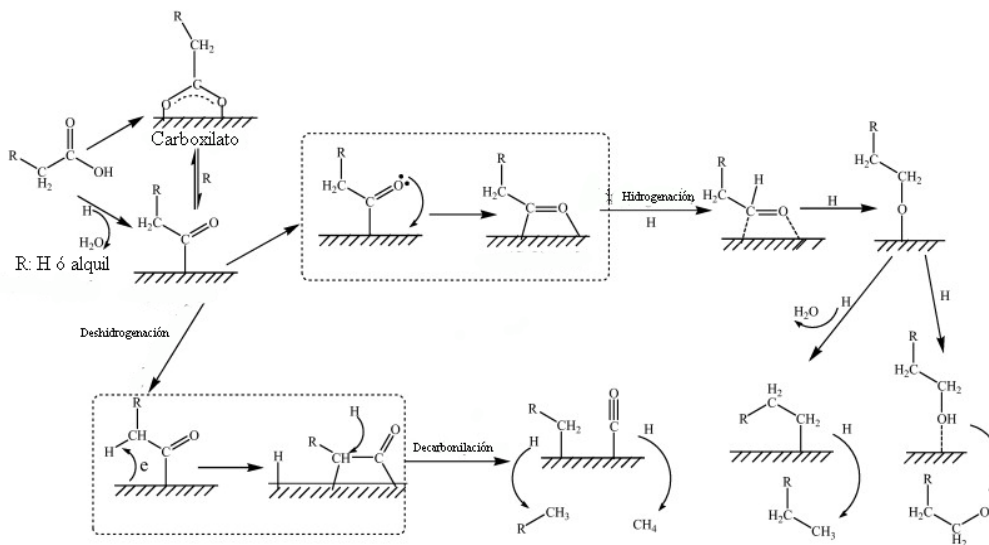
Snare (2006), Lestari (2009) Kubiča (2010) y Morgan (2012), han realizado numerosos estudios de la reacción de hidrodeseoxigenación presente en el hidrotreamiento de aceites vegetales. Snare, Kubičková, Mäki, Eränen, & Murzin (2008) propusieron el mecanismo de desoxigenación del ácido oleico como se observa en la Figura 1.5, en donde los dobles enlaces del ácido oleico son hidrogenados y el oxígeno removido, esto ocurre mediante una isomerización posicional y geométrica dando lugar a los ácidos vaccénico y elaídico que

parecen ser las reacciones intermedias antes de que la hidrogenación se lleve a cabo, para posteriormente dar paso a la desoxigenación obteniendo como producto principal al *n*-heptadecano, con pequeñas cantidades de isómeros posicionales insaturados (1-, 3-, y 8-heptadecano) y algunos aromáticos.



**Figura 1. 5** Esquema de reacción de la desoxigenación del ácido oleico.

En la Figura 1.6 se muestra un esquema representativo de la ruta que sigue el ácido carboxílico en las reacciones de descarboxilación y descarbonilación.



**Figura 1. 6** Mecanismo de hidrodesoxigenación de ácidos carboxílicos. (Chen, y otros, 2011).

Los datos termodinámicos para la producción de hidrocarburos lineales C<sub>17</sub> a partir del ácido esteárico a 300 °C, siguiendo las tres rutas de reacción antes mencionadas, fueron determinados por Snare y col. (2006) y se muestran a continuación:

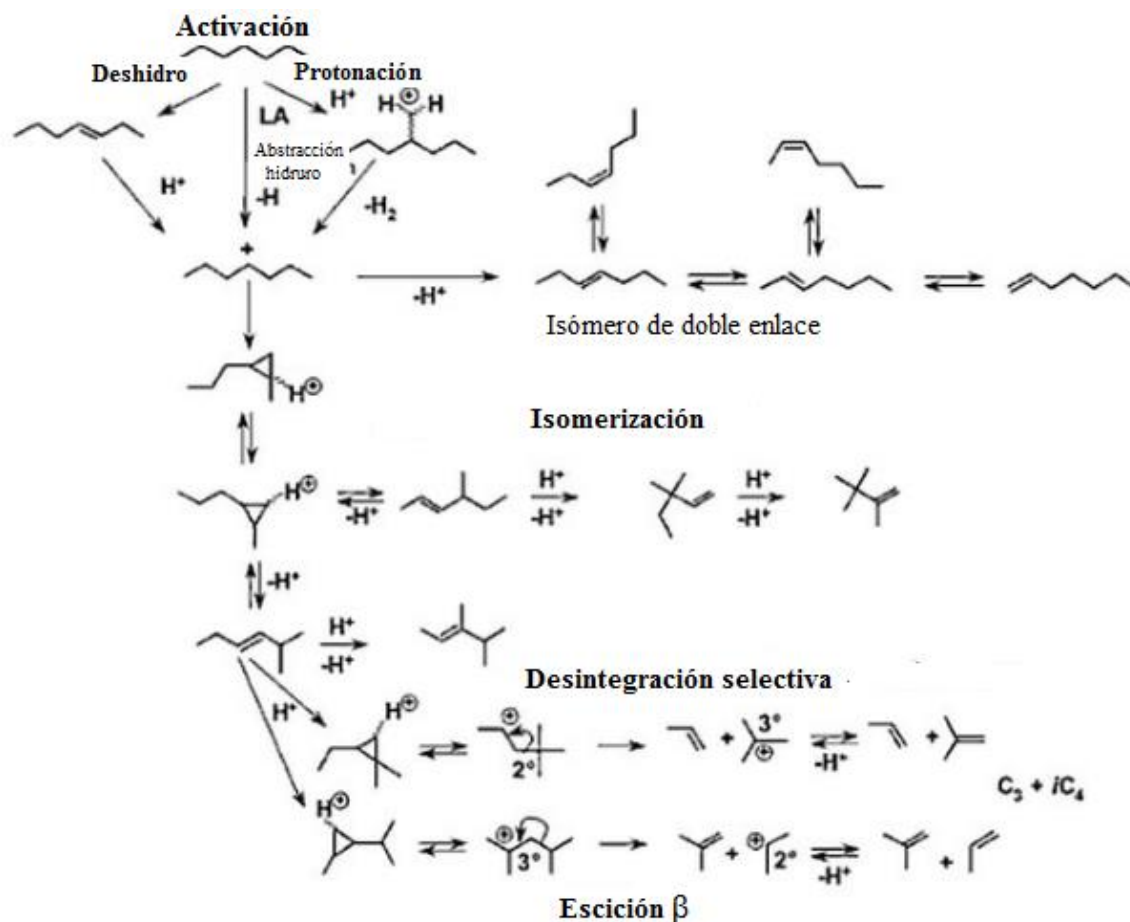
Reacciones en fase líquida				$\Delta G_{300}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{300}$ (kJ/mol)
Descarboxilación	R-COOH	→	R-H + CO <sub>2(g)</sub>	-83.5	9.2
Descarbonilación	R-COOH	→	R'-H + CO <sub>(g)</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-17.0	179.1
	R-COOH + H <sub>2(g)</sub>	→	R-H + CO <sub>(g)</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-67.6	48.1
Hidrogenación	R-COOH + 3H <sub>2(g)</sub>	→	R-CH <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-86.1	-115.0

Donde: R = grupo alquil saturado

R' = grupo alquil insaturado

Honkela y col. (2010) propusieron un mecanismo que representa la isomerización de las parafinas, Figura 1.7. En los catalizadores bifuncionales están presentes los sitios ácidos de Brönsted que isomerizan y desintegra las *n*-parafinas llevándose a cabo la escisión  $\beta$  ya que la ramificación de la cadena requiere de un intermediario para que se desintegre catalíticamente a partir de este mecanismo.

En este mecanismo la parafina es activada, es decir, es convertida en olefina. Esto podría suceder por la presencia del sitio metálico en el catalizador, que tiene la función de deshidrogenar, es entonces que la olefina es fácilmente protonada por el sitio ácido del catalizador seguido de la isomerización estructural. El ajuste de la fuerza del sitio ácido o de las condiciones del proceso se ven reflejados en la desintegración de las iso-olefinas para producir la desintegración catalítica al final de la molécula de la parafina. La olefina es saturada después de que la desorción se ha llevado a cabo, esto puede ser mediante la función metálica del catalizador.



**Figura 1.7** Esquema representativo del mecanismo de desintegración e isomerización llevado a cabo en un catalizador bifuncional.

#### 1.2.4 Catalizadores y soportes para el hidrotratamiento del aceite vegetal

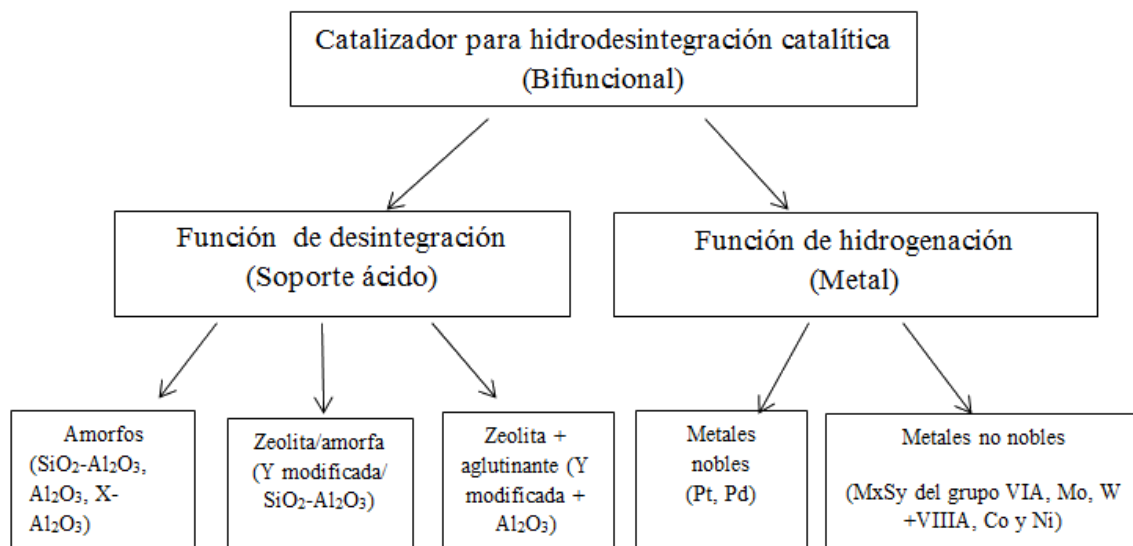
Para lograr un rendimiento deseable de combustible, es necesario que las propiedades de la superficie del catalizador sean las adecuadas, tales como el volumen de poro, tamaño de poro y área superficial así como el tamaño y forma del catalizador, así como también es necesario obtener fases más dispersas y una mayor reducción de los óxidos precursores, posee una gran resistencia mecánica y térmica. Y cuando se trata del hidrotratamiento de aceite vegetal es necesario que éste cumpla con algunas propiedades como: a) alta actividad hacia la desoxigenación, b) minimización a la formación de coque, c) resistencia al agua, d) capacidad de regeneración en los procesos industriales, e) alta tolerancia a los venenos químicos, f) escalabilidad en cualquier proceso comercial (Choudhary & Phillips, 2011).

Los catalizadores están formados por tres componentes principales, que son; el soporte, el metal activo y el promotor. El soporte es la matriz en la que la fase activa es depositada, posee una alta resistencia mecánica, térmica y área superficial específica. El metal activo es el responsable de la actividad catalítica, y puede estar compuesto de una sola fase o un conjunto de ellas. Finalmente, el promotor es la sustancia que al ser incorporada al metal activo o al soporte mejora las características del catalizador, tales como la actividad, estabilidad y selectividad. Éstos se clasifican en dos que son: los electrónicos, que aumentan la actividad del catalizador y los texturales, que contribuyen a una mayor estabilidad de la fase activa. (Hagen, 2006)

Los catalizadores de hidrotreatmento catalítico poseen doble funcionalidad, es decir, que poseen dos tipos de sitios activos. Esta definición fue introducida en 1953 por Heinemann, Davis & Mills, y posteriormente fue empleado por Weiz and Sinfeld en 1996 en donde demostraron que algunas reacciones como hidrodésintegración catalítica, hidroisomerización, y deshidrociclación, ocurrían en dos tipos de sitios: metálicos y ácidos que se encuentran presentes en la superficie del catalizador.

La mayoría de los catalizadores de hidrotreatmento poseen una función de desintegración catalítica y otra de hidrogenación/deshidrogenación. Las funciones de desintegración catalítica y de isomerización son provistas por un soporte ácido, mientras que el metal proporciona la capacidad de hidrogenación/deshidrogenación. Otra de las propiedades con las que debe contar un catalizador de hidrotreatmento de aceite vegetal, es la capacidad para la remoción de oxígeno. En la Figura 1.8 se muestra la composición del catalizador, así como también algunos ejemplos de soportes ácidos y metales empleados. (Scherzer & Gruia, 1996).

La capacidad de hidrogenación y de desintegración para algunos componentes empleados en la hidrodésintegración, se muestran en la Tabla 1.4.



**Figura 1. 8** Composición de los catalizadores de hidrot ratamiento.

**Tabla 1. 4** Fuerza de hidrogenación y desintegración catalítica en los catalizadores bifuncionales para la hidrodeseintegración catalítica.

<b>Función de hidrogenación</b>	Co/Mo < Ni/Mo < Ni/W < Pt(Pd) Incremento de la actividad de hidrogenación
<b>Función de desintegración catalítica</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> halógeno < SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < Zeolita Incremento de la actividad de desintegración

Las propiedades típicas de los catalizadores de hidrot ratamiento se presentan en la Tabla 1.5:

**Tabla 1. 5** Propiedades físicas de los catalizadores de hidrot ratamiento.

<b>Propiedad</b>	<b>Bajo</b>	<b>Alto</b>
Área Superficial, m <sup>2</sup> /g	150	250
Volumen de poro, mL/g	0.5	1.0
Diámetro de poro (promedio), Å	75	250
Densidad Aparente, lb/ft <sup>3</sup>	30	60
Densidad Aparente, kg/m <sup>3</sup>	490	980

Se han realizado varios análisis del comportamiento de diferentes catalizadores en el hidrot ratamiento del aceite de *Jatropha*, entre ellos se encuentran los catalizadores típicos

de hidrotratamiento que están compuestos principalmente de Ni, Co, Mo y como soportes catalíticos  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y otros catalizadores compuesto de metales nobles, sin embargo, éstos son más sensibles hacia el envenenamiento. El catalizador compuesto por Ni promueve las reacciones de descarboxilación, mientras que el Mo facilita las reacciones de hidroxigenación. En comparación con los catalizadores que contienen Co, los catalizadores de Ni muestran una actividad casi constante para las reacciones de hidrogenación.

En la Tabla 1.6 se muestra la evaluación de distintos catalizadores en el hidrotratamiento de aceite de *Jatropha*, así como las condiciones de operación empleadas y los rendimientos de hidrocarburos obtenidos.

Liu, Sotelo-Boyás, Murata, Minowa, & Sakanishi, (2011) estudiaron el efecto del soporte en las reacciones de hidrotratamiento de distintos aceites vegetales y encontraron que los catalizadores soportados en zeolitas presentan una mayor selectividad hacia la producción de cadenas cortas de hidrocarburos, que se encuentran presentes en la gasolina, lo cual se debe a los sitios ácidos fuertes que posee. Por otro lado, los catalizadores soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  dieron como productos *n*-alcanos pero las propiedades ante un clima frío no eran satisfactorias. Finalmente, con el soporte  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  se obtuvieron una mayor cantidad de isómeros en el producto líquido lo que se vio reflejado en el punto de fluidez del producto, siendo de  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ , además, el combustible obtenido resultó tener propiedades muy similares a las del diesel obtenido del petróleo.

En los últimos años, se ha continuado con el estudio del efecto del catalizador en el hidrotratamiento de aceites vegetales, con el propósito de mejorar las propiedades del mismo y su desempeño en las reacciones de hidroxigenación, descarboxilación y descarbonilación para obtener un producto con propiedades similares a las del diesel del petróleo, particularmente las propiedades ante temperaturas bajas en el ambiente. De este modo se han descubierto nuevas propiedades en soportes y metales empleados. Como ejemplo, se cita el estudio realizado por Lavrenov y col. (2011), que emplearon  $\text{Pt/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  en el hidrotratamiento de aceite de semilla de girasol y encontraron que este

**Tabla 1. 6** Resumen del hidroprocesamiento de aceite vegetal *Jatropha Curcas L.*

Catalizador	Tipo de reactor	Condiciones de operación	Productos principales	Resultados	Referencia
NiMo/ SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lecho fijo	T = 350 °C P = 4 MPa LHSV = 7.6 h <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> /aceite = 800 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	C <sub>15</sub> -C <sub>18</sub> n-parafinas LPG	Conversión 100% Rendimiento: 83.5 % en peso	(Liu, Sotelo-Boyás, Murata, Minowa, & Sakanishi, 2011)
NiMo/SiO <sub>2</sub> NiMo/γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NiMo/H-Y NiMo/H-ZSM-5			C <sub>11</sub> -C <sub>20</sub> C <sub>11</sub> -C <sub>20</sub> C <sub>11</sub> -C <sub>20</sub> C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>		
Pt/H-ZSM-5	Intermitente	T = 270 °C P = 6.5 MPa t = 12h	C <sub>10</sub> -C <sub>20</sub> n-parafinas C <sub>10</sub> -C <sub>20</sub> n-parafinas	Conversión: 100% Rendimiento: 67.7 % en peso	(Murata , Liu, Inaba , & Takahara, 2010)
Pt/USY		Catalizador/aceite relación en peso ratio = 1			
Ni-HPW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lecho fijo	T = 360 °C P = 3.3 MPa H <sub>2</sub> /aceite volume ratio = 600 Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> LHSV = 1.0 h <sup>-1</sup>	n-C <sub>15</sub> -n-C <sub>18</sub>	Conversión 99.85 % Rendimiento: 84 % en peso	(Liu, Liu, Zhou, Tian, & Rong, 2013)
Ni-W/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lecho fijo	T = 340-380 °C P = 50 bar LHSV = 1 y 2 h <sup>-1</sup>	n-C <sub>15</sub> -n-C <sub>18</sub>	80-8 % vol 49.2 % vol 97.9 % vol	(Kumar, y otros, 2012)



Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Intermitente	T = 350 °C P = 8-10 MPa t = 6 h	n-C <sub>17</sub> -n-C <sub>18</sub>	Rendimiento ~55 % en peso	(Martínez-Romero, Trejo-Zárraga, & Sotelo-Boyás, 2010)
NiMoCe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lecho fijo	T = 370 °C P = 3.5 MPa t = 0.9 h <sup>-1</sup>	n-C <sub>15</sub> -n-C <sub>18</sub>	Rendimiento 80 % en peso	(Liu, Fan, Tian, Liu, & Rong, 2012)

catalizador presentó alta selectividad y actividad en la formación de isoparafinas, ya que el nivel de acidez que posee la alúmina promueve la isomerización de las parafinas lineales formadas en la reacción de hidrod Descarboxilación, con la ventaja de que reacciones indeseables no ocurren, tales como ciclización y desintegración catalítica.

Los soportes empleados en este trabajo de investigación son: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cuyas propiedades serán explicadas a continuación.

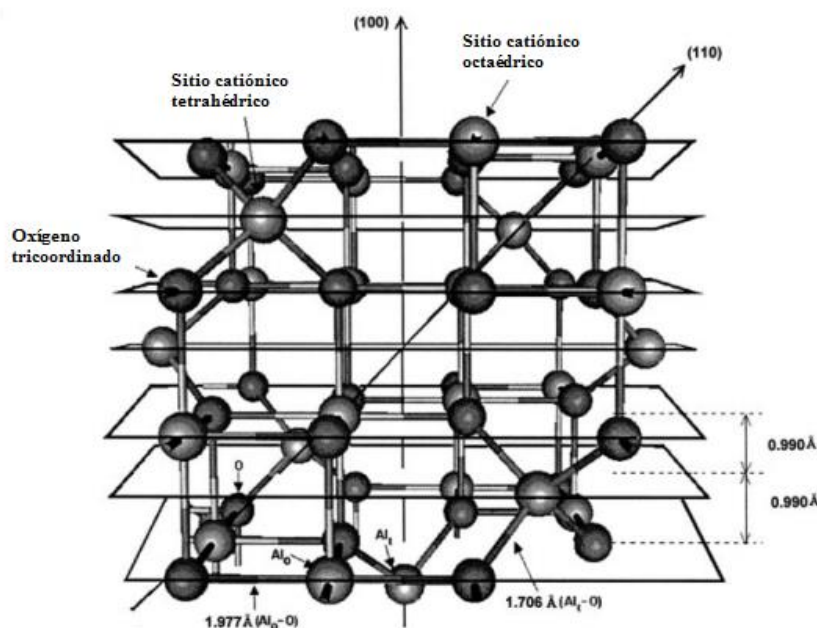
En los últimos años, se ha continuado con el estudio del efecto del catalizador en el hidrotratamiento de aceites vegetales, con el propósito de mejorar las propiedades del mismo y su desempeño en las reacciones de hidrod desoxigenación, descarboxilación y descarbonilación para obtener un producto con propiedades similares a las del diesel del petróleo, particularmente las propiedades ante temperaturas bajas en el ambiente. De este modo se han descubierto nuevas propiedades en soportes y metales empleados. Como ejemplo, se cita el estudio realizado por Lavrenov y col. (2011), que emplearon Pt/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el hidrotratamiento de aceite de semilla de girasol y encontraron que este catalizador presentó alta selectividad y actividad en la formación de isoparafinas, ya que el nivel de acidez que posee la alúmina promueve la isomerización de las parafinas lineales formadas en la reacción de hidrod Descarboxilación, con la ventaja de que reacciones indeseables no ocurren, tales como ciclización y desintegración catalítica.

Los soportes empleados en este trabajo de investigación son:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  cuyas propiedades serán explicadas a continuación.

#### 1.2.4.1. Soporte $\text{Al}_2\text{O}_3$

La alúmina es uno de los soportes catalíticos más importantes dentro de algunos procesos industriales tales como la alquilación y desintegración catalítica, isomerización e hidroformado ya que posee altas áreas superficiales ( $200\text{-}400\text{ m}^2/\text{g}$ ). Los precursores principales empleados en la preparación de la alúmina son: gisbista norstrandita del grupo de los trihidróxidos de aluminio, bohemita como óxidohidróxido de aluminio y bayerita.

Existen varias fases de alúmina tales como:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , siendo la primera la más empleada. Ésta se forma entre  $350$  y  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  cuando es formada de cristales o precursores amorfos, y es estable a temperaturas mayores a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  (Trueba & Trasatti, 2005). Su estructura se considera como cúbico tipo espinela, ver Figura 1.9.



**Figura 1. 9** Estructura cúbica tipo espinela de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Estudios de microscopía electrónica de transmisión (por sus siglas en inglés, TEM) han demostrado la preferencia por los vacantes en los sitios octaédricos y tetrahédricos.

El punto de carga de cero de la alúmina se encuentra en el intervalo de  $6\text{-}9$  y este depende de material de los cuales se ha obtenido además del método de preparación empleado.

Generalmente, durante la impregnación de alguna fase activa, la densidad superficial de sitios adsorbidos en el soporte es baja, por lo cual se obtienen dispersiones de metal altas

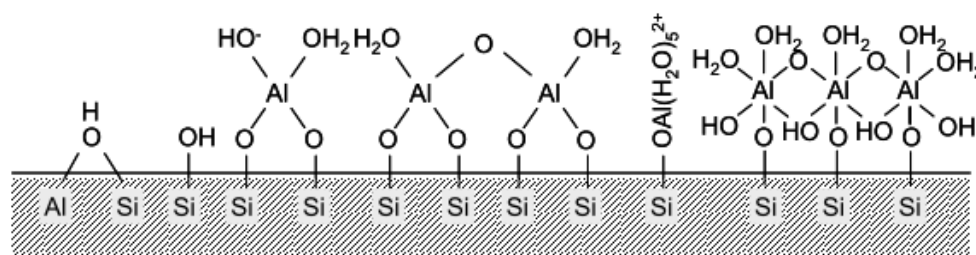
pero con carga insuficiente, por lo que muchas veces la capacidad de adsorción es regulada dopando los óxidos sólidos con cationes como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  o aniones como  $\text{F}^-$  y  $\text{Cl}^-$  lo que resulta en un incremento/decremento del punto de carga cero.

#### 1.2.4.2. Soporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

El soporte catalítico formado por sílice y alúmina es ampliamente empleado dentro de la industria de hidrotratamiento y refinación del petróleo. Este soporte gracias a su acidez, provee de una función de desintegración además de que es útil como soporte para metales de hidrogenación (Scherzer & Gruia, 1996). La superficie la sílice-alúmina amorfa se compone de aluminio aislado injertado a la superficie de la sílice (fase de sílice-alúmina pura) con una muy pequeña cantidad de aluminio en la sílice red, lo que provoca la acidez de Brönsted, y pequeños parches de óxidos de aluminio (Poduval, 2011).

Los tipos de sitios ácidos presentes en este soporte son del tipo Brönsted y de Lewis. La presencia de este tipo de sitios ácidos se debe a la reacción entre la sílice y alúmina que forman tetraedros coordinados de carga negativa, la cual es compensada por un protón (sitio ácido de Brönsted). La deshidratación del soporte mediante tratamiento térmico convierte los sitios ácidos de Brönsted en Lewis.

En la Figura 1.10 se representa esquemáticamente la superficie de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

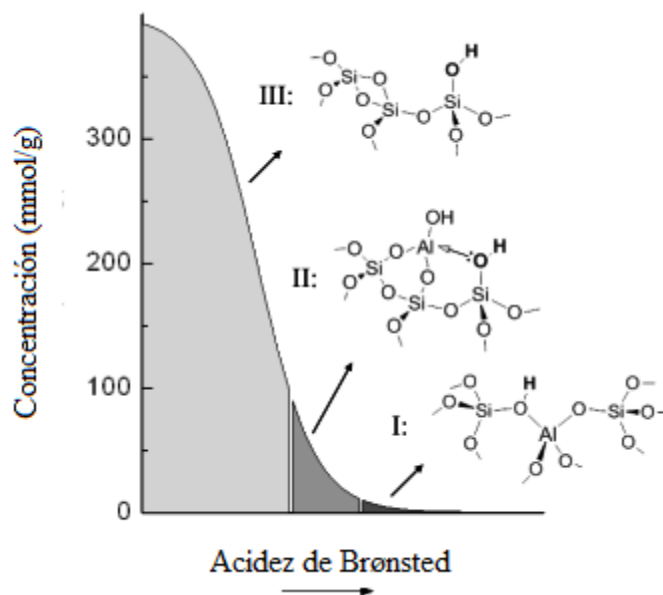


**Figura 1. 10** Representación esquemática de la superficie de sílice-alúmina amorfa. (Poduval, 2011).

Existen tres tipos de sitios ácidos de Brönsted (ver Figura 1.11). En este esquema se pueden distinguir tres tipos de grupos hidroxilos:

- i) Sitios ácidos fuertes

- ii) Sitios ácidos medianamente fuertes que existen de manera más abundante, debido probablemente a que los grupos de silanol interactúan con los sitios ácidos de Lewis
- iii) Grupos de silanol y aluminol no ácidos.



**Figura 1. 11** Representación esquemática de los tres tipos de sitios ácidos de Brønsted en un soporte de sílice-alúmina amorfo.

### 1.2.5 Métodos de preparación de catalizadores para el HDT

La dispersión de la fase activa sobre el soporte, en este caso los óxidos, se lleva a cabo mediante varios procedimientos: a) Adsorción, b) Intercambio iónico, c) Impregnación y d) Precipitación. En este trabajo, los catalizadores fueron preparados siguiendo el método de impregnación ya que este método resulta ser en el que la fase activa se deposita más directamente sobre la superficie del soporte catalítico, además de ser el método de preparación más simple. Éste método a su vez se divide en a) impregnación por inmersión, b) impregnación por mojado incipiente y c) impregnación difusional. En la impregnación por inmersión el soporte calcinado es inmerso en un exceso de solución que contiene el metal, posteriormente la solución es adsorbida por los poros y la superficie del soporte, finalmente el exceso de la solución se desecha. En la impregnación por mojado incipiente existe un mejor control de la cantidad de metal que será impregnada en el soporte catalítico.

En el tercer método de impregnación el soporte se satura con agua o con una solución ácida, después es inmerso en la solución que contiene el metal. Este procedimiento es menos empleado que los dos anteriores.

El método de impregnación también puede ser por vía húmeda o seca. En la primera de ellas se forma una capa más gruesa del agente activo en comparación con la impregnación en seco. La impregnación en seco produce catalizadores uniformes, mientras que mediante la impregnación húmeda se producen catalizadores del tipo cáscara de huevo con bajas concentraciones de metal. La cantidad de precursor catalítico retenido por el soporte es mayor en la impregnación seca que en la húmeda debido principalmente a la manera en que la solución de impregnación entra en los poros, ya que en un soporte seco la solución de impregnación entra con la concentración inicial, mientras que para un soporte saturado la solución entra a los poros sólo por difusión (Carballo-Suárez).

Luego de la impregnación de la fase activa sobre el soporte catalítico, es necesario secar el catalizador para que la sal cristalice en la superficie del poro. Este paso resulta ser muy importante para lograr que la concentración de la fase activa sea uniforme sobre el soporte, si la velocidad de secado es muy lenta, la evaporación ocurre en los meniscos, que se concentra hacia abajo del poro. Cuando el secado es muy rápido, ocurre un gradiente de temperatura. La deposición toma lugar en el exterior. Finalmente, el catalizador se calcina en donde la sal se convierte de óxido a un metal y es en esta etapa cuando la estructura y distribución de la fase activa se “congela” (Richardson , 1982).

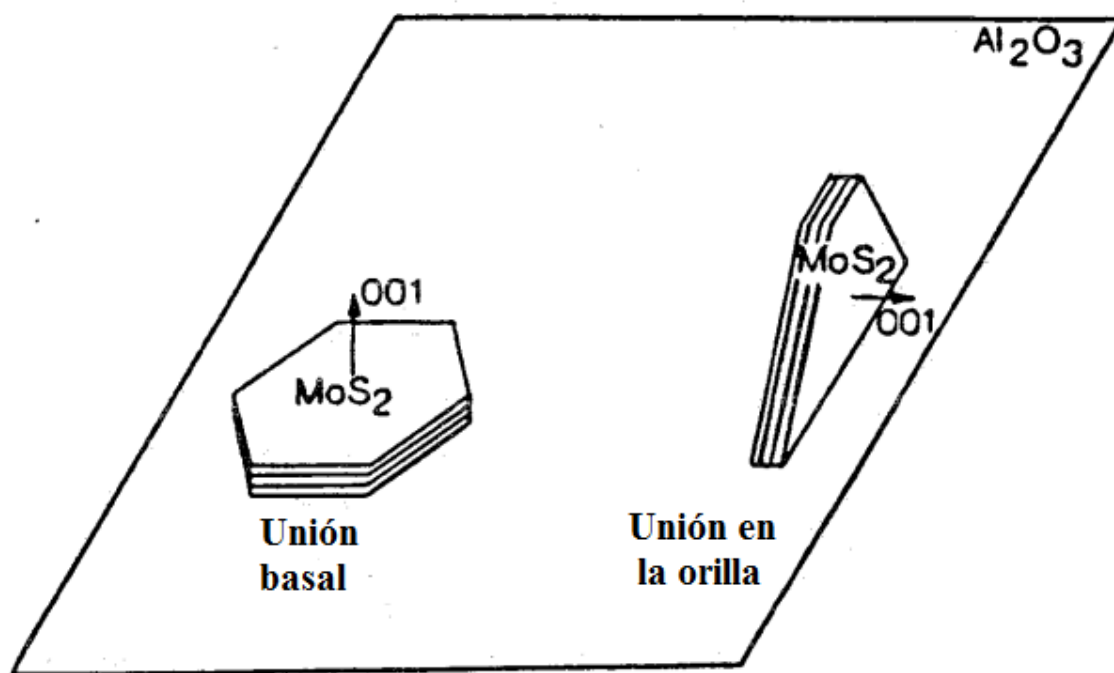
La activación es el último paso que comprende la producción del componente activo depositado. Esta etapa no es necesaria si el óxido es la fase activa en el proceso.

### **1.2.6 Activación de los catalizadores**

Algunos catalizadores tienen que ser activados, tales como  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ya que su forma activa es la de sulfuro. Esta activación consiste en la conversión del óxido metálico inactivo, en este caso  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{CoO}$  en metales activos sulfurados,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  y  $\text{Co}_9\text{S}_8$  respectivamente. La interacción entre los compuestos de azufre y los óxidos

metálicos es fuerte, por lo que los oxisulfuros pueden ser formados a temperatura ambiente. Tras el calentamiento dentro del reactor los oxisulfuros son convertidos en sulfuro de metal activo.

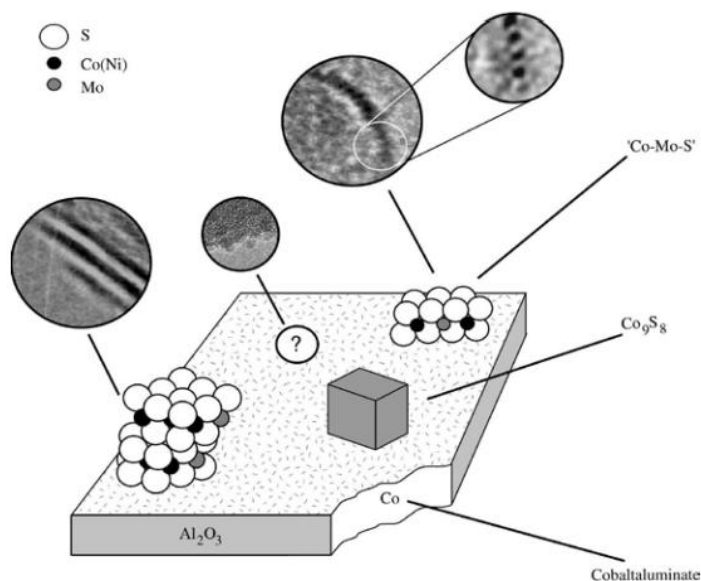
La capa de  $\text{MoS}_2$  presenta una forma hexagonal, a bajas concentraciones de Mo se forman dos grupos dimensionales, su tamaño puede ser desde  $20 \text{ \AA}$  hasta  $60 \text{ \AA}$  y a altas concentraciones se forman multicapas. Cuando  $\text{MoS}_2$  es soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  los cristales están orientados a un ángulo distinto de cero respecto a la superficie suponiendo que las láminas de  $\text{MoS}_2$  son unidas a la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de la forma Mo-O-Al como se muestra en la Figura 1.12.



**Figura 1. 12** Orientaciones de los cristales de  $\text{MoS}_2$  en la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (Prins, De Beer, & Somorjai, 1989).

Cuando se trata del catalizador de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , la mayoría del Co es adsorbido en el borde de los cristales de  $\text{MoO}_2$ , formando una fase Co-Mo-S siendo la fase activa, en donde el cobalto actúa como promotor. Y para el caso del catalizador de  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  la fase activa es Ni-Mo-S actuando Ni como promotor (ver Figura 1.10). El sitio Co-Mo-S tiene dos tipos de fases activas (tipo I y tipo II) morfológicas (Candia, y otros, 1984). En el tipo I algunos enlaces Mo-O-Al provocan que la fase de CoMo no esté completamente sulfurada por lo

que permanece anclada al soporte, dando como resultado un apilamiento menor. Mientras que en la fase del tipo II, ésta se encuentra totalmente sulfurada, entonces forma un apilamiento de láminas muy grande en donde sólo existen entre la fase activa y el soporte interacciones de van der Waals.

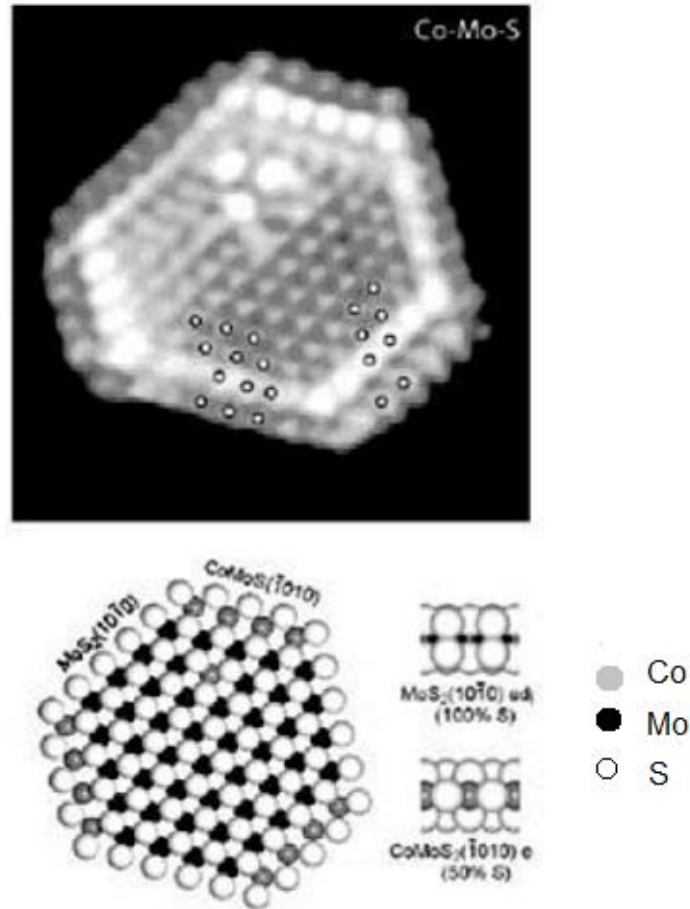


**Figura 1. 13** Representación esquemática de las diferentes fases presentes en un catalizador de CoMo y NiMo soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (Topsoe, Clausen, & Massot, 1996).

Helveg y col. (2000), Lauristen y col. (2001) y Besenbacher (2008) (citado por Tavizón, 2011) realizaron un análisis de catalizadores promovidos por Co empleando la técnica de microscopía de escaneo por tunelamiento (por sus siglas en inglés, STM). Los resultados se muestran en la Figura 1.14 en donde se observan las estructuras de los cristales de Co a escala atómica, que presenta forma hexagonal truncada.

Existen distintos procedimientos empleados para la sulfuración de los catalizadores compuestos de metales no nobles. Éstos pueden ser clasificados en tres grupos basados en el agente de sulfuración empleado (Scherzer & Gruia, 1996):

- a) Presulfuración con una mezcla de gases  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  2-5 % mol. La temperatura del reactor se incrementa gradualmente hasta que la sulfuración del catalizador comience. La temperatura se mantiene constante hasta que se incrementa poco a poco ( $350\text{ }^\circ\text{C}$ ) debido a que el  $\text{H}_2\text{S}$  se forma dentro del reactor.



**Figura 1. 14** Nanocluster de la fase CoMoS obtenida por STM.

- b) Presulfuración sin un componente orgánico capaz de liberar  $H_2S$  contenido en la materia prima. Este procedimiento suele llevarse a cabo en presencia de gasóleo de vacío. Algunos autores recomiendan llevar a cabo el secado bajo una atmósfera de hidrógeno y el mojado con la materia prima del catalizador antes de llevar a cabo la presulfuración. Luego de llevarse a cabo estas etapas, se incrementa la temperatura a fin de descomponer los componentes de azufre y liberar  $H_2S$  que reaccionará con los óxidos metálicos. Este método se aplica generalmente a temperaturas cercanas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , con el fin de evitar las reacciones de reducción de la fase de trióxido a dióxido.
- c) Presulfuración con un componente orgánico capaz de liberar  $H_2S$  contenido en la materia prima. La temperatura de presulfuración varía dependiendo del grado de sulfuración que se requiera. Los agentes orgánicos que liberan  $H_2S$  más comúnmente empleados son sulfuro de dimetilo (DMS) y disulfuro de dimetilo



(DMDS). Otros empleados menormente son el disulfuro de carbono ( $CS_2$ ), *n*-butilmercaptano (NBM) y polisulfuro de di-nonil terciaria (TNPS).

### **1.2.7 Propiedades del diesel verde**

El diesel verde presenta excelentes propiedades físicas y químicas que son similares a las del diesel obtenido del petróleo y al obtenido por el proceso Fischer Tropsch. El diesel verde consiste principalmente de alcanos de cadena lineal y en algunos casos, de isoalcanos. Se encuentra libre de aromáticos, oxígeno y azufre. El diesel verde tienen un alto índice de cetano gracias a que dentro de los alcanos contenidos en él, se encuentra el hexadecano, que por sus propiedades de autoinflamación, cuando se mezcla con el aire es el compuesto de referencia de alta calidad en la escala de cetano, sin embargo, el diesel verde puede contener una gran cantidad de especies de cadena corta e isómeros, esto dependerá del catalizador empleado así como también de las condiciones de reacción de hidrotratamiento, lo que puede ocasionar que el índice de cetano sea menor, pero las propiedades de fluidez ante un clima frío serán mejores, ya que el punto de fusión de moléculas pequeñas es más bajo. Por otro lado, un alto contenido de *n*-parafinas en el diesel verde disminuye el punto de nube aumentando la tendencia del combustible a tapan los filtros.

El diesel verde contiene una pequeña cantidad de azufre (< 10 ppm) con muy bajo nivel de emisiones de gases de efecto invernadero (Bezergianni & Dimitriadis, 2013).

Debido a que el diesel verde está compuesto principalmente de carbono e hidrógeno, éste tiene un contenido energético mayor comparado a otros combustibles, por ejemplo, el biodiésel, que está compuesto por ésteres metílicos de ácidos grasos con alto contenido de oxígeno. La alta relación atómica de H/C favorece una capacidad energética mayor que los combustibles derivados del petróleo que contienen una gran cantidad de compuestos aromáticos insaturados.

Las propiedades principales del diesel verde, así como la metodología empleada para su determinación, se muestran en la Tabla 1.7.

**Tabla 1. 7** Propiedades del diesel verde y los métodos empleados para su determinación.  
(Kalnes, Mccall, & Shonnard, 2010).

<b>Propiedad</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valor</b>	<b>Método</b>
Punto de inflamación	°C	71	ASTM 93
Agua y sedimentos	% vol	0.0	ASTM D2709
Destilación física	°C	292.6	ASTM D86
90 % de recuperación			
Viscosidad cinemática a 40 °C	cSt	2.835	ASTM D445
Ceniza	% en peso	< 0.0001	ASTM D482
Azufre	ppm	< 3.0	ASTM D5453
<i>Corrosión de cobre</i>			
Condiciones		3 a 50 °C	ASTM D130
Clasificación		1 <sup>a</sup>	
Número de cetano		>66	ASTM D613
Punto de nube	°C	-8	ASTM D2500
Carbón residual RCR 10%	% en peso	0.02	
Lubricidad	Micron	450	
Temperatura de prueba	°C	60	
Conductividad	pS/m	3	ASTM D2624

### 1.2.8 Ventajas del diesel verde respecto a otros combustibles renovables

Se ha demostrado que los combustibles obtenidos por hidrotratamiento, en especial el diesel, tiene mejores propiedades que el obtenido por transesterificación, que es llamado biodiésel. Una de las ventajas que posee el diesel verde en comparación con el biodiésel es que mientras este último depende del origen y propiedades de la materia prima así como de la configuración del proceso para obtener un buen combustible, el diesel verde es un producto independiente del origen de la alimentación y el combustible desoxigenado se mezcla fácilmente con un combustible diesel convencional. A pesar de que se ha demostrado que el biodiésel posee muchas cualidades deseadas en un combustible, realizando un balance global de energía incluyendo el ciclo de vida de las materias primas

empleadas en la producción del mismo, éste indica que el diesel derivado del petróleo sigue siendo más eficiente energéticamente (Hass, 2003).

Mikkonen, y cols. (2008) destacan algunas ventajas del diesel verde con respecto al biodiésel, y éstas son las siguientes:

- La producción de los combustibles verdes es compatible con la infraestructura de hidrotratamiento ya existente.
- Alto índice de cetano.
- Alta densidad de energía.
- Alta estabilidad a la oxidación.
- Al no contener nitrógeno en su molécula, no emite NOx.
- No requiere agua.
- Presenta mejores propiedades ante un clima frío.
- Sus subproductos no requieren un tratamiento adicional para adquirir valor.

Es importante aclarar que para lograr algunas de las ventajas ya mencionadas, es necesario contar con un catalizador que presente alta selectividad hacia la hidrogenación e isomerización para obtener un combustible con propiedades físicas y químicas aceptables obtenido en condiciones de reacción no tan severas.

En la Tabla 1.8 se muestra un esquema comparativo de las propiedades de los combustibles diesel obtenidos mediante distintos procesos.

El primer parámetro comparativo entre los combustibles es la densidad, en donde se puede observar en la tabla anterior que el diesel blanco y el diesel verde poseen una densidad menor que los demás combustibles, lo que se ve reflejado en una mejoría en el nivel de humo producido y en la potencia del motor.

Respecto al índice de cetano, el diesel verde al igual que el diesel blanco poseen un alto índice de cetano comparados con los otros tipos de combustibles renovables, esto se le

atribuye al alto contenido de parafinas en su composición, y en el caso del diesel verde podrían estar presentes incluso isoparafinas.

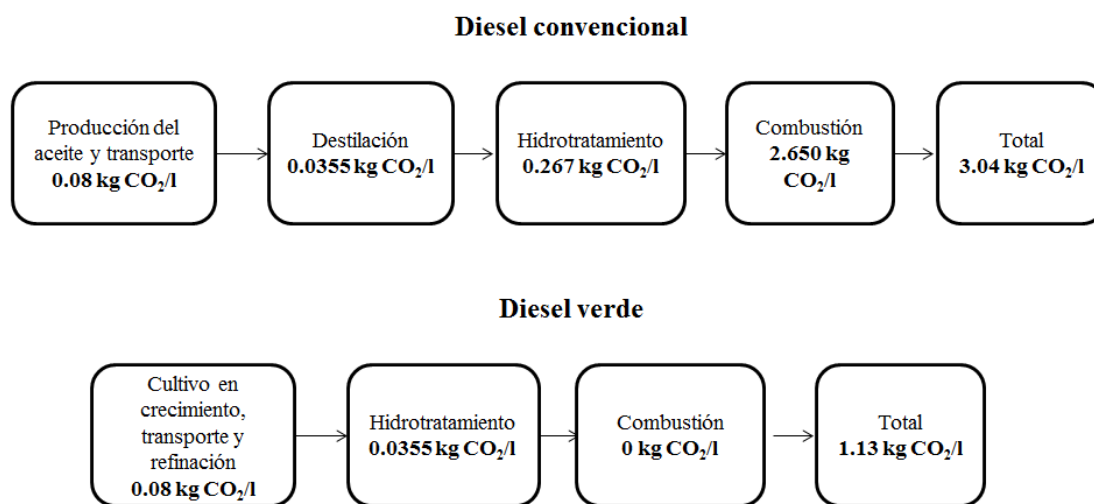
**Tabla 1. 8** Comparación de las propiedades de los diferentes combustibles.

Análisis	Unidades	Diesel blanco	FT Diesel	FAME biodiésel	Diesel verde (HDO VO)	Diesel híbrido (VGO + VO)	Diesel fósil	Diesel estándar Min/máx	
Densidad	g/ml	0.79	0.72-0.82	0.855-0.9	0.77-0.83	0.78-0.85	0.8512	0.8	0.845
Oxígeno	% en peso			11					
Azufre	mg/kg (ppm)	1.54	<10	0-0.012	<10	3-13	54.57	46	10
Índice de cetano		77.23	70	58.3	50-105	51-64	50	51	
Número de cetano			55-99	45-72.7	80-99	50-101	52-136	60	
Punto de inflamación	de °C	116	55-78	96-188	68-120	74-105	0.5		170
Agua	Mg/kg	13	19	28.5-500	42-95	10-50			200
Residuo de carbono	% en peso (%m/m)	0.0066	0.02-4.5	0.02-0.3		85.8	2.71		0.3
Viscosidad (40 °C)	cSt	3.5	2.1-3.5	3.89-7.9	2.5-4.15	2.7-55	<3	2	4.5
Corrosión al cobre	(3h en 50 °C)	1 b		1					Clase 1
Color	ASTM	0			~2				
HPLC	% en peso (%m/m)		0		<0.1	0.1-1.2			<11
Tiempo de oxidación (110°C)	de h	>22	>22	0.9-10.9	>22	>22		6	
Destilación % vol	90 °C	302.6	295-335		298-342	300-332	341		85-360
Capacidad calorífica neta	MJ/kg	49	43-45	37.1-40.4	42-44	43.3-47	34.97		35
CFPP	°C	20	(-22)-0	(-13)-15	>20	(-24)-22	-6	-5	5
Punto de nube	°C		(-25)-0	(-3)-17	(-25)-30	(-23)-20	-5	-5	12
Punto de congelación	de °C	23		(-15)-16	(-3)-29	(-26)-20	-21	-13	10

\*Tabla adaptada de (Bezergianni & Dimitriadis, 2013)

En lo que concierne a la estabilidad a la oxidación, en la Tabla 1.7 se puede observar que la mayoría de los combustibles presentan muy buena estabilidad a la oxidación excepto el biodiésel cuya estabilidad es muy baja, esto podría deberse a la presencia de compuestos oxigenados dentro de la composición del mismo que resultan de la naturaleza de la materia prima del cual fue obtenido.

Se ha realizado un análisis de la factibilidad económica del diesel por distintos autores. Holmgren y col. (2007) demostraron que si el diesel verde es añadido al pool de diesel, el alto número de cetano y la baja densidad que posee, permite mezclar un volumen casi equivalente al del aceite cíclico ligero (ACL) tratado con hidrógeno en el producto diesel de ultra bajo azufre (UBA). Si se supone un descuento de US\$4.60/bbl en el gasóleo en relación con el diesel (UBA), se obtiene como beneficio US\$9,200.00 por día o US\$3MM por año y esto se lograría mediante la mezcla de diesel verde. Por otra parte, se ha realizado un cálculo de la reducción de CO<sub>2</sub> empleando diesel verde comparándolo con el diesel obtenido del petróleo, y se tiene el siguiente esquema mostrado en la Figura 1.15.



**Figura 1. 15** Cálculo de la producción de CO<sub>2</sub> en la obtención del diesel verde y el diesel obtenido del petróleo. (Endisch, Kuchling, Olschar, & Balfanz, 2013).

### 1.2.9 Procesos comerciales enfocados al hidrotratamiento de aceite vegetal

El hidrotratamiento de aceite vegetal para producir combustibles verdes ha sido blanco de varias compañías a nivel mundial en los últimos años. Una de ellas es UOP/ENI-Ecofining,

que propuso un proceso que consta de distintas etapas: saturación catalítica, hidrodeoxigenación (HDO), hidrodecarbonilación (HDC) hidrodecarboxilación (HDX), una corriente de triglicéridos, así como la etapa en la que se llevan a cabo las reacciones de hidroisomerización. El proceso propuesto por esta compañía se mostró en la Figura 1.2.

Algunos acuerdos que ha establecido la UOP para aplicar su tecnología y producir combustibles verdes han sido con compañías como *Indian Oil Corporation*, *China National Petroleum Corporation* y *Masdar Institute of Science and Technology*.

Otra compañía interesada en la producción de combustibles renovables es REPSOL-ESCANER ubicada en España, que cuenta con una refinería en Puertollano. Su proyecto surge como una necesidad de atender el déficit de combustibles en España y reducir la emisión de CO<sub>2</sub>. El objetivo de su proyecto es demostrar a escala industrial la viabilidad técnica de la producción de biocombustibles, específicamente diesel y gas LP, mediante el co-procesamiento de aceites vegetales (Sanz, 2009). Esta tecnología está basada en un proyecto que lleva por nombre Estrategia de Carbono y Nuevas Energías que está sustentada en la eficiencia energética, en la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> y biocombustibles (Hontanilla, Acero, García-Minnguillán de Gregorio, & Criado-Gallego, 2009).

Por su parte, en el 2012, la compañía Haldor Topsøe desarrolló tres catalizadores; dos para HDO, TK-339 y TK-341, y el TK-928, cuya función es isomerizar parafinas para obtener un punto de nube lo suficientemente bajo. Estos catalizadores son empleados tanto en co-procesamiento como en unidades independientes para producir diesel verde.

Los catalizadores propuestos por Haldor Topsøe presentan una velocidad de desactivación baja y una alta estabilidad al envenenamiento, son capaces de soportar condiciones de reacción severas dentro del reactor debido a la formación de CO durante el proceso. Actualmente, esta compañía cuenta con una unidad independiente en Estados Unidos de América produciendo el 100 % de diesel verde hidrotratado empleando estos catalizadores (Egeberg, Michaelsen, & Skyum, 2012).

En Mayo del 2007 la Compañía *Neste Oil* inauguró una planta en Finlandia que produciría 170,000 t/a de diesel renovable proveniente de una mezcla de aceite vegetal y grasa de animal. En el 2011 esta compañía inauguró otra planta en Rotterdam con una capacidad de 800,000 t/a (OIL, 2012). Las pruebas realizadas al combustible obtenido de esta tecnología fueron determinadas según al método seguido por SFS-EN 590:2005, de las cuales se obtuvieron los siguientes resultados para el producto líquido: densidad dentro del intervalo de 0.775-0.785 k/mL; índice de cetano, 84-99; poder calorífico menor a 44 MJ/kg y una estabilidad del producto estable. Este combustible demostró un decremento en la producción de gases de combustión hasta en un 20 % de hidrocarburo quemado, 18 % de NO<sub>x</sub>, 40 % de benceno, 10 % de CO, y 40 % de formaldehídos (Hinkanen, 2008).

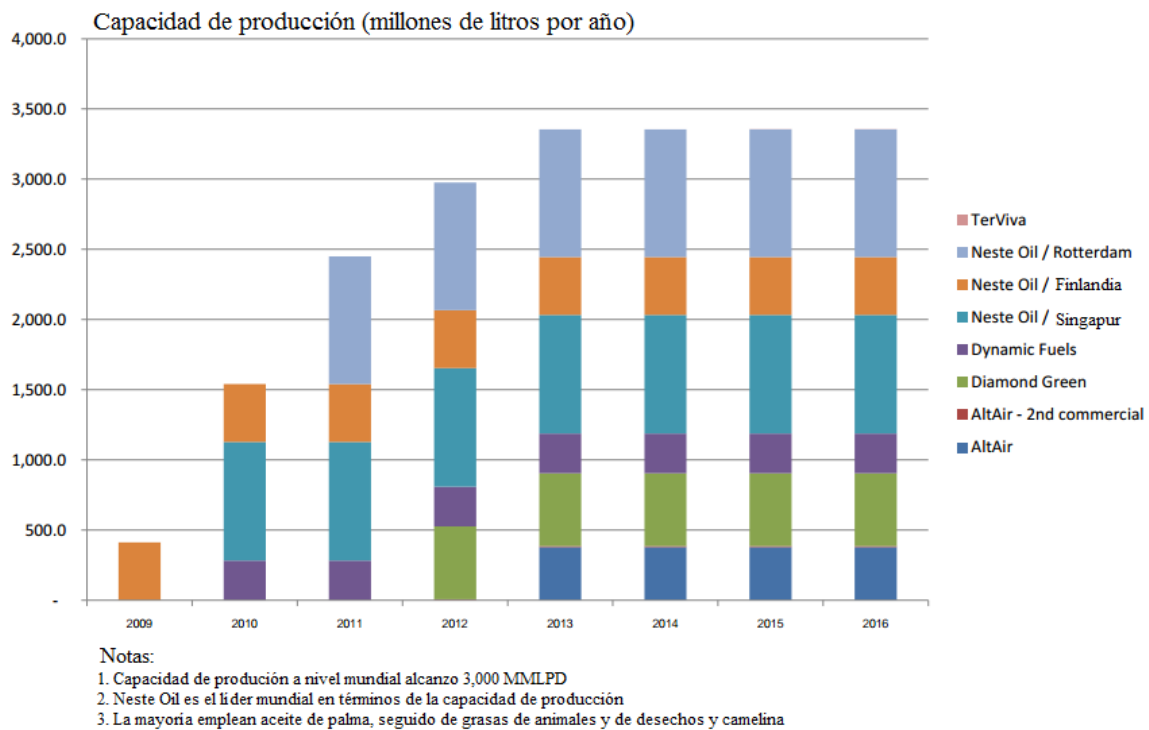
Por su parte, en el 2006, PETROØAS inauguró la primera refinería en la ciudad de Araucaria, en el Estado de Paraná en la que se pretendía producir el combustible H-Bio que es obtenido por hidrotratamiento ('H-Bio', un nuevo biocombustible, 2006). Con este proyecto se alcanzaron en el 2007 producciones de escala comercial (De Tarso, 2008).

En 2010, PETROBRAS lanzó dos proyectos para producir biocombustibles a partir de aceite de palma, uno de ellos fue en conjunto con Galp Energía, que en 2007 autorizó el uso de la tecnología de UOP/Eni Ecofining para producir combustibles verdes. Este proyecto tiene el objetivo de producir 250,000 toneladas de diesel verde en Portugal para reemplazar el mercado ibérico. La inversión total estimada es de US\$309 millones en Brasil, para producir 300,000 toneladas de aceite de palma por año, además de US\$258 millones en Portugal, para una planta que se espera que ya funcione en el 2015 (Green Car Congress, Energy, technologies, issues and policies for sustainabl mobility, 2010).

Por su parte, la compañía PetroAlgae Inc-IH<sub>2</sub> en conjunto con CRI Catalyst Company LP (CRI), desarrollaron en el 2011, una tecnología compuesta por la hidrólisis y conversión, de ahí su nombre IH<sub>2</sub>, que permite procesar los residuos de su micro-cultivo en combustibles. Este proyecto está basado en las condiciones climáticas que son capaces de soportar los microorganismos. En la actualidad, PetroAlgae cuenta con 3 bio-reactores de piscina abierta que se encuentran ubicados en Estados Unidos, Chile y Surinam (Szostak D. , 2011)

En el 2013 compañías como Darling (DAR) conjunto con Valero (VLO), en Louisiana, han desarrollado un sistema mecánico para la obtención de diesel renovable que una vez en producción tendría una capacidad de 9,300 barriles por día. Esta planta está diseñada para hidrotratar grasas de animales y aceite gastado de cocina así como también aceite de maíz. De acuerdo a estudios realizados por las compañías, el diesel producido reduce más del 80 % de emisiones contaminantes comparado con el diesel obtenido del petróleo. (Lane, 2013).

En la Figura 1.16 se muestra el estado actual y las perspectivas mundiales en cuanto a producción de diesel verde.



**Figura 1. 16** Situación mundial en la producción de diesel verde. (Biofuels Digest. Advanced Biofuel Database, citado por Kangvansichol).



# CAPÍTULO II

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se realizó la evaluación de dos catalizadores comerciales y uno sintetizado en las reacciones de hidrotratamiento de aceite de *Jatropha Curcas L.*, en donde las condiciones de operación fueron planeadas y analizadas mediante un diseño de experimentos tipo Taguchi L<sub>9</sub>. Los catalizadores sintetizados fueron de Ni-Mo soportados con SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, variando el contenido de Mo: 5, 10 y 15 % peso, mientras que los catalizadores comerciales fueron NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se determinaron las propiedades de la materia prima, de los catalizadores empleados y del producto líquido final obtenido mediante distintas técnicas químicas, espectroscópicas y superficiales. Las metodologías empleadas son descritas a continuación.

### 2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA Y EL PRODUCTO LÍQUIDO DE LA REACCIÓN

El aceite de *Jatropha Curcas L.*, empleado en las reacciones de hidrotratamiento fue proporcionado por el Centro de Desarrollo de Productos Bióticos del Instituto Politécnico Nacional (CEPROBI) y se caracterizó por distintas técnicas con el fin de determinar su calidad. El producto líquido obtenido de las reacciones de hidrotratamiento, también se caracterizó para conocer su composición y propiedades. Los catalizadores fueron provistos por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), y se analizaron por distintas técnicas con el fin de obtener sus características principales, entre ellas sus propiedades texturales y su estructura cristalina.

#### 2.1.1 Determinación de la densidad y viscosidad del aceite de *Jatropha Curcas L.* y el producto líquido de reacción

Para el cálculo de la densidad y de la viscosidad del aceite vegetal y del producto líquido de las reacciones de hidrotratamiento, se empleó el equipo Anton Paar Stabinger modelo SVM 3000 (Ver Figura 2.1), que tiene un intervalo de medición para la densidad de 0.65-300

$\text{g/cm}^3$  y para la viscosidad de 0.2-20,000 mPa·s. La determinación de la densidad y viscosidad se hizo con base el método establecido por la American Society for Testing and Materials (ASTM) D 7042-11a. Ambas propiedades se determinaron a 20, 40 y 100 °C.



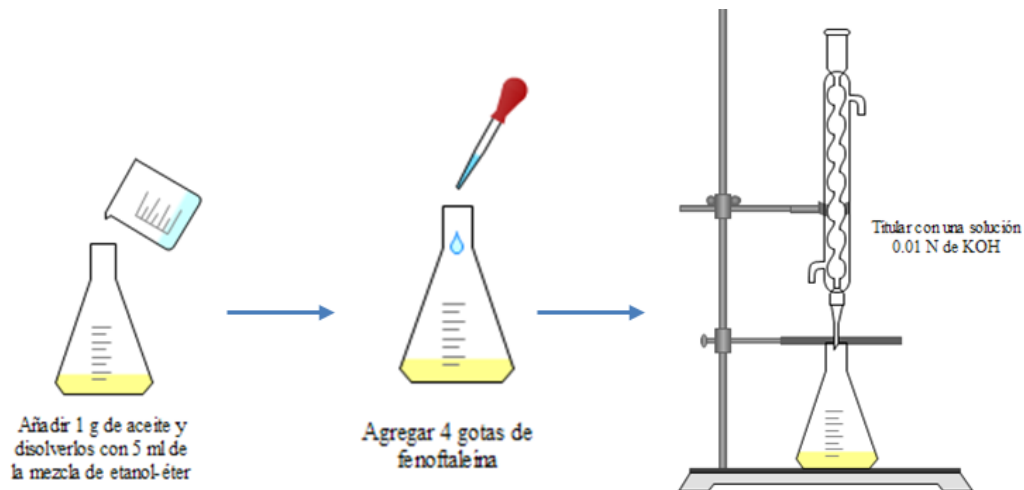
**Figura 2. 1** Anton Paar Stabinger SVM 3000.

### 2.1.2 Índice de acidez

El índice de acidez es un parámetro muy importante en la determinación de la calidad del aceite empleado como materia prima y del combustible obtenido de las reacciones. Un valor de índice de acidez bajo en los aceites es un indicador de que éste ha sido elaborado en condiciones óptimas. Este índice también permite determinar el grado de descomposición por acción de las lipasas, el aire la luz o alguna otra causa.

El número de acidez total está definido por la ASTM D64, como la cantidad de base, expresada en miligramos de KOH requeridos para neutralizar los componentes ácidos en 1 g de aceite, y constituye una medida del grado de hidrólisis de una grasa.

El método consiste en la titulación de una mezcla de KOH 0.1 M y 1 g de aceite de *Jatropha Curcas L.* con 5 mL de una solución de éter y etanol al 50 % en peso (ver Figura 2.2).



**Figura 2. 2** Procedimiento para la determinación del índice de acidez.

Finalmente, el índice de acidez se calcula empleando la ecuación (2.1):

$$i.a., mgKOH / g = \frac{(A - B) \times M \times 56.1}{W} \quad (2.1)$$

Donde:

A = Volumen de solución alcohólica de KOH utilizada para valorar la muestra hasta el punto final que se produce en la lectura del medidor de pH corresponda a 11 en la solución tampón acuosa.

B = Volumen correspondiente de A gastado en la titulación del blanco, mL

M = Concentración de la solución de KOH, mol/L

m = Concentración de la solución de HCl, mol/L

W = Masa de la muestra empleada, g

C = Volumen de la solución de KOH gastado para titular la muestra hasta el punto final en el que se produce la lectura del medidor correspondiente al tampón acuoso de pH 4, mL

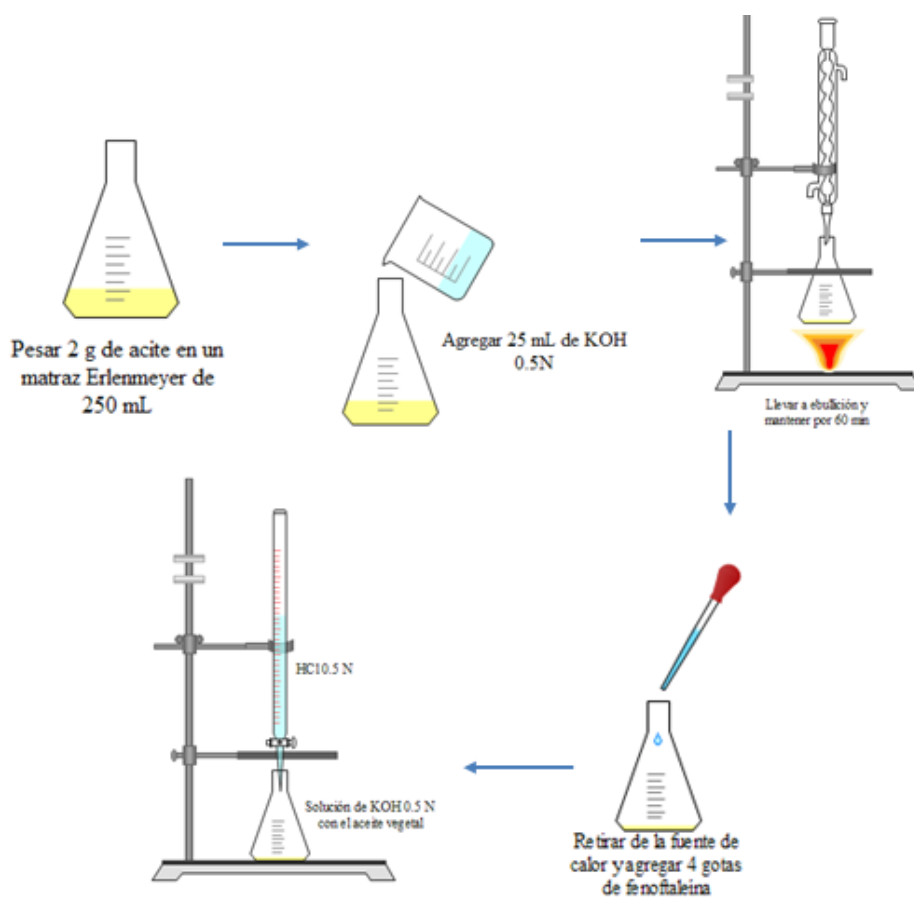
D = Volumen de solución de HCl gastado para titular el blanco al punto final correspondiente a C, mL

### 2.1.3 Índice de saponificación

El índice de saponificación se define por la ASTM como la cantidad de miligramos de KOH necesarios para saponificar 1 gramo de grasa. El índice de saponificación está

inversamente relacionado con la longitud de los ácidos grasos constituyentes de los glicéridos de la grasa, además, es una medida para calcular el peso molecular promedio de los ácidos grasos presentes. (ucvvirtual.edu.pe, 2008)

La determinación de este parámetro se basó en el método ASTM D-94-07 que consiste en la titulación de una mezcla compuesta por 2 g de aceite y 25 mL de una solución de KOH 0.5 N, como valorante se utilizó una solución de HCl 0.5 M, y como indicador se usó fenoftaleína. También se empleó una solución estándar como referencia. En la Figura 2.3 se muestra un esquema del procedimiento para la obtención del índice de saponificación.



**Figura 2. 3** Procedimiento de obtención del índice de saponificación.

La ecuación empleada para el cálculo de este parámetro es la (2.2) mostrada a continuación:

$$A = \frac{56.1M(V_1 - V_2)}{W} \quad (2.2)$$

Donde:

M = Molaridad del ácido clorhídrico

V<sub>1</sub> = Volumen del ácido gastado en la titulación del blanco, mL

V<sub>2</sub> = Volumen del ácido gastado en la titulación de la muestra, mL

W = Masa de la muestra, g

56.1 = Masa molecular del KOH, g

### **2.1.4 Peso molecular del aceite de *Jatropha Curcas* L.**

El peso molecular del aceite se determinó a partir de los índices de acidez y de saponificación del aceite. La ecuación se muestra a continuación:

$$PM = \frac{3PM_{KOH}FC}{i.s. - i.a.} \quad (2.3)$$

Donde FC es el factor de conversión y PM<sub>KOH</sub> es el peso molecular del KOH.

### **2.1.5 Composición de los Ácidos Grasos Libres en el Aceite de *Jatropha Curcas* L.**

Los ácidos grasos son un grupo de compuestos químicos caracterizados por poseer una cadena de carbono e hidrógeno y que contienen un grupo de ácido carboxílico (COOH) en un extremo de la molécula. Los ácidos grasos libres son ácidos grasos que tienen un grupo ácido pero que no están unidos a un alcohol.

Se determinó la composición de los ácidos grasos libres del aceite de *Jatropha Curcas* L. mediante la derivatización a ésteres metílicos de ácidos grasos. El procedimiento experimental se basó en el método modificado de AOAC 963.33, (Lee, Noh, Bae, & Kim, 1998) como se observa en la Figura 2.4.

En la preparación de la muestra y antes de llevar a cabo la reacción, es importante asegurarse que tanto los reactivos y material estén completamente libres de humedad. En caso de usar un matraz de 30 a 50 mL, se emplean como muestra 0.5 g de aceite vegetal como muestra y en el matraz se mezclan con 6 mL de la solución de NaOH 0.5 M en CH<sub>3</sub>OH.

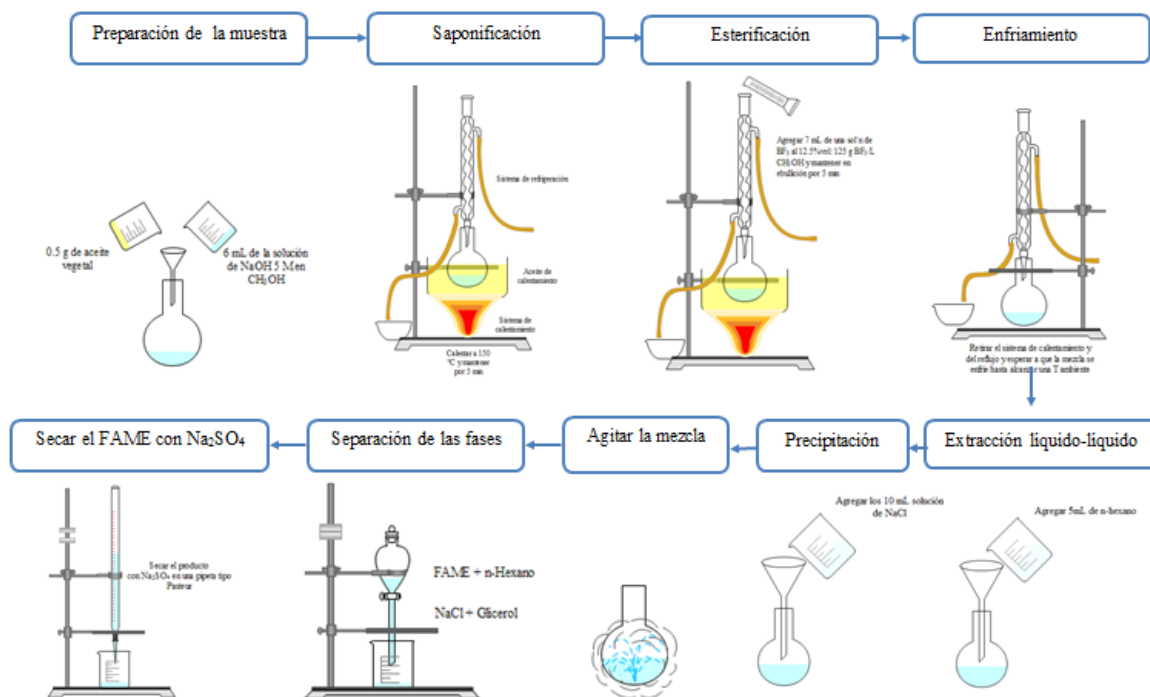
Se conecta el matraz bola con el condensador y la mezcla se mantiene en ebullición a 150 °C por 5 min para que se lleve a cabo la saponificación formando una sal de ácido graso y glicerina. Posteriormente se agregan 7 mL de una solución de BF<sub>3</sub> (como agente derivatizante) al 12.5 % vol a través del condensador y es en esa etapa en donde ocurre la esterificación. Se mantiene por 5 minutos más la temperatura constante (150 °C) y luego se remueve el matraz con la mezcla del aceite de calentamiento y del reflujo para enfriar la mezcla a temperatura ambiente. A esta solución, se agregan 5 mL de *n*-hexano (o *n*-heptano) llevándose a cabo así la extracción líquido-líquido de los éteres. Luego, se añaden 10 mL de una solución saturada de NaCl para precipitar las sales en la solución y hacer más fácil la separación de la fase orgánica. Enseguida, se agita la mezcla ligeramente y luego se coloca en un embudo de separación para obtener una fase orgánica, compuesta de FAME y *n*-hexano (o *n*-heptano); y una fase inorgánica, compuesta por NaCl y glicerol.

Existen ciertas proporciones recomendadas de materiales y reactivos que deberán ser utilizadas y que están en función de la cantidad de muestra de aceite que se está analizando como se observa en la Tabla 2.1

**Tabla 2. 1** Proporciones de reactivos correspondientes a utilizar dependiendo de la cantidad de aceite a analizar.

Aceite vegetal, mg	Frasco, mL	Solución de NaOH 0.5 N, mL	BF <sub>3</sub> , mL
100-250	50	4	5
250-500	50	6	7
500-750	100	8	9
750-1000	100	10	12

Finalmente, los ésteres metílicos de ácidos grasos fueron analizados en un cromatógrafo de gases Clarus 500 de Perkin Elmer que cuenta con una columna Elite-HT5.



**Figura 2. 4** Procedimiento empleado para la determinación de la composición de los ácidos grasos libres en el aceite vegetal *Jatropha Curcas L.*

### 2.1.6. Contenido de ácidos grasos libres en el aceite de *Jatropha Curcas L.*

La determinación del contenido de los ácidos grasos presente en el aceite, es de suma importancia debido a que la presencia de estos es un indicativo del grado de deterioro hidrolítico que ha sufrido la materia grasa. Éste parámetro es calculado mediante la valoración de 1 g de aceite inmerso en una solución al 50% en peso de éter etanol, empleando como solución valorante a KOH 0.1 M y fenoftaleína como indicador. La ecuación para determinar este porcentaje se muestra a continuación es mostrado en la Ecuación (2.3):

$$\% FFA = \frac{PM_{a.o.} \cdot M_{KOH} V_{KOH}}{10M_{ac}} \quad (2.3)$$

Donde:

$PM_{a.o.}$ : Peso molecular del ácido oleico,

$M_{KOH}$ : Concentración de la solución de KOH empleada,

$V_{\text{KOH}}$ : Volumen empleado para virar el color a rosa de la solución que contiene la muestra.

$M_{\text{ac}}$ : Cantidad de muestra empleada y

Finalmente, 10 es el factor de conversión.

### **2.1.7 Índice de Yodo del aceite de *Jatropha Curcas L.***

El índice de yodo se define como el número de gramos de yodo que reaccionan con 100 g de sustancia y sirve para indicar el grado de insaturación del aceite, si su valor es 0 indica que existe una saturación completa de los dobles enlaces.

El método de obtención del índice de yodo para el aceite de *Jatropha Curcas L.* fue en base al procedimiento establecido en ASTM-D 1959-97 que consiste en el procedimiento explicado a continuación.

En un matraz yodométrico se pesan 2 g de aceite y se añaden 10 mL de cloroformo para disolver la muestra. Posteriormente se agregan 25 mL de solución Wijs (16.5 gICI/Lácido acético). Se tapa el matraz, se agita y se deja reposar en la oscuridad durante 30 min. Después se agregan 30 mL de solución de yoduro de potasio al 16.5 % y 100 mL de agua desionizada. Se titula con tiosulfato de sodio 0.1 N y cuando la solución adquiera una coloración amarilla clara, se agrega 1 mL de solución almidón al 1 % y se continua con la titulación hasta que la solución quede incolora. De igual forma, se analiza una muestra patrón simultáneamente con la muestra problema.

El índice de yodo se determina con la ecuación (2.4):

$$I.I = \frac{(B - V)N \times 12.69}{S} \quad (2.4)$$

Donde:

V = Volumen gastado de la solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  requerido para la titulación de la muestra, mL

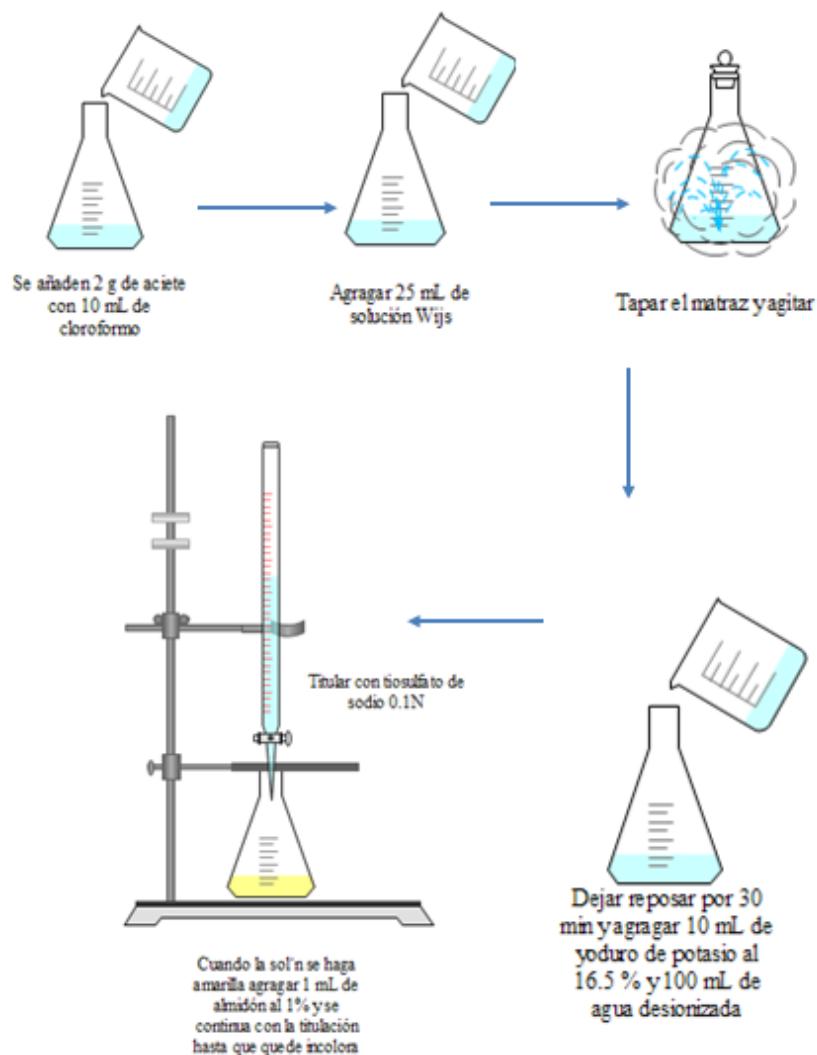
B = Volumen gastado de la solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  requerido para la titulación del blanco, mL

N = Normalidad de la solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

S = Cantidad de muestra empleada, g



En la Figura 2.5., se muestra el procedimiento para la determinación del índice de yodo:



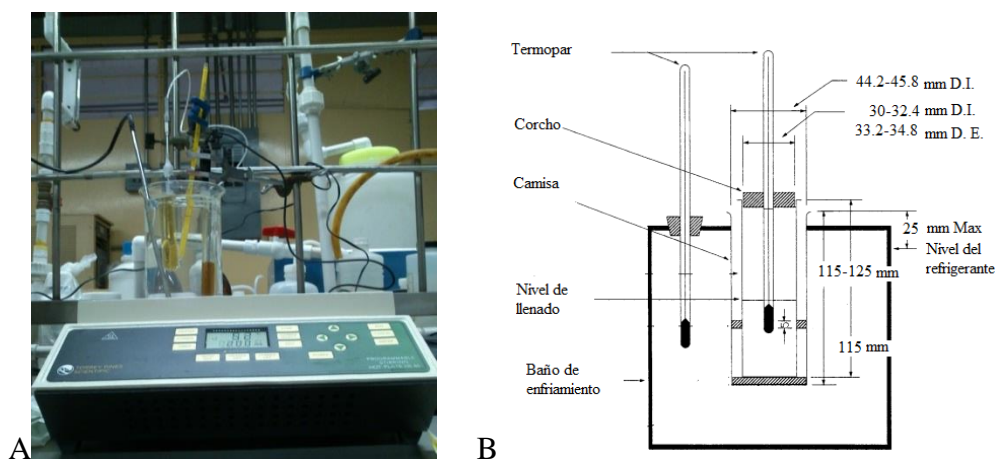
**Figura 2. 5** Procedimiento experimental para la obtención del índice de yodo para el aceite vegetal de *Jatropha Curcas L.*

Este mismo procedimiento mostrado en la Figura 2.5 también es seguido para el ensayo en blanco.

### 2.1.8 Determinación del punto de fluidez del producto líquido de reacción

El punto de fluidez se define como la temperatura más baja a la cual el combustible todavía fluye, en este punto el fluido pierde su capacidad de movilidad. Esta propiedad se determinó para los productos líquidos obtenidos del hidrotreamiento del aceite vegetal siguiendo el método establecido en la ASTM D 97. Este método consiste en calentar las muestras por arriba de 45 °C, posteriormente, éstas se cierran herméticamente con un

corcho y un termómetro. El bulbo del termómetro se sumerge 3 mm por debajo de la superficie de la muestra. En la Figura 3.6 se muestra el esquema del equipo empleado para la determinación de este parámetro.



**Figura 2. 6** A) Equipo empleado en la determinación del punto de fluidez, B) Esquema ilustrativo del equipo empleado en la determinación del punto de fluidez.

Para las muestras con puntos de fluidez esperados por encima de  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se calienta sin agitación a  $9\text{ }^{\circ}\text{C}$  arriba del punto de fluidez esperado. La muestra se enfría a una velocidad específica y cada lectura del punto de fluidez deberá ser tomada en múltiplos de  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$  ya sea positivo o negativo. La apariencia de la muestra deberá ser examinada cuando se encuentre  $9\text{ }^{\circ}\text{C}$  por encima del punto de fluidez esperado. Posterior a eso, para cada lectura del termómetro que sea múltiplo de  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$  por debajo de la temperatura anterior, el recipiente de ensayo de la camisa se retira con el fin de eliminar la humedad. En caso de muestras que no han dejado de fluir cuando su temperatura es de  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el recipiente se transfiere a un baño cuya temperatura deberá ser de acuerdo a los valores mostrados en la Tabla 2.2

Una vez que la muestra deje de fluir cuando el recipiente sea inclinado, éste se mantiene en posición horizontal por 5 s, si la muestra presenta movimiento, se introduce inmediatamente el recipiente en la camisa y se repite el ensayo a  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$  debajo de la temperatura anterior. Hasta que la muestra ya no presente ningún movimiento, se terminará con este procedimiento y el punto de fluidez final será la temperatura a la que se encuentra la muestra en esas condiciones más  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Tabla 2. 2** Temperaturas del recipiente indicadas de acuerdo a la temperatura de la muestra.

<b>Temperatura de la muestra, °C</b>	<b>Temperatura del baño, °C</b>
+ 27	0
+ 9	-18
-6	-33
-24	-51
-42	-69

### **2.1.9 Determinación del índice de viscosidad del producto líquido de reacción**

El índice de viscosidad se define como un número arbitrario empleado para caracterizar la variación de la viscosidad cinemática del producto líquido con la temperatura. Ésta propiedad física se obtuvo de acuerdo al método establecido por la ASTM D2270. El equipo empleado para su determinación fue el modelo Anton Para Stabinger mostrado anteriormente en la Figura 2.1.

A mayor índice de viscosidad existe una mayor resistencia del fluido a variar su viscosidad con la temperatura, lo que supone una mejor y más estable lubricación en caliente en motores de alto régimen de funcionamiento.

### **2.1.10 Índice de refracción**

El índice de refracción se define como la rapidez de la luz en el vacío entre la rapidez en un material, y esta propiedad es útil para determinar la naturaleza del producto líquido que se está estudiando. Éste es una función de estado que depende de la temperatura, presión, y además varía de acuerdo a la estructura química ( $n$ -parafinas <  $n$ -naftenos <  $n$ - aromáticos) aumenta proporcionalmente al peso molecular (Wauquier, 1994).

Este parámetro junto con la densidad y viscosidad es empleado como medida de la aromaticidad y el grado de insaturación. Con frecuencia, es empleado en las operaciones de proceso como un indicativo de la calidad del producto. (Rand, 1977).

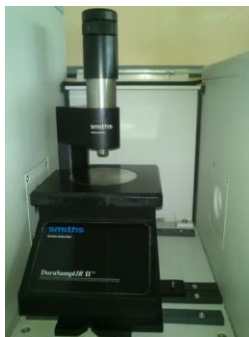
El índice de refracción para los productos líquidos de las reacciones de HDT se determinó empleando el refractómetro Atago Illuminator mostrado en la Figura 2.7, con base en el método establecido por la ASTM D 1218 para su obtención.



**Figura 2. 7** Refractómetro Atago Illuminator empleado para las determinaciones del índice de refracción de los productos líquidos.

#### **2.1.11 Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)**

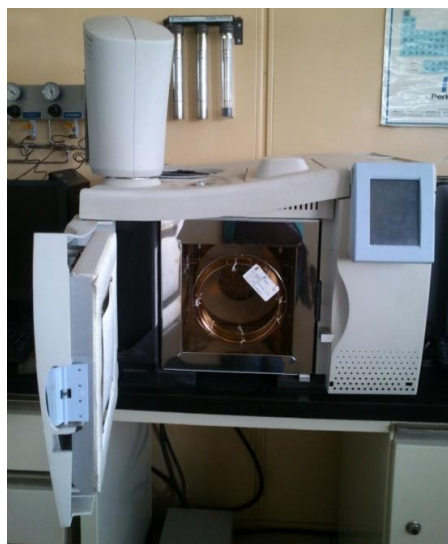
Se realizó el análisis de la materia prima, y del producto líquido en un espectrómetro de infrarrojo de la marca Perkin Elmer Frontier, y el accesorio se utilizó el DuraSamplIR II, que es un compartimiento de diamante que optimiza el análisis de la muestra, ofrece una alta energía y múltiples trayectorias de longitud lo que se ve reflejado en el incremento de la sensibilidad. Su diseño óptico único permite que toda la energía infrarroja sea concentrada en la muestra y así se evita todo el ruido que pudiera surgir durante la medición. Éste accesorio se muestra en la Figura 2.8.



**Figura 2. 8** DuraSamplIR II, accesorio empleado para el análisis de las muestras del aceite vegetal y el producto líquido de reacción.

### 2.1.12 Análisis cromatográfico del producto líquido

Los productos líquidos resultantes de las reacciones del hidrotratamiento del aceite de *Jatropha Curcas L.* se analizaron en un cromatógrafo de gases, Clarus 500, equipado con un detector de ionización de flama (FID, por sus siglas en inglés) y una columna Elite-5HT de 30 m de longitud y 0.32 mm de diámetro interno, ver Figura 3.9 Las condiciones de operación empleadas durante el método fueron: temperatura del inyector de 270 °C, en el detector de 380 °C, el flujo del detector de aire es 450 mL/min y 45 mL/min el flujo de H<sub>2</sub>.



**Figura 2. 9** Cromatógrafo de gases Clarus 500 empleado para el análisis de los productos.

Antes de que el líquido orgánico fuera analizado en el cromatógrafo se le removieron impurezas empleando filtros Whatman de 45 micrómetros y la muestra fue diluida con *n*-hexano.

## 2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CATALÍTICOS

### 2.2.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>

El análisis de las propiedades texturales, como el área superficial, el diámetro y volumen de poro del catalizador, se determinaron en base al método BET (Brunauer-Emmet-Teller) que consiste en la fisisorción de nitrógeno. Esta prueba se realizó en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics.

El método se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. La prueba inicia con la desgasificación de la muestra a 300°C, a vacío durante 3 h con el fin de eliminar el aire y agua que pudieran estar presentes en los poros. Posteriormente, se realiza la medición multipuntos inyectando el gas N<sub>2</sub> que se introduce a los poros del catalizador bajo equilibrio térmico al punto de ebullición normal, -198.5°C aproximadamente, que es la temperatura del N<sub>2</sub> líquido en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm.

En este método se emplea un aparato de vidrio que sirve para medir el volumen del gas que se adsorbe en la muestra del material sólido a distintas presiones en la cámara de adsorción. Durante el procedimiento se hace pasar un flujo que contiene una mezcla de He con N<sub>2</sub> de composición conocida hasta que se logra el equilibrio. La cantidad adsorbida se mide con una celda de conductividad térmica, la cual proporciona un punto que sirve para posteriormente construir una isoterma. Este procedimiento se realiza a distintas composiciones hasta completar la isoterma.

La ecuación de BET se define como se muestra a continuación (Ecuación 2.5)

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{CV_m P_0} \quad (2.5)$$

Donde:

V = Volumen del gas adsorbido a la presión P

V<sub>m</sub> = Volumen del gas adsorbido en la monocapa

P<sub>0</sub> = Presión de saturación del gas adsorbato a la temperatura de experimentación

C = Constante relacionada exponencialmente al calor de adsorción y licuefacción del gas

$$C = e^{(q_1 - q_L) / RT} \quad (2.6)$$

Donde:

q<sub>1</sub> = Calor de adsorción de la primera capa

q<sub>L</sub> = Calor de licuefacción del gas adsorbido en el resto de las capas

R = Constante de los gases

Para el cálculo del área superficial se emplea la siguiente ecuación:

$$A = \frac{V_m N}{22414 W_s} A_m \quad (2.7)$$

Donde:

$W_s$  = Peso de la muestra (g)

$A_m$  = Área transversal de la molécula adsorbida (0.162 nm<sup>2</sup> para en N<sub>2</sub>)

La ecuación del volumen de poro se deriva de la cantidad de N<sub>2</sub> que se adsorbe a la presión relativa más cercana a la unidad empleando la ecuación que sigue:

$$V_p = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT W_s} \quad (2.8)$$

Donde:

$P_a$  = Presión atmosférica

$T$  = Temperatura ambiente

$V_{ads}$  = Volumen de N<sub>2</sub> adsorbido

### 2.2.2 Absorción atómica

Con el fin de cuantificar el contenido de metales presente en los catalizadores, se empleó la técnica de caracterización de absorción atómica, que se llevó a cabo en el equipo Thermoelectron modelo Solaar AA. En esta técnica se incide un rayo de luz a una determinada longitud de onda sobre el átomo libre en estado fundamental, lo que provoca que el átomo absorba energía y pase a un estado excitado (Beaty, 1979).

Como primer paso, las muestras se disolvieron en una mezcla de HNO<sub>3</sub>/HCl para posteriormente someter la solución líquida a digestión durante 30 min a 200°C y 15-20 kg/cm<sup>2</sup> de presión. Finalmente, las muestras ya disueltas en la mezcla ácida se diluyeron en agua desionizada y se aforaron a un volumen de 50 mL para luego ser analizadas en el espectrómetro de absorción atómica.

### 2.2.3 Microscopía de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Para el analizar la dispersión del metal sobre el soporte, se analizaron los catalizadores sulfurados por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus

siglas en inglés High Resolution Transmission Electron Microscopy) en un microscopio SubAngstrom TITAN ubicado en el IMP, gracias a un convenio entre Centro de Nanociencias y Micro-Nanotecnología del Instituto Politécnico Nacional (IPN) con este Instituto. Éste microscopio cuenta con filamento de emisión de campo, un corrector de aberración esférica y alcanza una resolución de punto a punto de 0.085 nm. Durante las pruebas, el equipo se operó a un voltaje de aceleración de 300 kV.

Las muestras se dispersaron en isopropanol para evitar que la muestra se aglomere y así favorecer su correcta homogeneidad sobre una rejilla de cobre. La distancia de las láminas fue determinada empleando el programa DigitalMicrograph.

#### **2.2.4 Difracción de rayos X**

La determinación de la estructura cristalina de los catalizadores se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (por sus siglas en inglés, XRD). Ésta prueba se llevó a cabo en un difractómetro Bruker D8 Advance ubicado en el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA), en Legaria, México, D. F.

Éste difractómetro cuenta con una fuente de radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5419$  Å), un monocromador Johanson para registrar el patrón de difracción empleando K $\alpha_1$  u otra longitud de onda y geometría tipo Bragg-Bretano. Los patrones de difracción se obtuvieron en el intervalo  $2\theta$  de 4-80° con un incremento de 0.02°/s.

#### **2.2.5 Determinación del punto de carga cero (PCC)**

La determinación del punto de carga cero para el soporte del catalizador sintetizado, NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se realizó en un equipo MALVERN ZETA SIZER NANO SERIES provisto en el laboratorio de ozonólisis del IPN, Unidad Zacatenco.

Se prepararon soluciones coloidales del soporte en agua destilada, añadiendo 0.03 g de soporte por 10 mL de agua. Se prepararon dos soluciones 0.01 N y 0.1 N de HCl con el fin



de obtener un mejor resultado en la determinación del pH en el que se encuentra el PCC del soporte catalítico.

## **2.3 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES**

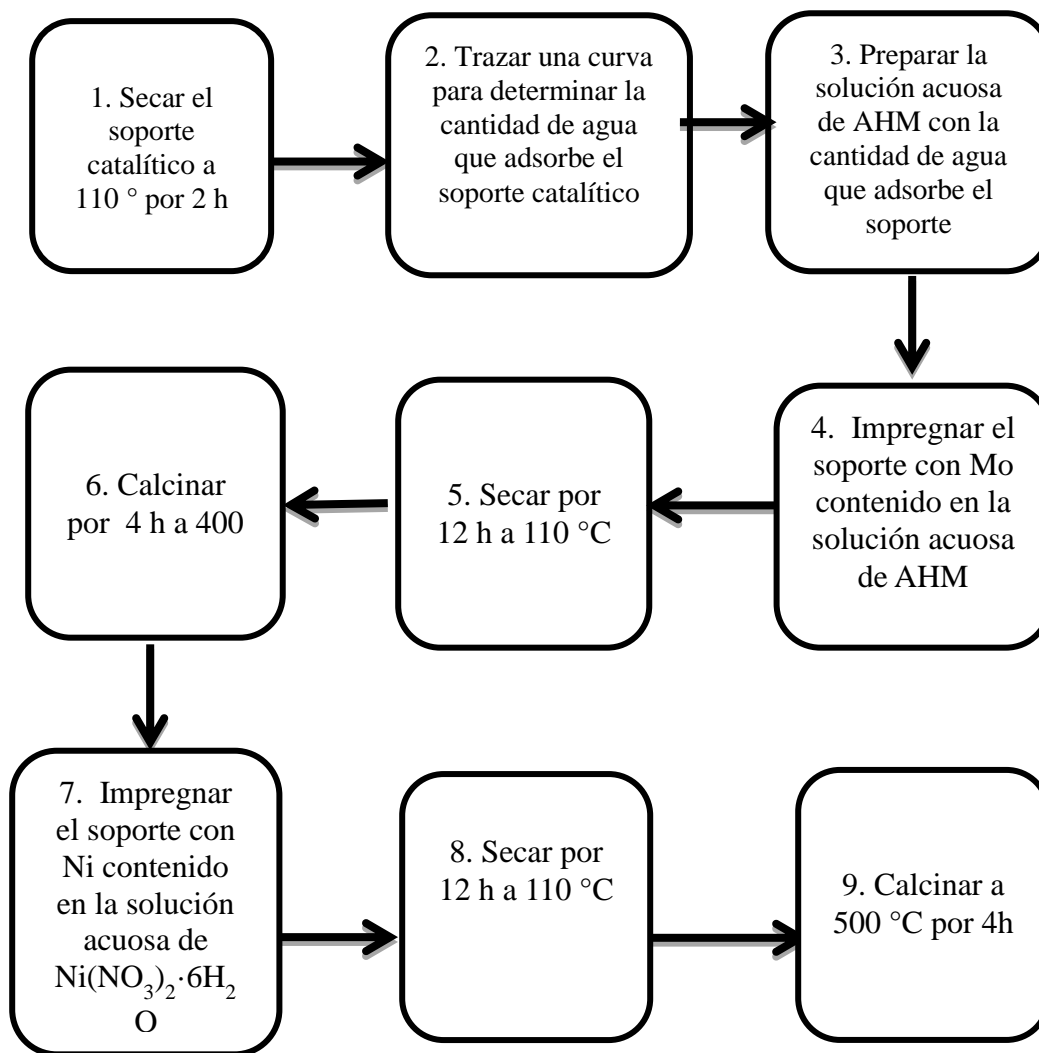
Se prepararon tres catalizadores a base de NiMo soportados en  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  con tres diferentes composiciones de Mo impregnadas en el soporte: 5, 10 y 15 % peso. El soporte catalítico fue adquirido de la compañía Sigma-Aldrich cuyo contenido es en un 86 % peso de  $\text{SiO}_2$  y el resto de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El método empleado para depositar los metales Ni-Mo en el soporte catalítico fue el de impregnación seca sucesiva. Se prepararon dos soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio (AHM), provisto por Sigma-Aldrich cuya pureza es de 99.98 % y su fórmula química es  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , y nitrato de níquel,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (adquirido de Productos Químicos Monterrey), de tal forma que dichas soluciones tuvieran concentraciones de  $\text{MoO}_3$  y NiO de 15 y 3 % en peso respectivamente. Se prepararon 10 g de cada catalizador que fueron divididos en porciones de 2 g en el proceso de impregnación, con el fin de obtener una mejor dispersión y deposición del metal en el soporte.

El método general empleado en la preparación del catalizador es mostrado en la Figura 2.10.

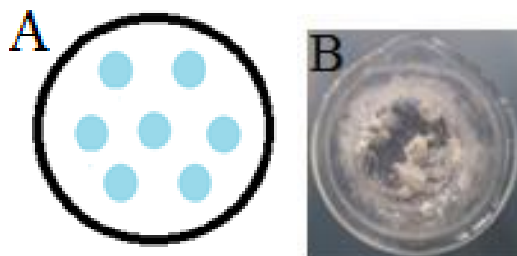
Para la determinación del agua que adsorbe el soporte, se pesan 0.5 g del mismo en un vaso de precipitados de capacidad de 25 mL, el fondo debe ser cubierto por el soporte. Posteriormente con una pipeta se distribuyen las gotas de agua como se muestra en la Figura 2.11A, el contenido se mezcla hasta que el material queda en forma de granos pero sin formar lodo, como lo muestra la Figura 2.11B.

Es preferible agregar menos agua que la calculada y si al final fuera necesario, se agrega el resto.



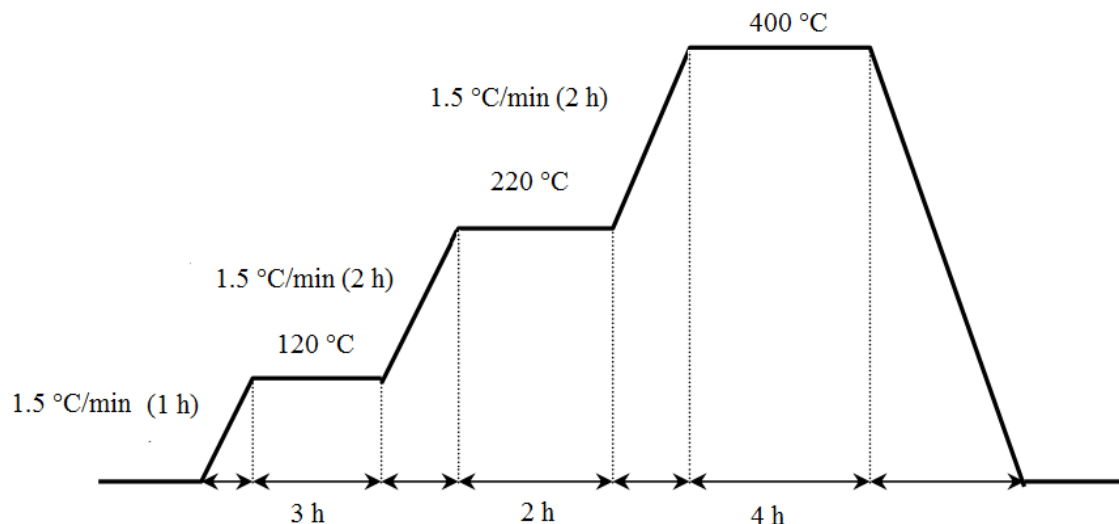
**Figura 2. 10** Procedimiento general de la síntesis de los catalizadores.

Para la impregnación de la fase metálica y el precursor en el soporte catalítico se sigue el mismo procedimiento mencionado anteriormente.



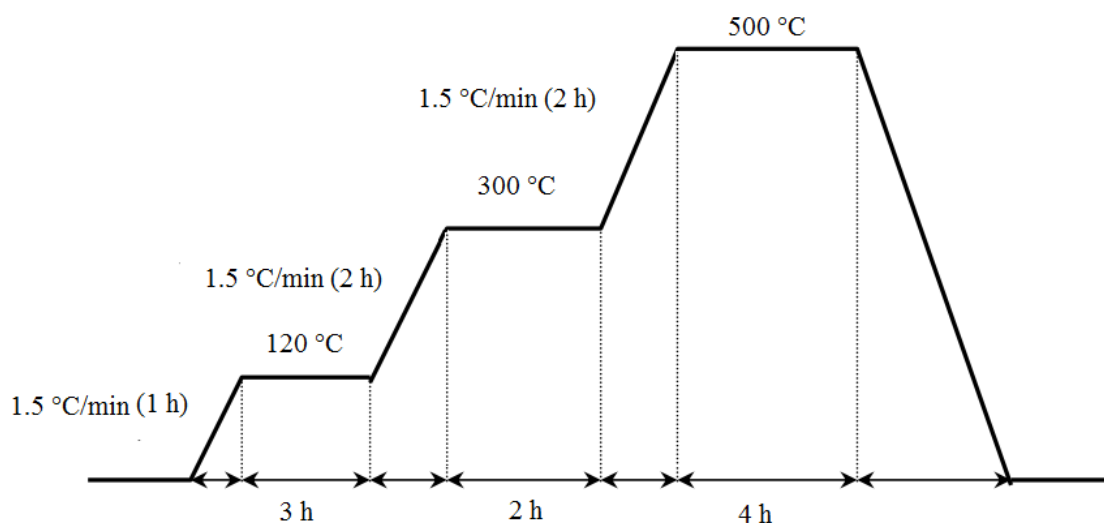
**Figura 2. 11** Procedimiento para la determinación de la cantidad de agua que adsorbe el soporte. Izquierda A) distribución de las gotas y derecha B) apariencia de la muestra final.

El secado mencionado en las etapas 1, 5 y 8 de la Figura 3.10 se realizó en una estufa de secado Thermo Scientific. Luego de la impregnación del soporte catalítico con el metal activo,  $\text{MoO}_3$ , el catalizador se calcinó en una mufla Barnstead Thermolyne de acuerdo a la rampa mostrada en la Figura 2.12 que consta de tres etapas con el fin de que las propiedades texturales del soporte no se vean afectadas por el efecto de la temperatura.



**Figura 2. 12** Rampa de calcinación para el catalizador luego de la impregnación del Mo.

Posteriormente se realizó la impregnación del precursor, Ni, siguiendo el mismo procedimiento explicado anteriormente. El producto final fue secado en la estufa y luego calcinado a las condiciones mostradas en la Figura 2.13.

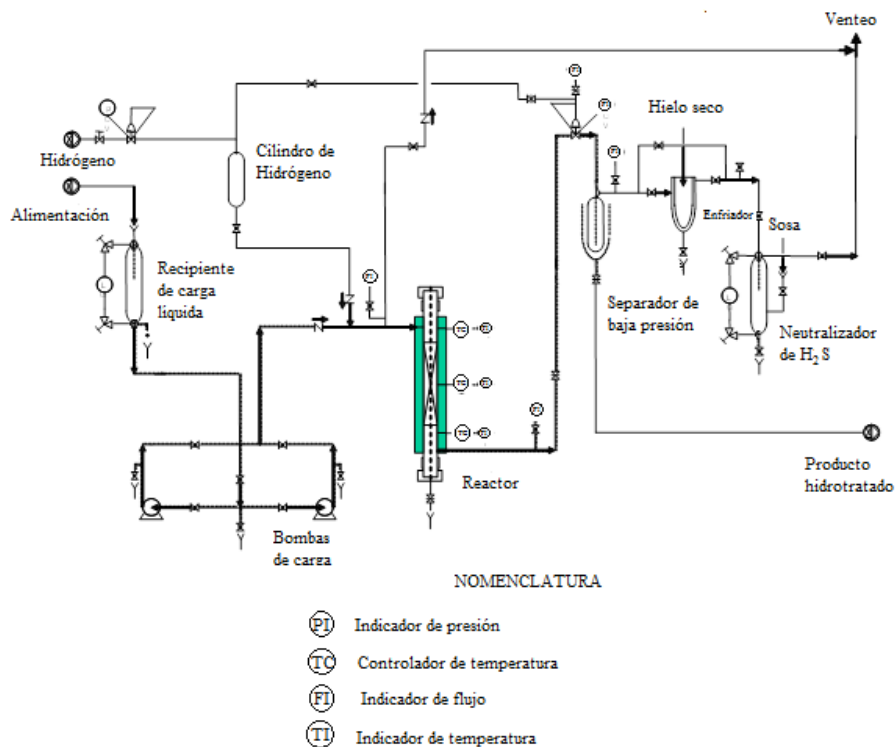


**Figura 2. 13** Rampa de calcinación para el catalizador luego de la impregnación del Ni.

## 2.4 ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores empelados para las reacciones de hidrotratamiento del aceite *Jatropha Curcas L.* fueron obtenidos del IMP. Existen dos formas diferentes de activar un catalizador empleado en los procesos de hidrotratamiento dependiendo si se trata de un metal noble o no noble. En el caso de los catalizadores  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  el método de activación consiste en la conversión de óxidos metálicos a sulfuros metálicos. Estas reacciones de sulfhidración son altamente exotérmicas y según algunos autores, (Martin & Plantenga , 1988) cuando el azufre suministrado se encuentra en exceso respecto a la cantidad estequiométrica, el catalizador alcanza su actividad máxima.

Para este trabajo, la activación de los catalizadores se realizó en el IMP, en un reactor tubular de acero inoxidable de 30 cm de longitud y diámetro interno de 2.54 cm cuyo diagrama se muestra en la Figura 3.14, se puede observar que la planta piloto posee en su parte central el reactor donde se carga el catalizador y además cuenta con dos separadores, uno de alta y uno de baja presión para separar los productos gaseosos de los líquidos. El catalizador se descarga del reactor y se almacena para evitar su contacto con aire.



**Figura 2. 14.** Planta piloto donde se realizó la activación del catalizador.

El procedimiento consiste principalmente de dos etapas que son el cargado del catalizador al reactor y propiamente la activación.

Se cargaron 150 mL de catalizador y se compactaron adecuadamente. Posteriormente, se colocaron los termopares necesarios para medir la temperatura a lo largo del lecho catalítico y del reactor. Todos los equipos de medición incluidos en el procedimiento, se calibraron. Finalmente, se realizó la prueba de hermeticidad a una presión de 7 MPa y se corrigieron las fugas encontradas.

La activación de los catalizadores consta de tres etapas: secado, reacción y la activación.

a) Secado.

El objetivo principal de esa etapa es ajustar la presión necesaria, el flujo de hidrógeno y la temperatura. Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 2.3.

**Tabla 2. 3** Condiciones de secado del catalizador.

<b>Variable de reacción</b>	<b>Condiciones</b>
Presión, MPa	5.3
Temperatura, °C	120
Flujo de hidrógeno, L/h	380
Tiempo, h	2

b) Reacción.

La reacción se realizó a las condiciones de operación mostradas en la Tabla 2.4.

**Tabla 2. 4** Condiciones de reacción del catalizador.

<b>Variable de reacción</b>	<b>Condiciones</b>
Presión, MPa	5.3
Temperatura, °C	150
Flujo de hidrógeno, L/h	380
Tiempo, h	2

c) Activación.

En esta etapa se generan los sulfuros de molibdeno y cobalto o níquel, que son las especies activas durante la reacción de hidrotratamiento, las condiciones de operación empleadas durante esta etapa son mostradas en la Tabla 3.5. Para introducir el azufre en la composición química del catalizador se utilizó nafta contaminada con dimetil disulfuro (DMDS) que contiene aproximadamente el 1% peso de azufre.

Luego de poner en contacto el catalizador con la nafta contaminada, la temperatura se incrementa 230 a 315°C, mientras que la presión, flujo de hidrógeno, el flujo de nafta son mantenidos constantes.

**Tabla 2. 5** Condiciones de activación del catalizador.

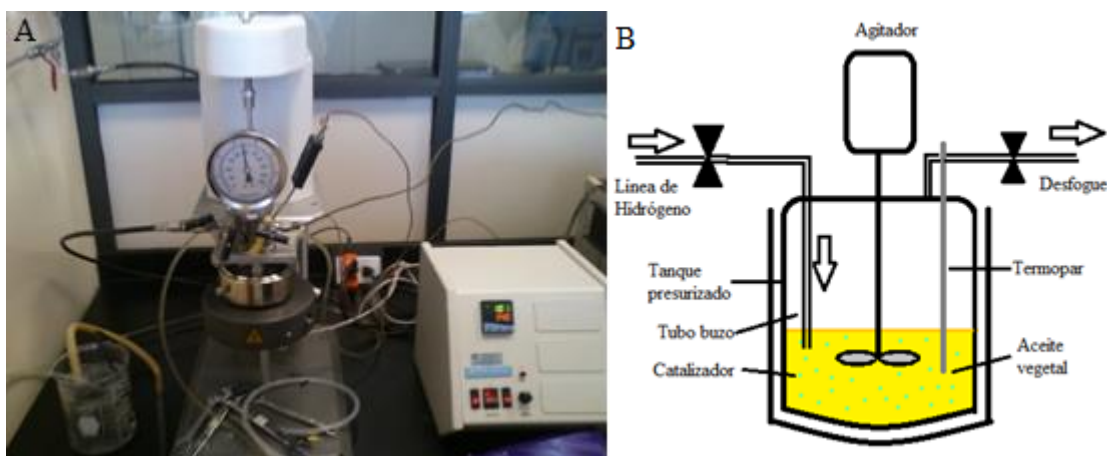
<b>Variable de reacción</b>	<b>Condiciones</b>
Presión, MPa	5.3
Temperatura, °C	230
Flujo de hidrógeno, L/h	280
Flujo de nafta contaminada, mL/h	480
Tiempo, h	2

En la etapa final de la activación, el reactor se enfría manteniendo el flujo de nafta y de hidrógeno constantes. Finalmente, se descarga el catalizador y se almacena en un recipiente limpio conteniendo nafta o diesel desulfurado.

## **2.5 REACCIONES DE HIDROTRAMIENTO**

Las reacciones de hidrotratamiento catalítico del aceite de *Jatropha Curcas L.* se realizaron en un reactor intermitente de alta presión de la marca Büchi modelo Limbo, cuya capacidad es de 100 mL con un diámetro interno de 20 mm, Ver Figura 2.15 A. El reactor cuenta con un agitador magnético, y las máximas condiciones de operación son 350 °C, 30 MPa y 3000 rpm de agitación. El volumen de aceite vegetal empleado en cada una de las reacciones fue de 20 mL. En la Figura 2.15 B se muestran un esquema del reactor con sus componentes.

El aceite junto con el catalizador se introducen al reactor a temperatura ambiente, luego el reactor es herméticamente cerrado y purgado con  $H_2$  por al menos 5 minutos para remover el oxígeno del aire presente dentro del reactor. El reactor se presuriza con  $H_2$  y se calienta hasta alcanzar la temperatura de reacción deseada, que en este caso es de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . La mezcla se agita a una velocidad de 750 rpm para evitar limitaciones de difusión externa. Luego de que se ha cumplido el tiempo de reacción establecido, el reactor se enfría y se lleva a condiciones ambientales para coleccionar los productos líquidos y gaseosos. Con el fin de minimizar los efectos de la difusión interna, el catalizador fue tamizado a un tamaño de malla 40 (0.425 mm).



**Figura 2. 15** Reactor empleado para las reacciones de HDT A) Reactor Büchi modelo Limbo B) Esquema de los componentes del reactor.

## 2.6 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Se propuso un diseño de experimentos Taguchi  $L_9$  para con los datos que se obtengan realizar un análisis estadístico de los resultados, obtener la máxima cantidad de información y validar las hipótesis planteadas.

Se realizaron algunos experimentos previos con el fin de identificar los factores que afectan la calidad del productos y los niveles óptimos de estos factores para así optimizar el proceso y hacerlo lo más robusto posible. Por otro lado, también se clasificaron los factores que no afectan considerablemente la calidad del producto.

Se establecieron los factores y los niveles de cada uno y con ayuda del programa Design Expert, el arreglo de las condiciones de operación para cada una de las reacciones quedó como se muestra en la Tabla 2.6.

Se calculó la razón señal/ruido (S/R) que es útil para obtener información acerca de la calidad del producto a partir de la señal intencionada (la parte útil) y el ruido (la parte nociva). En otras palabras, esta relación representa la sensibilidad y la variabilidad de los factores en el proceso. (Wu & Wu, 1996). La combinación que maximice este valor representa el arreglo más adecuado para rechazar los efectos que producen las variables no controladas (González-Macías, 2011). En este caso, como se desea que la variable de respuesta sea lo más grande posible, la S/R queda definida como:

$$\frac{S}{R} = -10 \log_{10} \frac{1}{n} \left| \frac{1}{Y_i^2} \right|^n \quad (2.9)$$

**Tabla 2. 6** Diseño de experimentos Taguchi L<sub>9</sub> para las reacciones de HDT.

No. Experimentos	Presión (MPa)	Catalizador	Catalizador/Aceite (en peso)	Tiempo de reacción (min)
1	7	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	165
2	7	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	225
3	7	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	0.07	285
4	9	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	285
5	9	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	165
6	9	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	0.03	225
7	11	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	225
8	11	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	285
9	11	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	0.05	165

En base a las respuestas obtenidas de estos experimentos, se hizo un Análisis de Varianza (ANOVA) con el fin de probar la hipótesis establecida.

Finalmente, se pretende encontrar las condiciones de operación óptimas para obtener el mayor rendimiento del producto líquido obtenido de las reacciones de hidrotratamiento del aceite de *Jatropha Curcas L.* en base al resultado obtenido del análisis del diseño de experimentos.



# CAPÍTULO III

## 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Con el fin de analizar las propiedades y características de los materiales con los que se está trabajando, se realizaron distintas pruebas de caracterización cuyos resultados son mostrados a continuación.

### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

#### 3.1.1 Determinación del punto de carga cero (PCC)

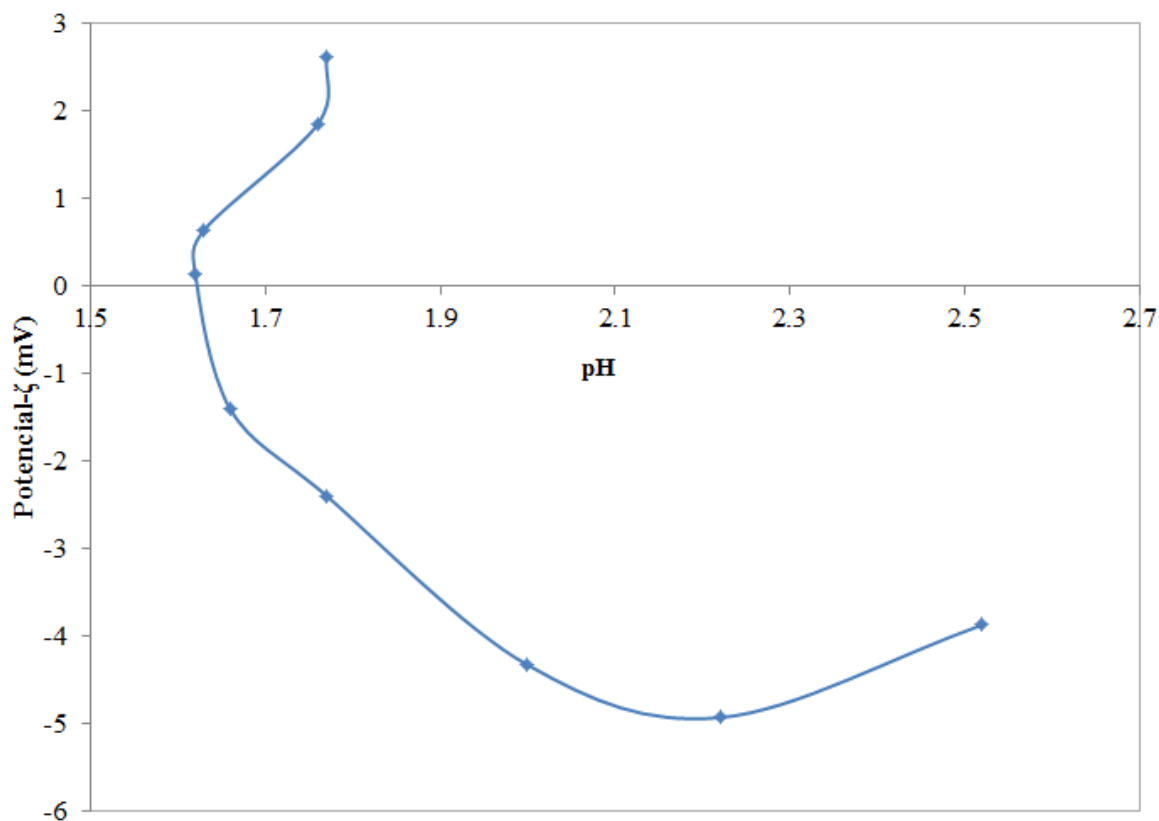
Se determinó el punto de carga cero (PCC) con el fin de obtener el pH al cual la superficie del soporte posee igual número de cargas negativas y positivas, y determinar las condiciones adecuadas para realizar la impregnación de la fase activa sobre el soporte de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El soporte de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está compuesto de 86% peso de SiO<sub>2</sub> y 14% peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este material tiene un punto de carga cero ( $\zeta=0$ ) en un valor de pH de 1.64 como se observa en la Figura 3.1, en donde se muestra la variación del potencial- $\zeta$  en función del pH de una solución coloidal de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El valor determinado se encuentra dentro del intervalo del PCC del SiO<sub>2</sub> (Weifu Lee, 2013). Para lograr una mejor dispersión de la fase metálica de MoO<sub>3</sub>, la impregnación se realizó a pH de 1.6 en el que la superficie del soporte catalítico se encuentra positivamente polarizado, es decir los grupos -OH se convierten en -OH<sub>2</sub><sup>+</sup> y por lo tanto, atrae fuertemente a las especies de molibdeno cargadas negativamente creando una interacción coulombica entre el soporte y los iones de la solución metálica de Mo. La reacción se expresa como se muestra en la ecuación (3.1):



La especie predominante durante la preparación del catalizador es  $Mo_7O_{24}^{6-}$ .

La curva mostrada anteriormente representa la interacción entre la superficie de los óxidos componentes del soporte catalítico,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y el protón/hidróxido. Expresando este comportamiento en ecuaciones se tiene lo siguiente:



**Figura 3. 1** Potencial zeta de la solución coloidal del soporte catalítico  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  en función del pH.

En la ecuación (3.1), se puede apreciar que cuando el pH de la solución aumenta, es decir, que hay un aumento de protones, las cargas negativas superficiales se saturan hasta obtener potenciales positivos. Mientras que en la ecuación (3.2) se puede ver que al aumentar la cantidad de grupos hidroxilo, es decir, al aumentar el pH, las cargas positivas superficiales se saturan hasta pasar a ser potenciales negativos.

### 3.1.2 Fisisorción de N<sub>2</sub>

La determinación de las propiedades texturales de los catalizadores, tales como el área superficial específica, el diámetro y volumen promedio de poro se realizó mediante fisisorción con N<sub>2</sub> de acuerdo al método de BET (Brunauer-Emmet-Teller). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.1.

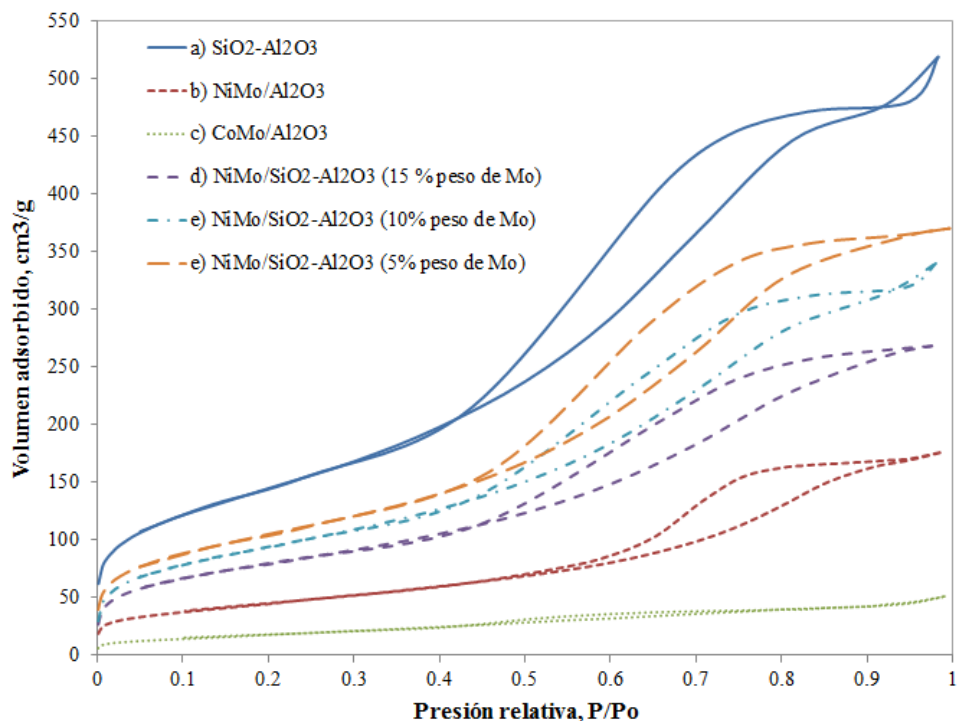
**Tabla 3. 1** Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	Área específica, m <sup>2</sup> /g	Volumen promedio de poro, cm <sup>3</sup> /g	Diámetro promedio de poro, nm
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	182	0.41	5.60
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	164	0.42	4.80
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> grado 35	524	0.80	6.13
NiMo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5 % peso Mo)	377	0.57	6.08
NiMo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 % peso Mo)	332	0.53	6.16
NiMo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15 % peso Mo)	278	0.42	5.81

Como se puede observar, los catalizadores con mayor área superficial, volumen y diámetro promedio de poro son aquellos de Ni y Mo soportados tanto en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. El soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> posee la mayor área superficial específica y esta se va reduciendo conforme se adicionan los precursores metálicos. A mayor contenido de metales, menor área superficial específica debido a que estos se van depositando y reducen tanto el diámetro como el volumen promedio de poro.

Se realizó un análisis comparativo entre las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para los catalizadores comerciales, los sintetizados y el soporte empleado. En la Figura 3.2 se muestran las isotermas respectivas. Se observa que todas las isotermas, según la IUPAC (1993) son del tipo IV que son características de sólidos mesoporosos en donde la adsorción en este tipo de materiales se realiza en multicapas. Las isotermas exhiben una región de condensación capilar correspondiente a la histéresis y que para los seis materiales inicia en una presión relativa de 0.45 aproximadamente. Las isotermas presentan un histéresis del tipo H1, que corresponde a materiales mesoporosos que poseen una

distribución relativamente estrecha de tamaño de poro y en materiales compuestos de partículas esferoidales de tamaño uniforme. La estructura de sus poros es muy similar, y corresponde a formas uniformes cilíndricas (De Santiago , 2012). Como es de esperar, después de la impregnación de los metales Ni y Mo sobre el soporte, el volumen de adsorción del nitrógeno disminuye. El catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  posee propiedades texturales menores comparadas con los catalizadores de  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

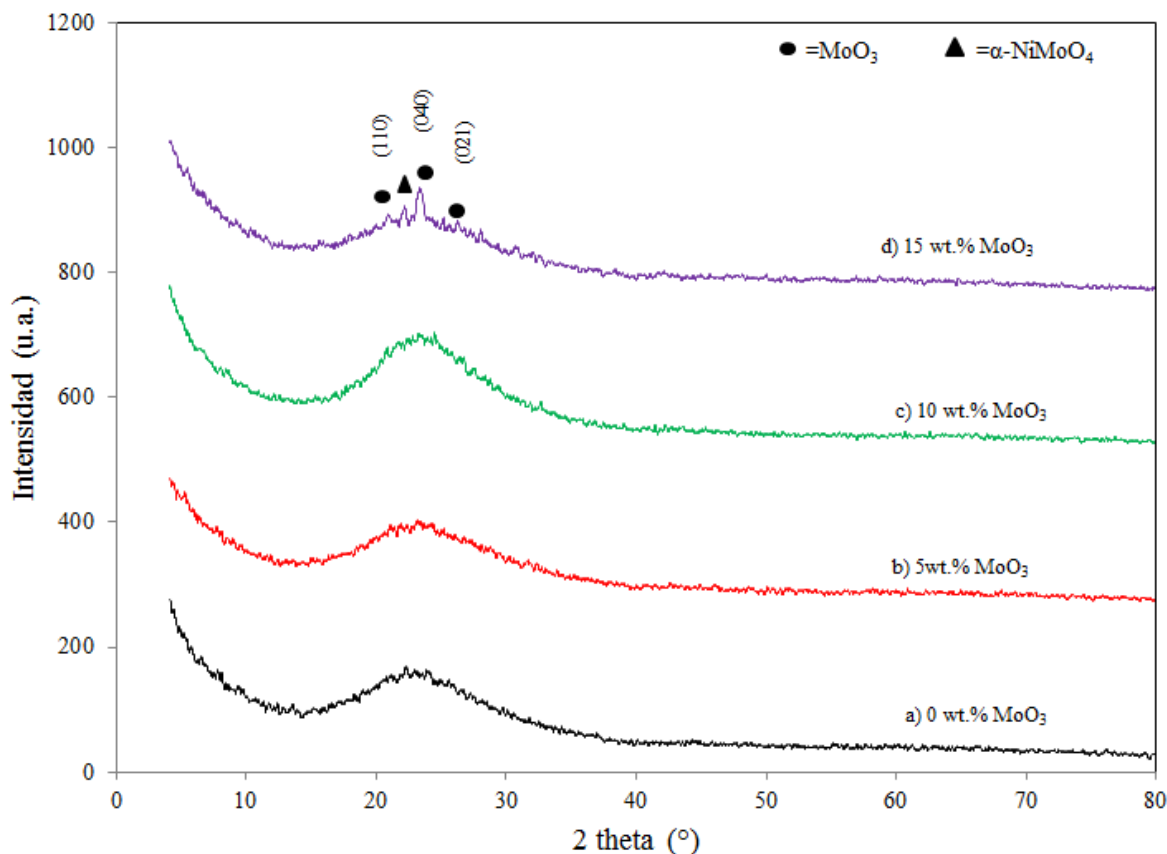


**Figura 3. 2** Isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  para el soporte catalítico: a)  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; los catalizadores comerciales: b)  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , c)  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; y los catalizadores comerciales: d)  $\text{NiMo}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (15% peso de Mo), e)  $\text{NiMo}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (10% peso de Mo) y e)  $\text{NiMo}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (10% peso de Mo) y e)  $\text{NiMo}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (5% peso de Mo).

### 3.1.3 Difracción de rayos X

Se realizó el análisis de difracción de rayos X (XRD) de los catalizadores sintetizados y el soporte empleado en la síntesis con el fin de determinar la fase cristalina presente. En la Figura 3.3 se muestran los difractogramas obtenidos para el soporte catalítico  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y

los catalizadores sintetizados del tipo NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con distintas proporciones de Mo (5, 10 y 15% peso).



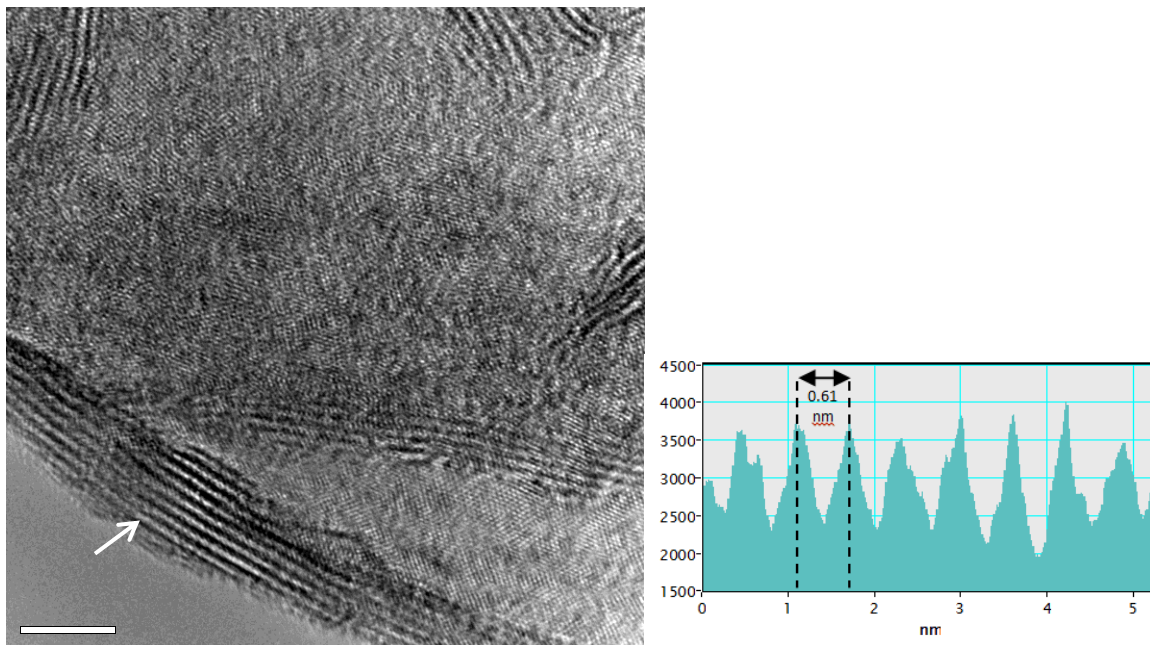
**Figura 3. 3** Difractograma de rayos X obtenido para el soporte catalítico de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los catalizadores sintetizados con diferentes proporciones de Mo.

Se puede apreciar a partir de los difractogramas que en general, la naturaleza del soporte y de los catalizadores es amorfa. En el caso del soporte puro de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (caso A), se caracteriza por amplias bandas de líneas de difracción alrededor de  $2\theta = 23^\circ$  (Liu, y otros, 2010). Los catalizadores soportados en óxido de aluminio y silicio con un contenido de 5 y 10% peso de Mo (casos B y C) presentan patrones de difracción similares al soporte debido a que el molibdeno se encuentra bien disperso y no es detectable mediante esta técnica la fase cristalina que conforma, mientras que el catalizador cuyo contenido de Mo es 15% peso (caso D), presenta picos de difracción correspondientes a MoO<sub>3</sub> y que corresponden a las orientaciones (0k0) y (0kl) de las fases  $\alpha$ - $\beta$ . Estas señales son (110) y (021) que son representativas de la fase monoclinica de  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> (Torres, Alfonso y López-Carreño,

2005). Por otro lado, en el caso D se muestra una interacción de los óxidos  $\text{MoO}_3$  y  $\text{NiO}$  para formar la fase  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  que presenta un pico en  $2\theta = 22^\circ$  mientras que la fase  $\beta\text{-NiMoO}_4$  no se hace presente en los patrones de difracción obtenidos para los catalizadores sintetizados.

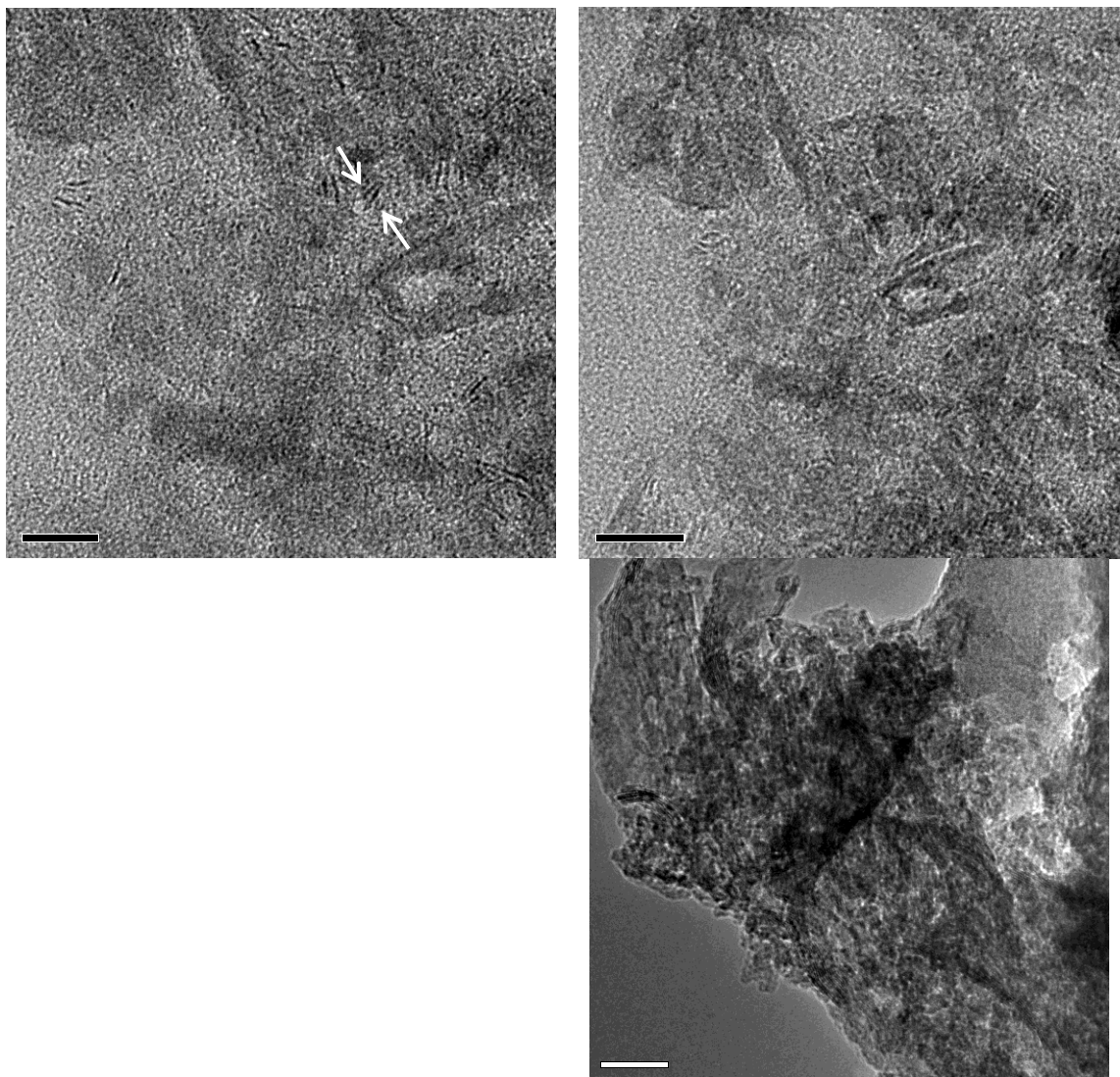
### 3.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión de los catalizadores comerciales

Se realizó el análisis en HRTEM para los catalizadores empleados con el fin de analizar la dispersión y morfología de  $\text{MoS}_2$ . La Figura 3.4 a) muestra una micrografía obtenida del catalizador comercial de  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , en donde se puede observar la presencia de láminas de  $\text{MoS}_2$  en forma de apilamientos. Estas láminas tienen una estructura cristalográfica hexagonal que es típica de esta fase activa tal como lo reportan Prins y col. (1989). La separación interplanar entre éstas es de 0.61 nm como lo han reportado algunos autores (Cruz, y col., 2002), y cuya separación corresponde al plano basal (001) de  $\text{MoS}_2$  que son perpendiculares a la superficie del soporte.



**Figura 3. 4** a) Análisis del catalizador de  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante microscopía de transmisión electrónica de alta resolución. b) Distancia interlaminar de los sitios activos del catalizador.

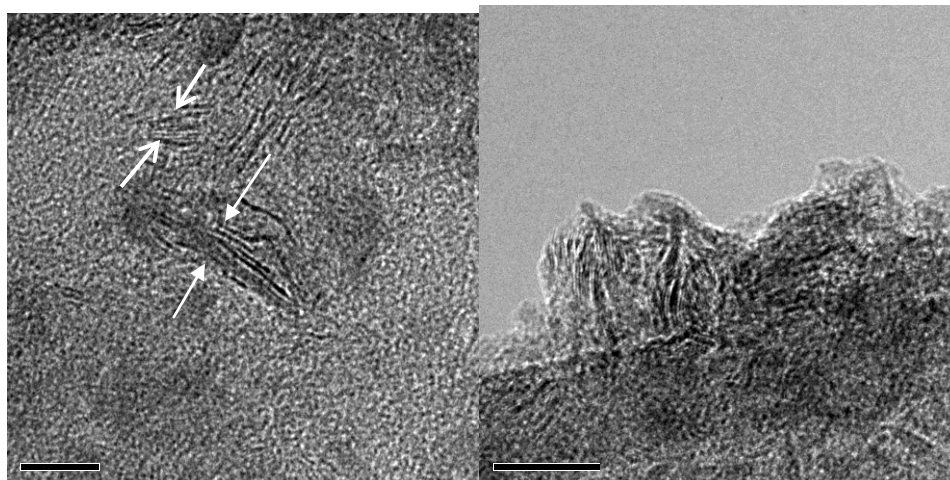
La Figura 3.5 muestra otra sección del catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con apilamientos menos prominentes correspondientes a MoS<sub>2</sub> (001) y de menor longitud. Sin embargo, estas se aprecian más dispersas sobre el soporte de óxido de aluminio.



**Figura 3. 5** Micrografías obtenidas para el catalizador de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se realizó el mismo análisis de HRTEM para el catalizador comercial CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Figura 3.6), en donde se pueden observar las láminas de los sitios activos presentes en el catalizador, es decir la fase MoS<sub>2</sub>, que al igual que en el catalizador de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estos aparecen como líneas oscuras, que representan las láminas de sitios activos paralelas a la superficie del catalizador.





**Figura 3. 6** Micrografías obtenidas para el catalizador comercial de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.1.5 Análisis de metales en los catalizadores por absorción atómica

Mediante la técnica de absorción atómica, se obtuvieron las cantidades de metales presentes en los catalizadores, los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 3.2:

**Tabla 3. 2** Contenido de metales presentes en los catalizadores comerciales.

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
<b>NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	
Ni, % en peso	3.5
Mo, % en peso	11.8
Al, % en peso	84.7
<b>CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	
Co, % en peso	2.85
Mo, % en peso	10.50
Al, % en peso	86.65

Se puede observar que la cantidad de Ni presente en el catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que la correspondiente cantidad de Co en el catalizador de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 3.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE VEGETAL DE *JATROPHA CURCAS L.*

La determinación de las propiedades de la materia prima es de suma importancia para lograr un diseño óptimo y buen funcionamiento de las unidades de proceso. Estas propiedades también se verán influenciadas en el costo del producto final. Para el caso del aceite vegetal empleado en las reacciones de hidrotratamiento, se determinaron algunas



propiedades físicas y químicas como la densidad, viscosidad, índice de acidez, entre otras. Los resultados obtenidos de las pruebas, son mostrados a continuación.

### 3.2.1 Densidad y viscosidad del aceite de *Jatropha Curcas L.*

Se determinaron la densidad y viscosidad dinámica del aceite de *Jatropha* a tres diferentes temperaturas, los resultados son mostrados en la Tabla 3.3.

**Tabla 3. 3** Densidad y viscosidad dinámica del aceite de *Jatropha Curcas L.*

T (°C)	$\rho$ (g/mL)	Viscosidad (mPa·s)
20	0.9150	63.947
40	0.9016	29.264
100	0.8622	6.5898

Como es de esperarse, a medida de que aumenta la temperatura, la densidad y viscosidad disminuyen. Los resultados obtenidos coinciden con los reportados (Nita & Geacai, 2011)

### 3.2.2 Composición de los Ácidos Grasos Libres en el Aceite de *Jatropha Curcas L.*

Se determinó la composición de los ácidos grasos presentes en el aceite mediante la derivatización a ésteres. Los resultados son mostrados en la Tabla 3.4 en donde se puede observar que los ácidos oléico y linoléico se encuentran en mayor proporción, 52.52 y 36.26% peso, respectivamente, y que el aceite de *Jatropha* contiene mayor cantidad de ácidos grasos insaturados en comparación con los saturados con una concentración de 88.99% en peso de insaturados y el resto de saturados. Este contenido de insaturados representa un mayor consumo de hidrógeno en las reacciones de hidrotratamiento para saturar los dobles enlaces C=C presentes en las moléculas componentes del aceite vegetal.

Gracias a que la mayor parte de la composición del aceite vegetal está orientada hacia los componentes de C<sub>18</sub>, entonces el diesel que se obtenga tendrá un alto índice de cetano.

**Tabla 3. 4** Composición de los ácidos grasos libres en el aceite de *Jatropha Curcas L.*

Componente	Nombre	w <sub>i</sub> (mg)	Composición % en peso	Mm ácido (g/mol)	MM triglicérido	MM aceite promedio
C14:0	Mirístico	0.00575852	0.07	228.4	723.2	9.4444 x 10 <sup>-7</sup>

C16:1	Palmitoléico	0.01748448	0.21	254.4	801.3	$2.5881 \times 10^{-6}$
C16:0	Palmítico	0.28928658	3.43	256.4	807.3	$4.2503 \times 10^{-5}$
C18:3	Linolénico	1.1176E-08	0.00	278.4	873.3	$1.518 \times 10^{-12}$
C18:2	Linoléico	3.05714393	36.26	280.4	879.4	0.00041234
C18:1	Oléico	4.42812087	52.52	282.5	885.4	0.0005932
C18:0	Estearico	0.62397528	7.40	284.5	891.5	$8.3017 \times 10^{-5}$
C20:0	Araquídico	0.00792649	0.09	312.5	975.6	$9.6368 \times 10^{-7}$
C22:0	Behénico	0.00126716	0.02	340.6	1059.8	$1.4182 \times 10^{-7}$

Nota: MM significa masa molecular.

### 3.2.3 Contenido de ácidos grasos libres en el aceite de *Jatropha Curcas* L.

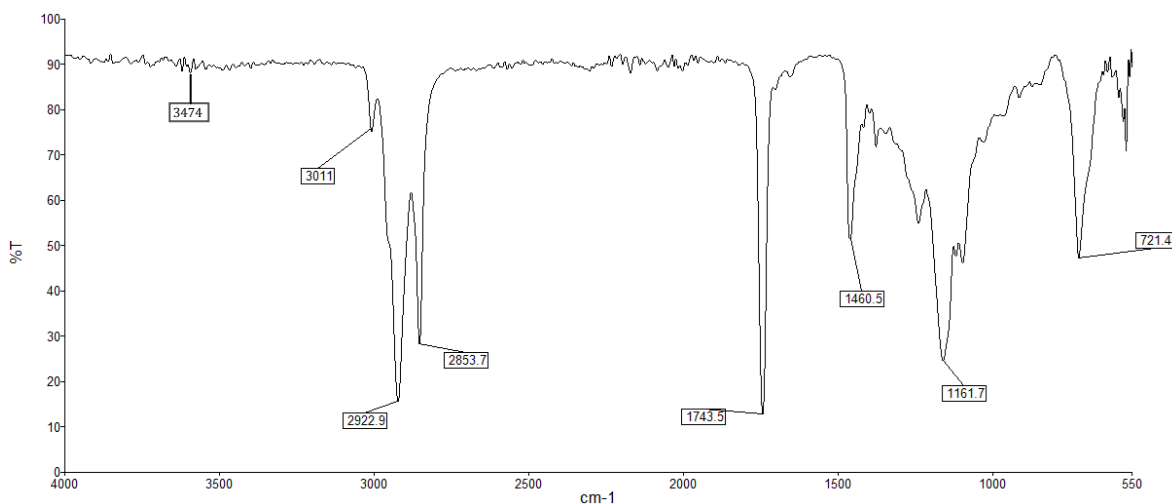
Aunque el hidrotatamiento es un proceso no sensible al contenido de ácidos grasos libres que contiene la alimentación, éste parámetro es importante para conocer la calidad del aceite que se está empleando como materia prima, por lo que en este trabajo se cuantificó el índice de acidez del aceite de *Jatropha* empleando el método ASTM D 664. El valor que se obtuvo luego de realizar las pruebas fue de  $1.1094 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$ , valor que resulta muy bajo comparado con lo reportado por algunos autores (Cruz y Victoria, et al., 2006 & Liu, et al. 2011). Este parámetro se verificó calculando el contenido de ácidos grasos libres presentes en el aceite a partir del peso molecular del ácido oleico, debido a que, como se muestra en la Tabla 3.5, es el componente de mayor proporción en el aceite, obteniendo un contenido de 0.5610 % en masa de ácidos grasos en el aceite. Este resultado indica que el aceite estable ya que un alto contenido de ácidos grasos libres es propio de un aceite que se oxida fácilmente debido al efecto prooxidante que presentan. Esta tendencia a la oxidación es mayor para el ácido oleico seguida por el ácido linoléico y finalmente por el linolénico.

Por otro lado, se determinó el índice de saponificación del aceite vegetal que fue  $162.24 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$ . Este valor es menor al reportado en la literatura e indica que existen más ácidos grasos de cadena larga en la composición del aceite, hecho que se puede comprobar observando la Tabla 3.5 en donde los ácidos grasos presentes en mayor proporción son aquellos que en su estructura poseen cadenas largas, tales como el ácido oleico, linoléico y estearico. A partir del índice de saponificación y de acidez se calculó el peso molecular del aceite que fue  $1044.49 \text{ g/mol}$ .

Otra de las pruebas de caracterización realizadas al aceite de *Jatropha*, fue la determinación del índice de yodo siguiendo el método ASTM D 1959-97. Se obtuvo un índice de yodo promedio de 108.61 mg<sub>I</sub>/100 g<sub>aceite</sub>, que corresponde a un valor considerablemente bueno referido al ahorro en el consumo de hidrógeno que será empleado para las reacciones, por ser un aceite saturado, en comparación a otros aceites que presentan un índice de yodo mayor (Pocklington, 1990).

### 3.2.4 Análisis del aceite de *Jatropha Curcas L.* por Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

El aceite se analizó mediante un espectrómetro de infrarrojo de la marca Perkin Elmer, en el que se obtuvo el espectro mostrado en la Figura 3.7. Se puede observar un pico en 3474 cm<sup>-1</sup> que corresponde al grupo -OH, en 2922 y 2853.7 cm<sup>-1</sup> aparecen dos picos que pertenecen a los enlaces a los grupos -CH presentes; en 1743.5 cm<sup>-1</sup> se encuentra el pico correspondiente al enlace -C=O; el enlace -C-O aparece en el número de onda 1159 cm<sup>-1</sup>; y finalmente, en 1460.5 cm<sup>-1</sup> aparece el pico correspondiente al enlace -CH<sub>3</sub>.

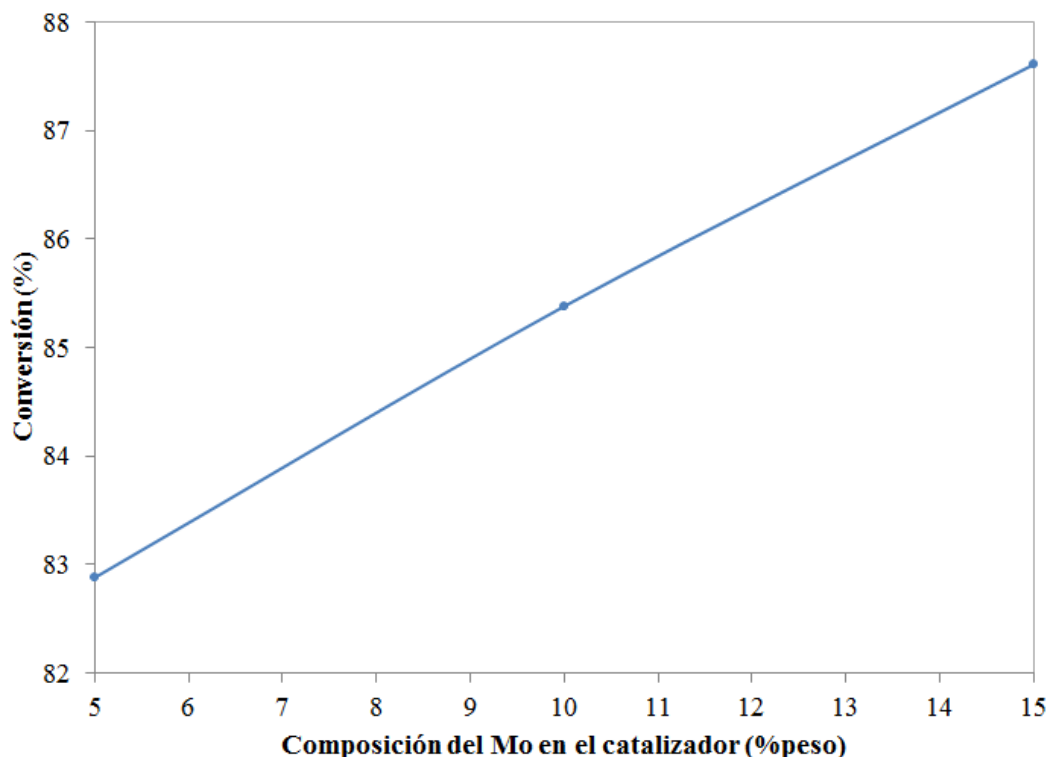


**Figura 3. 7** Espectro obtenido mediante FTIR para el aceite de *Jatropha Curcas L.*

## 3.3 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS

Se sintetizaron tres catalizadores con diferentes composiciones de Mo impregnado, 5, 10 y 15 % peso. Éstos fueron evaluados empleando 20 mL de aceite vegetal como alimentación,

una presión inicial de hidrógeno de 7 MPa, el tiempo de reacción fue 285 min y finalmente, la relación catalizador/aceite fue de 0.07. Los resultados obtenidos de los experimentos demuestran que a mayor cantidad de Mo contenido en el catalizador, se obtiene una mejor conversión del aceite vegetal a hidrocarburos de alto valor económico, que comprenden desde el  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  hasta el  $n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$  (Figura 3.8).

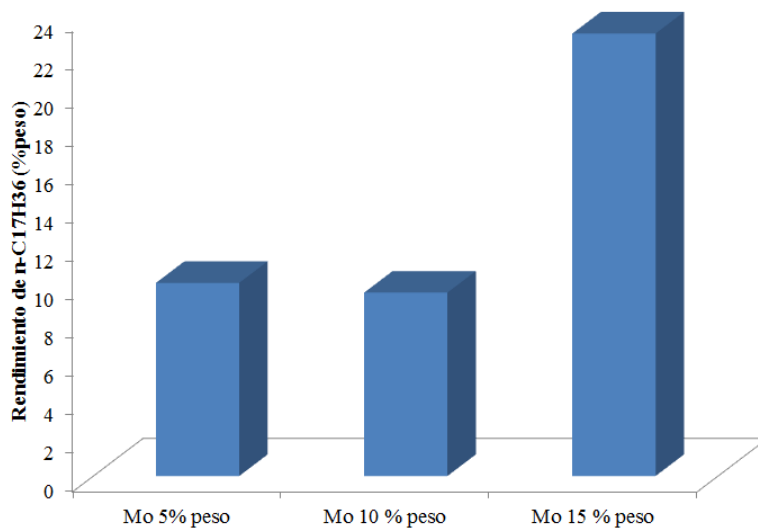


**Figura 3. 8** Efecto de la cantidad de Mo impregnado en el catalizador en la conversión a hidrocarburos

Luego del análisis realizado, se eligió el catalizador con la composición de 15 % peso de molibdeno, para llevar a cabo las reacciones de hidrotratamiento planteadas en el diseño de experimentos mostrado en la Tabla 2.6, ya que, además de que fue el catalizador con el que se obtuvo una mayor conversión, se obtuvieron mejores rendimientos de los productos deseados tales como el  $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$  y  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ , tal como lo muestran las siguientes figuras siguientes.

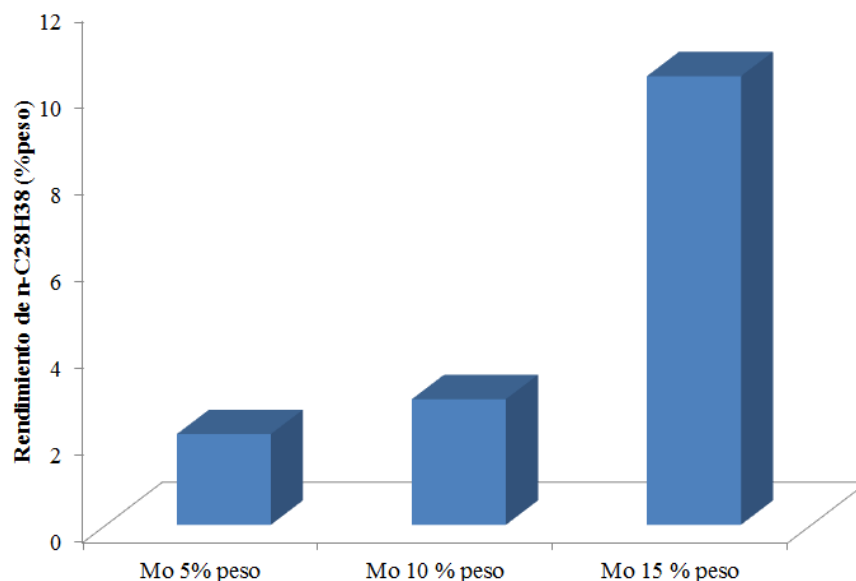
En la Figura 3.9 se puede observar que con el catalizador cuya composición de Mo es del 15% peso, se obtuvo la mayor cantidad de  $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ , que fue de 23.0553% peso, mientras

que para los catalizadores con 5 y 10 % peso las concentraciones fueron 10.0620 y 9.5541% peso respectivamente.



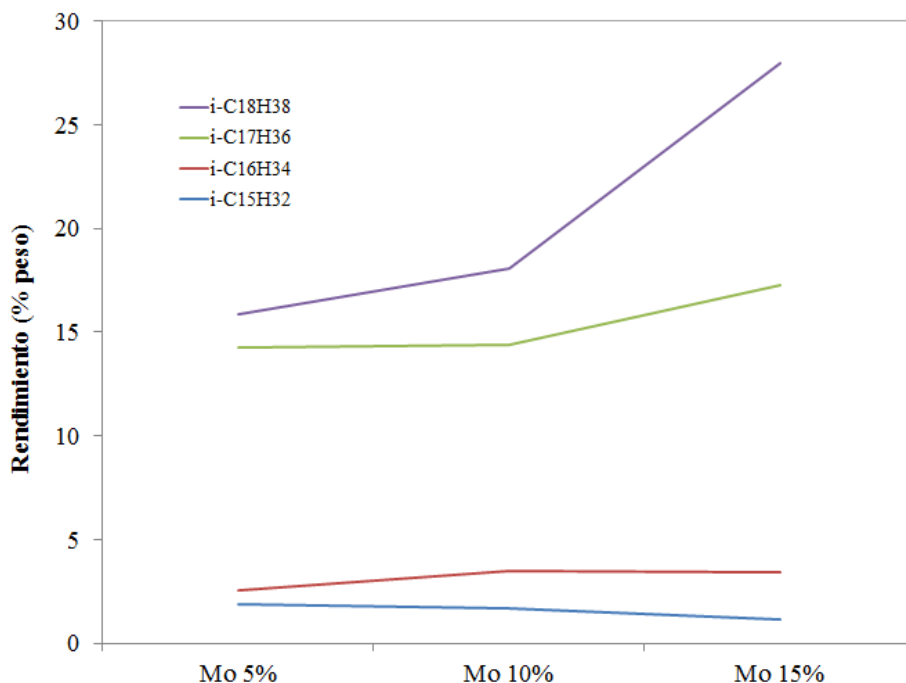
**Figura 3. 9** Rendimientos obtenidos de  $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$  con el catalizador de NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes composiciones de Mo.

Igualmente para el componente  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  la mayor composición obtenida fue de 10.3214% peso, que se obtuvo con el catalizador cuya composición de Mo es del 15 % peso.



**Figura 3. 10** Rendimientos obtenidos de  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  con el catalizador de NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes composiciones de Mo.

Para el caso de los isómeros comprendidos entre  $i\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$  e  $i\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ , la mayor composición en % peso, se obtuvo con el catalizador con el mayor contenido de Mo como se observa en la Figura 3.11.



**Figura 3. 11** Cantidad de isómeros obtenidos con el catalizador de  $\text{NiMo}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  a diferentes composiciones de Mo.

## 3.4 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO LÍQUIDO DE REACCIÓN DE CADA EXPERIMENTO

### 3.4.1. Reacciones de hidrotratamiento catalítico

Cabe mencionar que antes del diseño de experimentos planteado, se estableció otro diseño de experimentos en el que los factores que se consideraron fueron la temperatura de reacción, la presión inicial de hidrógeno, la relación catalizador/aceite y el tipo de catalizador, sin embargo, al realizar las reacciones se encontró que la conversión que se obtenía era muy baja (los cromatogramas y el diseño de experimentos obtenidos de las reacciones, se muestran en apéndice A1); por lo tanto, se optó por tomar la temperatura de reacción como una constante para obtener mejores resultados y se comprobó realizando un experimento con el catalizador comercial  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a 9 MPa de presión de hidrógeno inicial, temperatura de reacción de 350 °C y una relación de catalizador/aceite de 0.03, se

obtuvo una mayor conversión de aceite vegetal a hidrocarburos lineales comprendidos en el intervalo del diesel,  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$  a  $n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$ , y en pequeña cantidad a hidrocarburos comprendidos entre  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$  y  $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ . El perfil y cromatograma obtenido de este experimento, se muestra en el Apéndice A.

No obstante, los resultados mostrados a continuación, corresponden a las reacciones realizadas en base a las condiciones de operación mostradas en el diseño de experimentos de la Tabla 2.6.

### 3.4.2 Análisis cromatográfico de los productos líquidos de reacción.

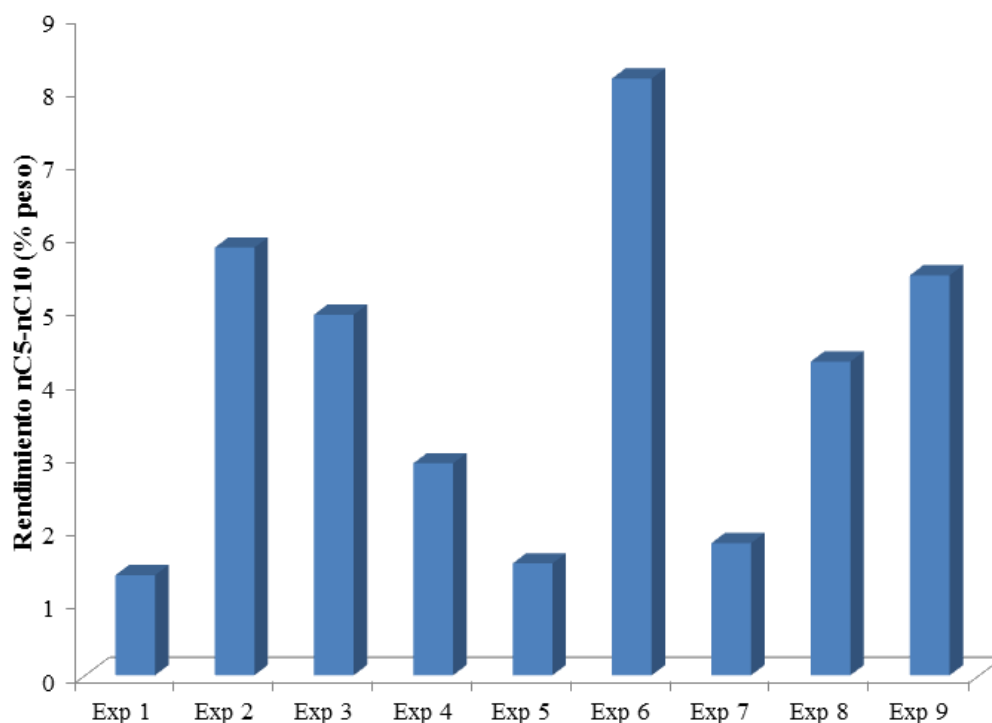
Se realizó el análisis de la composición de los productos líquidos obtenidos de las reacciones de hidrotratamiento mediante cromatografía de gases. Los resultados obtenidos de conversión para cada una de las reacciones se muestran en la Tabla 3.5.

**Tabla 3. 5.** Conversión obtenida para cada uno de los experimentos.

No. Experimento	Presión (bar)	Catalizador	Catalizador/Aceite (en peso)	Tiempo de reacción (min)	Conversión (%)
1	70	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	165	93.27
2	70	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	225	95.36
3	70	NiMo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	285	87.61
4	90	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	285	95.90
5	90	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	165	95.35
6	90	NiMo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	225	92.57
7	110	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07	225	96.76
8	110	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	285	95.05
9	110	NiMo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	165	87.11

Se puede observar que para los experimentos 3, 6 y 9 la conversión alcanzada fue menor en comparación con los demás experimentos. Esto puede ser una consecuencia de que los sitios ácidos del soporte son de fuerza moderada como para lograr conversiones altas. Se debe recordar que se utilizó un material de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial y que este sólo se impregnó con las cantidades adecuadas de sales de Ni y Mo.

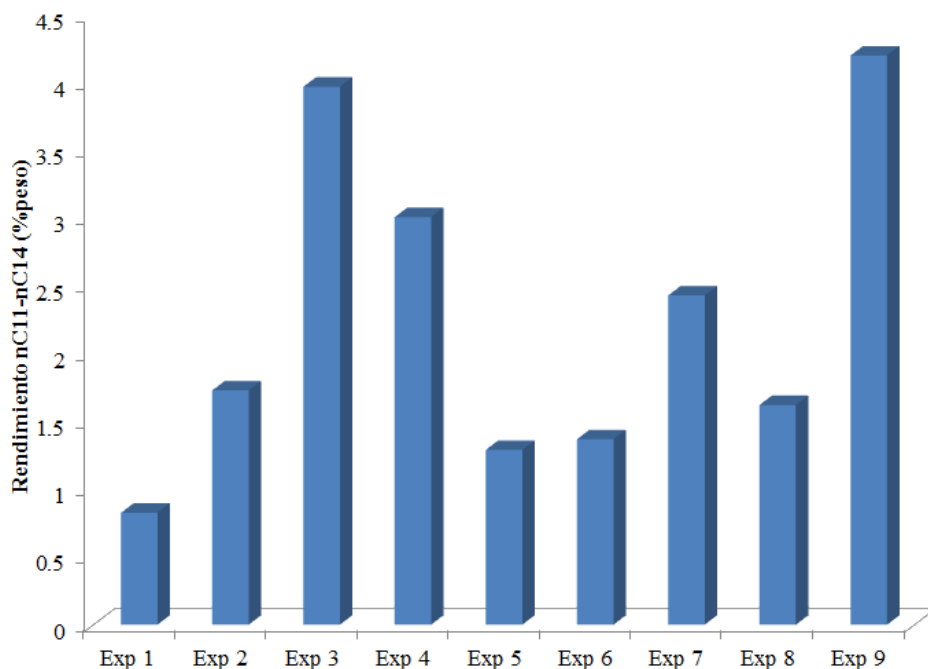
En la Figura 3.12 se puede observar que el mayor rendimiento de parafinas en el intervalo de la gasolina se logró en el experimento 6 en donde el mayor componente fue el heptano con una concentración en peso de 6.1933 %. Los experimentos 3 y 9 presentaron similares concentraciones de  $n\text{-C}_7$ , lo cual cualitativamente puede indicar que poseen una naturaleza catalítica similar.



**Figura 3. 12** Rendimiento de hidrocarburos comprendidos entre  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  a  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ .

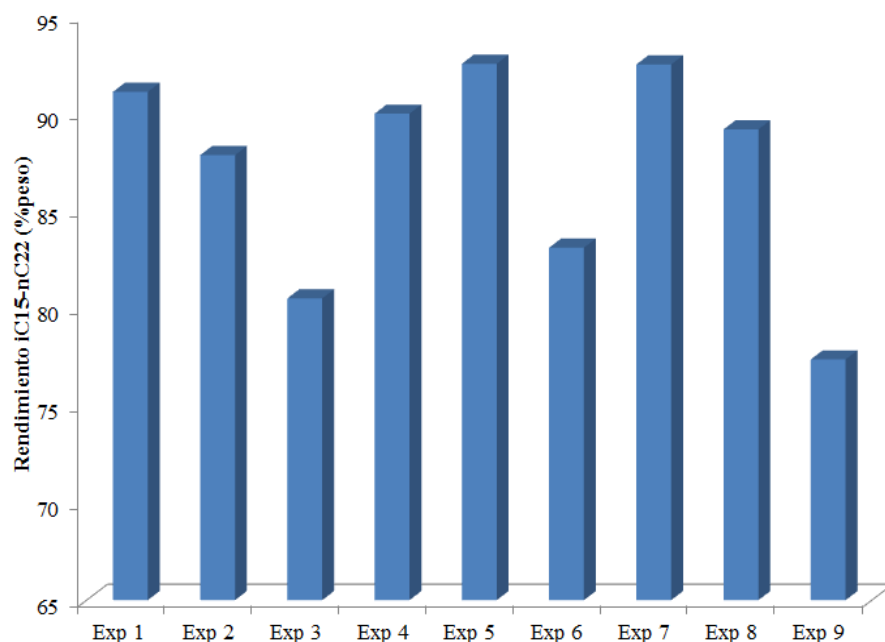
En la Figura 3.13 se observan los resultados de la concentración de las parafinas comprendidas en el intervalo de la turbosina. Como se puede observar, la mayor proporción de turbosina se obtuvo en los experimentos 3 y 9 en donde el catalizador empleado fue  $\text{NiMo/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Se puede considerar que los sitios ácidos del tipo Lewis contenidos en el soporte catalítico, permitieron obtener una mayor cantidad de parafinas de cadena más corta comparadas con la del diesel además de isomerizar en cierta cantidad. Los sitios ácidos además permiten la isomerización, por lo que se puede sugerir que la isomerización y la desintegración se llevan a cabo en sitios diferentes. En el experimento 1 se obtuvo una menor cantidad de turbosina, esto debido a que la relación de catalizador/aceite y el tiempo de reacción no fueron suficientes para lograr una mayor desintegración catalítica.





**Figura 3. 13** Rendimiento de hidrocarburos comprendidos entre  $n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$  a  $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ .

En la Figura 3.14 se puede observar la composición en peso de los hidrocarburos comprendidos en el rango del diesel, es decir, los que se encuentran entre  $i\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$  y  $n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$ . La prueba 5 presentó una mayor concentración con una concentración de 92.89% en peso, sin embargo, como se verá más adelante, sus propiedades físicas, en particular el punto de fluidez, no son las mejores comparado con los demás productos.



**Figura 3. 14** Rendimiento de hidrocarburos comprendidos entre  $i\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$  a  $n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$ .

Como ejemplo, en la Figura 3.15 se muestra el cromatograma obtenido para la reacción 7, en donde se puede observar que la mayor composición del producto líquido obtenido es de hidrocarburos comprendidos en el intervalo de  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$  y  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ .

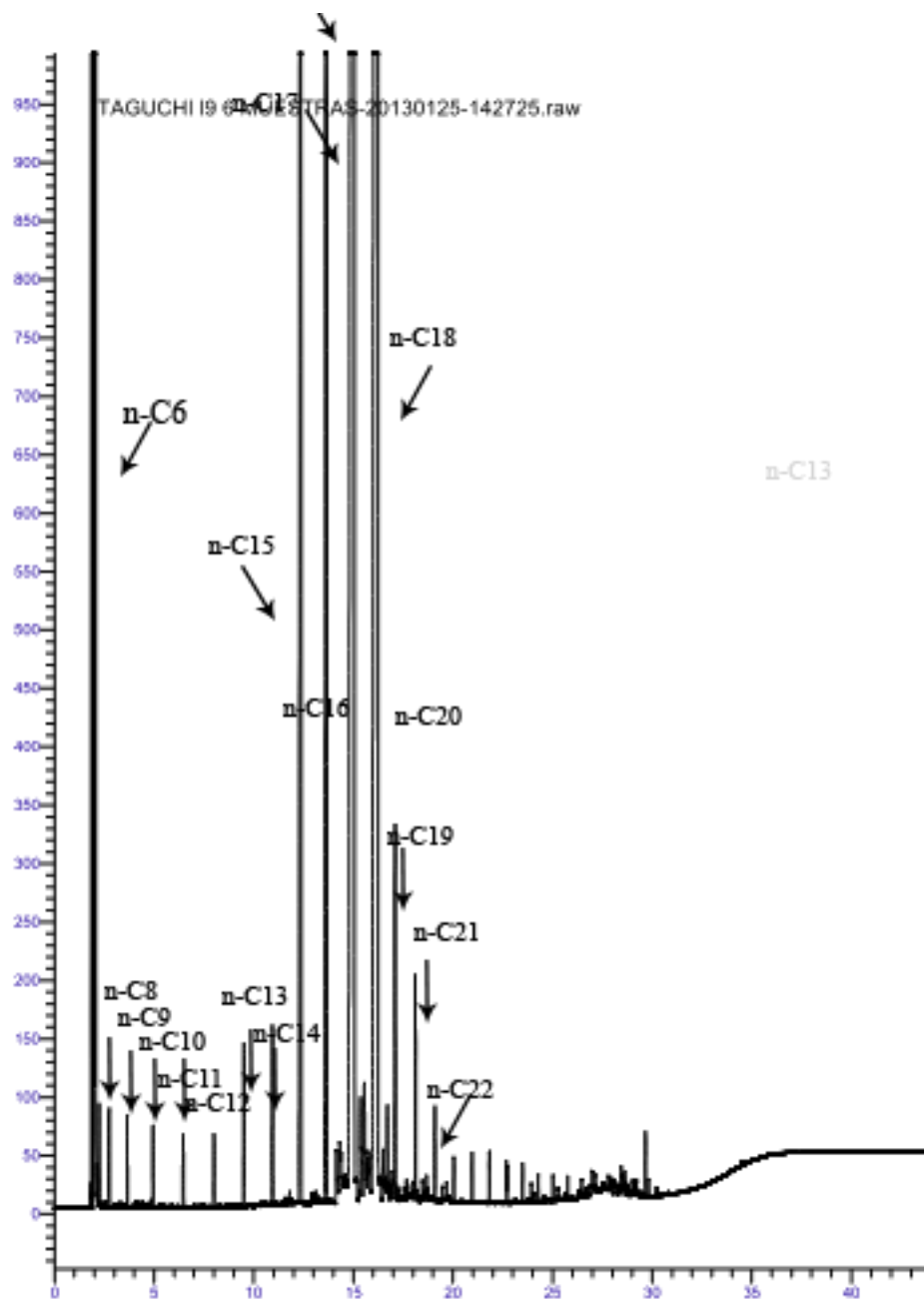
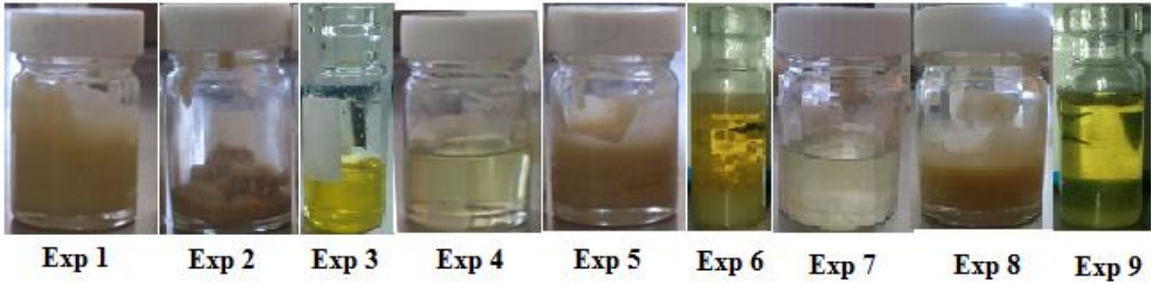
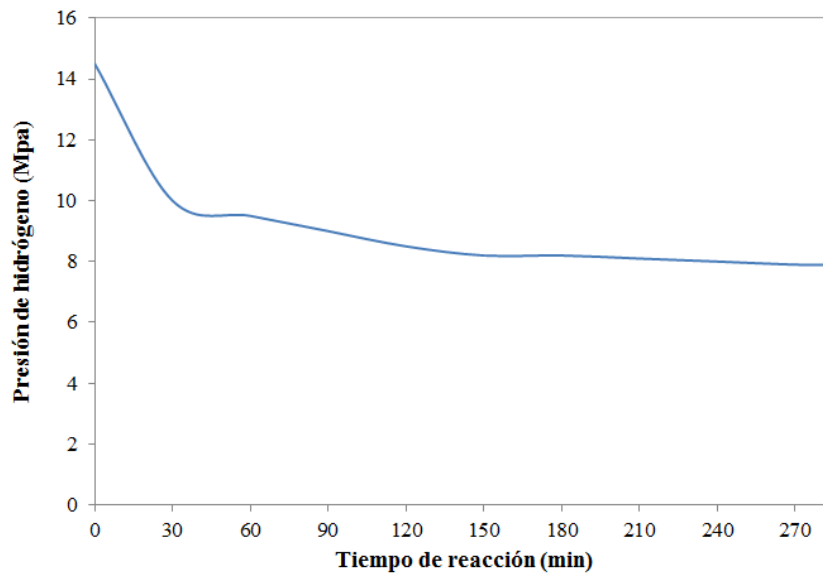


Figura 3. 15 Cromatograma obtenido para la reacción 7.



**Figura 3. 16** Productos líquidos de las reacciones de hidrotreatmento del aceite vegetal.

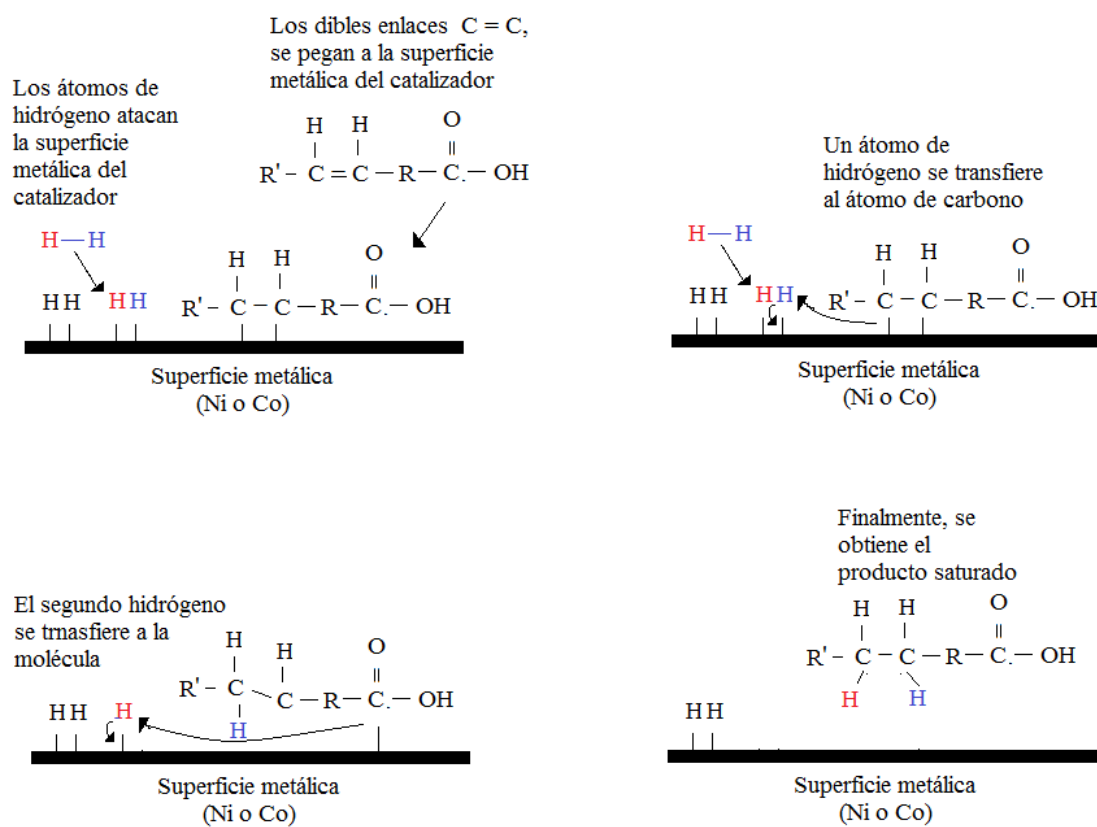
En la Figura 3.17, se muestra el perfil de presión para la reacción 4 ya que esta presentó la mayor conversión del aceite. Se observa un consumo alto de hidrógeno que se aprovecha para la saturación de dobles enlaces. Cabe mencionar que el promotor de níquel en el catalizador favorece la hidrogenación y en consecuencia, aumenta el consumo de hidrógeno en la reacción.



**Figura 3. 17** Perfil de presión de hidrógeno obtenido para la reacción 4.

En la figura anterior se puede observar que al iniciar la reacción de hidrotreatmento, se presenta una caída de presión que representa la hidrogenación de los dobles enlaces que están presentes en los triglicéridos de los ácidos grasos presentes en la molécula del aceite vegetal como el ácido palmítoleico (C16:1), ácido oleico (C18:1), ácido linoléico (C18:2), ácido linolénico (C18:3) mediante hidrógeno que son transformados en ácido palmítico (C18:0), ácido esteárico (C18:0), respectivamente. Estas reacciones ocurren en los sitios

metálicos del catalizador, tal como lo muestra la Figura 3.18. En esta etapa, el enlace H-H se rompe y cada átomo es adherido a la superficie metálica del catalizador, formando un enlace metal-hidrógeno. Posteriormente, la molécula de triglicérido es adsorbida también en la superficie y un átomo de hidrógeno es transferido a uno de los carbonos que estaba ligado al doble enlace. A continuación, el segundo hidrógeno es transferido formando otro enlace C-H. Después de las reacciones de hidrogenación, las reacciones de descarbonilación, descarboxilación e hidrodeseoxigenación se llevan a cabo.



**Figura 3. 18.** Representación de hidrogenación sobre la superficie metálica del catalizador.

### 3.4.3 Resultados de la caracterización de las propiedades físicas

Se determinaron las propiedades físicas de cada uno de los productos como son la densidad, viscosidad dinámica y cinemática. Los resultados para los productos líquidos de las reacciones 1, 2, 4, 5, 7 y 8 se muestran en la Tabla 3.6.

Los valores de densidad es uno de los parámetros más importantes en la caracterización de combustibles, ya que es un indicador de la capacidad calorífica del combustible y del índice de cetano. Un valor de densidad bajo, indica una relación de H/C alto, lo que significa que el combustible presentará un buen punto de ignición. Como se puede observar en la Tabla, los productos líquidos con mejores densidades son los de los experimentos 4 y 7.

Realizando una comparación de la densidad del aceite con la del diesel obtenido en la reacción 4 ó 7 con densidad de  $0.768 \text{ g/cm}^3$  con la densidad del aceite que es 0.915, se puede observar que la densidad del producto líquido obtenido es menor, esto implica que se obtuvo un mayor volumen de producto debido a la hidrogenación del aceite que satura los dobles enlaces formando parte de la molécula.

**Tabla 3. 6.** Densidad y viscosidades dinámica y cinemática para los productos líquidos

No. experimento	Densidad, g/mL (ASTM D-7042)			Viscosidad dinámica, mPa·s (ASTM D-7042)			Viscosidad cinemática, $\text{mm}^2/\text{s}$ (ASTM D-7042)		
	40 °C	80 °C	100 °C	40 °C	80 °C	100 °C	40 °C	80 °C	100 °C
1	0.7992	0.7717	0.7582	5.4616	2.1470	1.5912	6.8339	2.7820	2.0986
2	0.8229	0.7957	0.7822	10.763	3.1936	2.2685	13.079	4.0135	2.9003
4	0.7686	0.7413	0.7274	2.6706	1.3324	0.97396	3.4747	1.7974	1.3389
5	0.8041	0.7754	0.7620	6.0607	2.2684	1.6661	7.5372	2.9254	2.1865
7	0.7684	0.7410	0.7274	2.7343	1.3661	1.0429	3.5586	1.8437	1.4338
8	0.8172	0.7829	0.7693	20.775	2.5429	1.8502	25.421	3.2480	2.4051

Las viscosidades obtenidas de los productos líquidos de los experimentos 4 y 7 se encuentran dentro del intervalo establecido por la ISO 3104, que establece el intervalo de viscosidad para el diesel, siendo de 2 a 4.5 mPa·s. Este parámetro es de suma importancia, ya que entre más alto sea su valor, disminuye la lubricidad y atomización del combustible, viéndose esto reflejado en la tendencia a formar depósitos en el motor. También se obtuvo el punto de fluidez para los productos líquidos de las reacciones de hidrotratamiento, los resultados son mostrados en la Tabla 3.7.

Como se puede observar, los productos de las reacciones 4 y 7, presentando puntos de fluidez de 12 °C, cercano al reportado por la literatura (Liu, Sotelo-Boyás, Murata, Minowa, & Sakanishi, 2011).

**Tabla 3. 7** Punto de fluidez obtenido para cada uno de los productos líquidos.

<b>Número de Experimento</b>	<b>Punto de fluidez (°C)</b>
1	36
2	36
3	15
4	12
5	39
6	18
7	12
8	36
9	9

Por otro lado, se calculó el índice de viscosidad para los mismos productos líquidos y los resultados se muestran en la Tabla 3.8.

**Tabla 3. 8** Índice de viscosidad para los productos líquidos de reacción.

<b>Número de experimento</b>	<b>Índice de viscosidad</b>
1	186.1
2	176.7
4	115.0
5	174.8
7	206.8

Un índice de viscosidad mayor a 100 es un indicativo de que la viscosidad no se ve afectada con la temperatura, que es el caso de todos los productos líquidos.

# CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el efecto de tres catalizadores en el hidrotratamiento de aceite vegetal de *Jatropha Curcas L.* a presiones de hidrógeno entre 7-11 MPa, temperatura de reacción de 350 °C y 3-7 % peso la relación de catalizador/aceite. Dos de los catalizadores evaluados son comerciales del tipo NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y el tercero, NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue sintetizado a tres distintas concentraciones de Mo de 5, 10 y 15% peso. Se encontró que de las reacciones de hidrotratamiento realizadas, se obtuvieron mejores resultados con el catalizador comercial de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alcanzando conversiones de 96.76 % en el experimento 7 y en donde las condiciones de operación fueron 11 MPa de presión inicial de hidrógeno, a una relación de catalizador/aceite de 0.07 y tiempo de reacción de 225 min. Sin embargo, también se demostró con el experimento 4 que a presiones de hidrógeno menores, 9 MPa, también se obtiene una alta conversión de triglicéridos a hidrocarburos (95.9 %) incluyendo isómeros comprendidos entre *i*-C<sub>15</sub>H<sub>32</sub> e *i*-C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> por lo que se puede concluir que es posible convertir el aceite en combustibles renovables con propiedades químicas y físicas similares a los combustibles convencionalmente usados.

Se logró mejorar el punto de fluidez del producto líquido con el catalizador sintetizado NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a la presión de hidrógeno de 11 MPa, relación catalizador/aceite de 0.05 y tiempo de reacción de 165 min. Sin embargo, para obtener mejores resultados de los catalizadores sintetizados, es necesario plantear un diseño de experimentos para su preparación, tomando como factores la temperatura de calcinación y el método de preparación.

# TRABAJO FUTURO

Del diseño de experimentos se obtuvo que el único factor significativo es el tipo de catalizador empleado, siendo el mejor el tipo NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por lo tanto, se tendrán que realizar más experimentos para optimizar las condiciones de reacción y maximizar la conversión de aceite a través de un modelo de superficie de respuesta.



# REFERENCIAS

- Bezergianni, S., & Dimitriadis, A. (2013). Comparison between different types of renewable diésel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 110-116.
- Candia, R., Sorensen, O., Villadsen, J., Topsøe, N., Clausen, B., & Topsøe, H. (1984). Effect of sulfiding temperature on activity and structure of Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Proceedings of 9th Iberoamerican Symposium on Catalysis*.
- Carballo-Suárez, L. (s.f.). *Introducción a la Catálisis Heterogénea*. Colombia.
- Chen, L., Zhu, Y., Hongyan, Z., Zhang, C., Zhang, B., & Li, Y. (2011). Aqueous-phase hydrodeoxygenation of carboxylic acids to alcohols or alkanes over supported Ru catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 217-227.
- Choudhary, T., & Phillips, C. (2011). Renewable Fuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, 1-12.
- Da Rocha, G., Brodzki, D., & Djéga-Mariadassou, G. (1993). Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils. *Fuel*, 543-549.
- De Tarso, P. (2008). El Proceso HBIO para la Producción de Diesel y el uso del Etanol en Automotores Vehículo Flex-Fuel. *II Seminario Latinoamericano y del Caribe de Biocombustibles*. San Salvador, El Salvador.
- Dones, R., Bauer, C., Bollinger, R., Burger, B., Faist Emmenegger, M., Frischknecht, R., . . . Tuschmid, M. (2007). Life cycle inventories of energy systems: Results for current systems in Switzerland and other UCTE countries. *Ecoinvent report No. 5, Paul Scherrer Institut Villigen, Swiss Centre for Life Cycle Inventories. Dübendorf, Suiza*.
- Donnis, B., Egeberg, R., Blom, P., & Knudsen, K. (2009). Hydroprocessing of bio-oil and oxygenates to hydrocarbons. Understanding the reaction routes. *Topics in Catalysis* 52, 229-240.
- Egeberg, R., Michaelsen, N., & Skyum, L. (2012). Novel hydrotreating technology for production of green diesel.
- Endisch, M., Kuchling, T., Olschar, M., & Balfanz, U. (2013). *Hydrogenation of Vegetable Oils for Production of High Quality Diesel Components*.
- Garraín, D., Herrera, I., Lago, C., Lechón, Y., & Sáez, R. (2010). Viabilidad Medioambiental del Co-procesamiento de Aceites Vegetales en Unidades de Hidrotratamiento para obtener Biocarburantes mediante ACV. *XIV International Congress on Project Engineering* (págs. 1027-1038). Madrid: 1027-1038.
- Green Car Congress, Energy, technologies, issues and policies for sustainable mobility. (2010). *Petrobras Launches Two Palm Oil Projects; Biodiesel in State of Pará, Renewable Diesel with Galp in Portugal* (pág. ).  
<http://www.greencarcongress.com/2010/05/petrobras-galp-20100506.html> : 19:17.
- Gutiérrez Pulido, H., & De la Vara Salazar, R. (2005). *Análisis y Diseño de Experimentos*. México: McGraw-Hill Interamericana.
- Hagen, J. (2006). *Industrial Catalysis*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- Hass, H. (2003). Well-to-Wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context. *EUCAR/JRC/CONCAWE*.
- 'H-Bio', un nuevo biocombustible. (23 de Junio de 2006). *BioDieselSpain*, pág.  
<http://www.biodieselspain.com> 14:37.

- Heinemann, H., Davis, B., & Mills, G. (1953). Comment on Heterogeneous catalysis since Berzelius: some personal reflections. *Catalysis Letters*, 251-252.
- Hinkanen, S. (2008). *Fuels of the Future 2008: Case HVO Renewable Dsl*. Berlín, Alemania .
- Holmgren, J., Gosling, C., Marianageli, R., & Marker, T. (2007). A new development in renewable fuels: Green Diesel . *Universal Oil Products*, 1-11.
- Honkela, M., Viljava, T., Gutierrez , A., & Krause, O. (2010). Hydrotreating for Bio-Oil Upgrading. En M. Crocker, *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals* (pág. 532).
- Hontanilla, C., Acero, F., García-Minnguillán de Gregorio, R., & Criado-Gallego, M. (15 de Diciembre de 2009). Repsol lidera el proyecto para la fabricación de diesel renovable a partir de aceites vegetales. *Oretania*.
- Huber, G., O'Connor, P., & Corma, A. (2007). Processing biomass in conventional oil refineries: production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vaccum oil mixtures. *Applied Catalysis*, 120-129.
- Jin Yoon, J. (2012). *What´s the difference between Biodiesel and Renewable (Green) Diesel*.
- Kagan, J. (2010). The petro-chemical company uses its core competency to expand into biofuels. *UOP: An Unlikely Cleantech Leader* , <http://www.greentechmedia.com/articles/read/uop-an-unlikely-cleantech-leader>.
- Kalnes, T., Marker , T., & Shonnard, D. (2007). Green Diesel: A Second Generation Biofuel. *International of Chemical Reactor Engineering*, 1-9.
- Kalnes, T., Marker, T., & Shonnard, T. (2007). Green diesel: A second generation biofuel . *International Journal of Chemical Reactor Engineering*.
- Kalnes, T., Marker, T., Shonnard, D., & Koers, K. (2008). Green diesel production by hydrorefining renewable feedstocks. Life cycle analysis of green diesel produced from renewable feedstocks indicates relatively high energy efficiency and low greenhouse gas emissions. *Biofuels issue 4*, <http://www.biofuels-tech.com>.
- Kalnes, T., Mccall, M., & Shonnard, D. (2010). Renewable Diesel and Jet-Fuel Production from Fats and Oils. En M. Crocker, *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals* (pág. 532).
- Kangvansichol, K. (s.f.). Process Review and Economics Feasibility Study. [http://www3.pttplc.com/Files/RTI/61\\_105838\\_E.pdf](http://www3.pttplc.com/Files/RTI/61_105838_E.pdf).
- Knothe, G. (2010). Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and combustion Science* , 364-373.
- Kubička , D., & Kaluža , L. (2010). Deoxygenation of vegetable oils over sulfide Ni, MO and NiMo catalyst. *Applied Catalyst A: General* , 199-208.
- Kubicka, D., Simacek, P., & Zilkova, N. (2009). Transformation of vegetable oils into hydrocarbons over mesoporous-alumina-supported CoMo catalysts. *Topics in Catalysis* 52, 229-240.
- Kumar, R., Rana, B., Tiwari, R., Verma, D., Anand, M., Kumar, R., . . . Sinha, A. (2012). Development of Bio-Jet Fuels as Drop-Inn Alternative Aviation Fuel. *Indian Institute of Petroleum*.
- Lane, J. (2013). *Green Diesel at Scale*. [http://www.altenergystocks.com/archives/2013/07/green\\_diesel\\_at\\_scale\\_1.html](http://www.altenergystocks.com/archives/2013/07/green_diesel_at_scale_1.html) 05 Octubre 2013 14:59.

- Lavrenov, A., Bogdanets, E., Chumachenko, Y., & Likholobov, V. (2011). Catalytic Processes for the Production of Hydrocarbon Biofuels from Oil and Fatty Raw Materials: Contemporary Approaches. *Catalysis Industry*, 250-259.
- Lestari, S., Mki-Arvela, P., Bernas, H., Simakova, O., Sjolholm, R., Beltramni, J., . . . Murzin, D. (2009). Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid and Palmitic Acid and Palmitic Acid in Semibatch Mode. *Catala Lett.*, 48-51.
- Liu, C., Liu, J., Zhou, G., Tian, W., & Rong, L. (2013). A cleaner process for hydrocracking of jatropha oil into green diesel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 221-227.
- Liu, J., Fan, K., Tian, W., Liu, C., & Rong, L. (2012). Hydroprocessing of Jatropha oil over NiMoCe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 17731-17737.
- Liu, Y., Sotelo-Boyás, R., Murata, K., Minowa, T., & Sakanishi, K. (2011). Hydrotreatment of Vegetable Oils to Produce Bio-Hydrogenated Diesel and Liquefied Petroleum Gas Fuel over Catalysts Containing Sulfided Ni-Mo and Solid Acids. *Energy&Fuels*, 4675-4685.
- Marianangeli, R., Marker, T., Petri, J., Kalnes, T., McCall, M., Mackowiak, D., . . . Shonnard, D. (2005). Opportunities for biorenewables in oil refineries. *Final Technical Report DE-FG36-05GO15085 from UOP LLC to US. Department of Energy, Des Plaines, Illinois, EEUU.*
- Martínez, J. (2008). *Aprovechamiento Integral de Jatropha Curcas L. en México*. Instituto Politécnico Nacional.
- Martínez-Romero, D., Trejo-Zárraga, F., & Sotelo-Boyás, R. (2010). Obtención de diesel verde mediante hidrotreatmento de aceite no comestible. *V Simposio de Tecnología Avanzada*, (pág. 28). México, D. F. .
- Morgan, T., Santillan-Jimenez, E., Harman-Ware, A., Ji, Y., Grubb, D., & Crocker, M. (2012). Catalytic Deoxygenation of Triglycerides to Hydrocarbons over Supported Nickel Catalyst. *Chem. Eng. J.* .
- 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. *Energy&Fuels*, 2404-2409.
- OIL, N. (2012). Productos and Services 2012., (págs. <http://2012.nesteoil.com/business/oil-products-and-renewables/renewable-fuels> 13:445 01/10/2013).
- Poduval, D. (2011). *On the role of acidity in amorphous silica-alumina based catalysts*. Chennai, India.
- Prins, R., De Beer, H., & Somorjai, G. (1989). Structure and Function of the Catalyst and the Promoter in Co-Mo Hydrodesulfurization Catalyst.
- Richardson, J. (1982). *Principles of Catalyst Development*. New York.
- Sanz, C. (15 de 12 de 2009). La Refinería de Repsol en Puertollano, la primera de toda Europa en producir biodiesel de origen renovable. *La Comarca de Puertollano*.
- Scherzer, J., & Gruia, A. (1996). *Hydrocracking Science and Technology*.
- Scherzer, J., & Gruia, A. (1996). *Hydrocracking Science and Technology*. New York: Chemical Industries.
- Snare, M., Kubicková, I., Maki-Arvela, P., Eranen, K., & Murzin, D. (2006). Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel. *Ind. Eng. Chem.*, 5708-5715.

- Snare, M., Kubičková, I., Mäki-Arvela, P., Eränen, K., & Murzin, D. Y. (2008). Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons. *Fuel*, 933-945.
- Sotelo-Boyás, R., Liu, Y., & Minowa, T. (2008). *Comparación de Métodos de Producción de Biodiésel de Primera y Segunda Generación a partir de Aceite de Jatropha Curcas L.* . Hermosillo, Sonora, México: Biomass Technology Research Center.
- Sotelo-Boyás, R., Trejo-Zárraga, F., & Hernández-Loyo, F. d. (2012). Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. En I. Karamé, *Hydrogenation*.
- Szostak, D. (2011). *PetroAlgae Partners with CRI Catalyst to Optimize Conversion of Biomass to Renewable Fuel*. Melbourne Australia:  
<http://www.bloomberg.com/apps/news?pid=newsarchive&sid=a6Hk1LgbQkjM22:53>.
- Szostak, R. (2006). *Catalytic Hydrotreating in Petroleum Refining*.
- Tavizón-Pozos, J. (2011). *Evaluación Catalítica y Caracterización de sistemas de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> para hidrodesulfuración Profunda* . México, D. F. .
- Teixeira da Silva , V., & Sousa, L. (2013). Catalytic Upgrading of Fats and Vegetable Oils for the Production of Fuels. En K. Triantafyllidis, A. Lappas, & M. Stocker , *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-Fuels and Bio-Chemicals* (pág. 594). Elsevier.
- Topsoe, K., Clausen, B., & Massot, F. (1996). *Hydrotreating Catalysis* . Springer.
- Torres, C. (2012). *Ficha Técnica de la Jatropha Curcas*.  
[http://www.elsitioagricola.com/articulos/cultivosEnergeticos/JatrophaCurcas\\_FichaTecnica.pdf](http://www.elsitioagricola.com/articulos/cultivosEnergeticos/JatrophaCurcas_FichaTecnica.pdf).
- Trueba, M., & Trasatti, S. (2005).  $\gamma$ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. *Eur. J. of Inorg. Chem.*, 3393-3403.
- Veriansyah, B., Han, J., Kim, S., Hong, S., Kim , Y., Lim, J., . . . Kim, J. (2011). Production of Renewable Diesel by Hydroprocessing of Soybean Oil: Effect of Catalyst. *Fuel*, 578-585.
- Wu, Y., & Wu, A. (1996). *Diseño Robusto Utilizando los Métodos Taguchi*. Madrid, España.

# APÉNDICE A

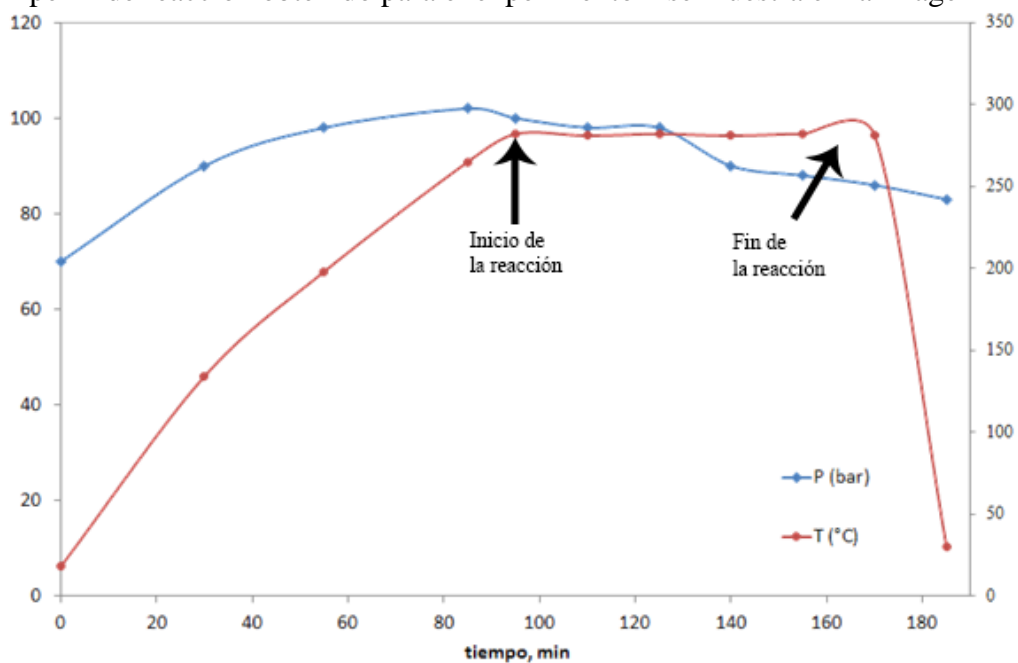
## Reacciones de Hirotratamiento

El diseño de experimentos planteado al inicio de este trabajo de investigación se muestra en la Tabla A1.

**Tabla A1.** Diseño de experimentos 1 Taguchi L<sub>9</sub> tomando como factor a la temperatura de reacción.

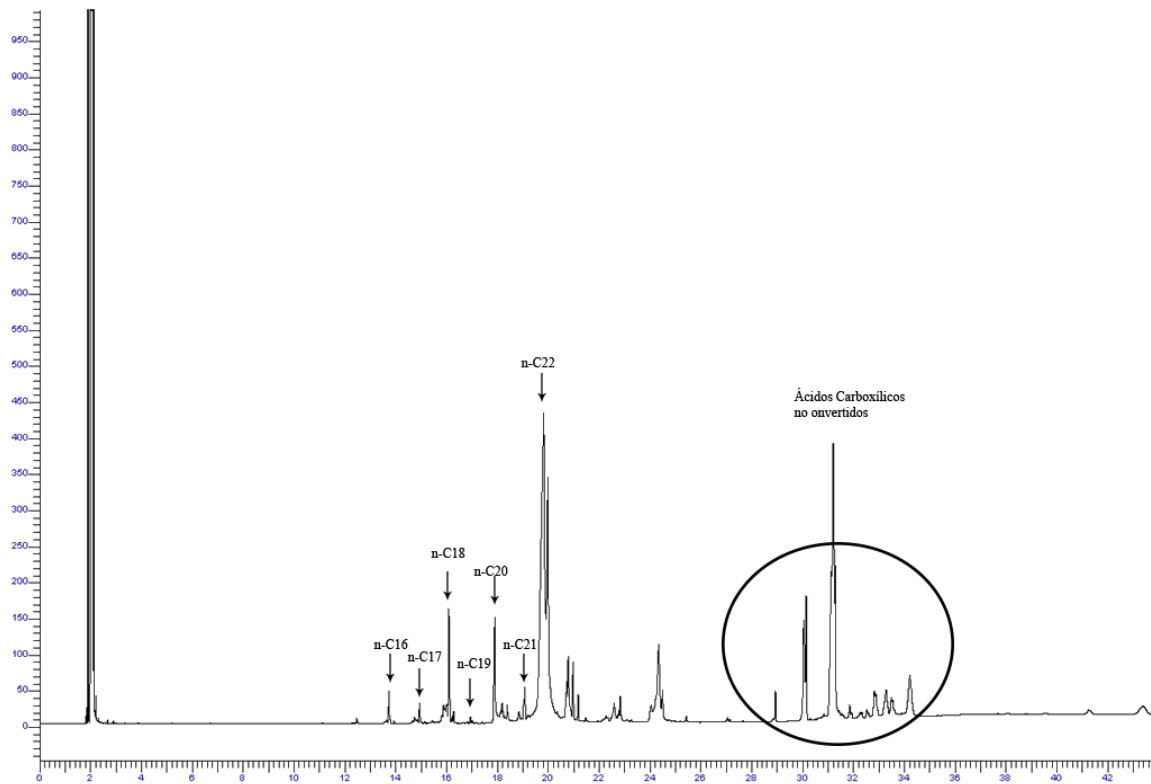
No. Experimentos	T (°C)	Presión (bar)	Catalizador/Aceite (en peso)	Catalizador
1	280	70	0.03	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	280	90	0.04	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	280	110	0.05	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
4	315	70	0.04	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
5	315	90	0.05	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	315	110	0.03	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7	350	70	0.05	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
8	350	90	0.03	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
9	350	110	0.04	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

El perfil de reacción obtenido para el experimento 1 se muestra en la imagen A1.

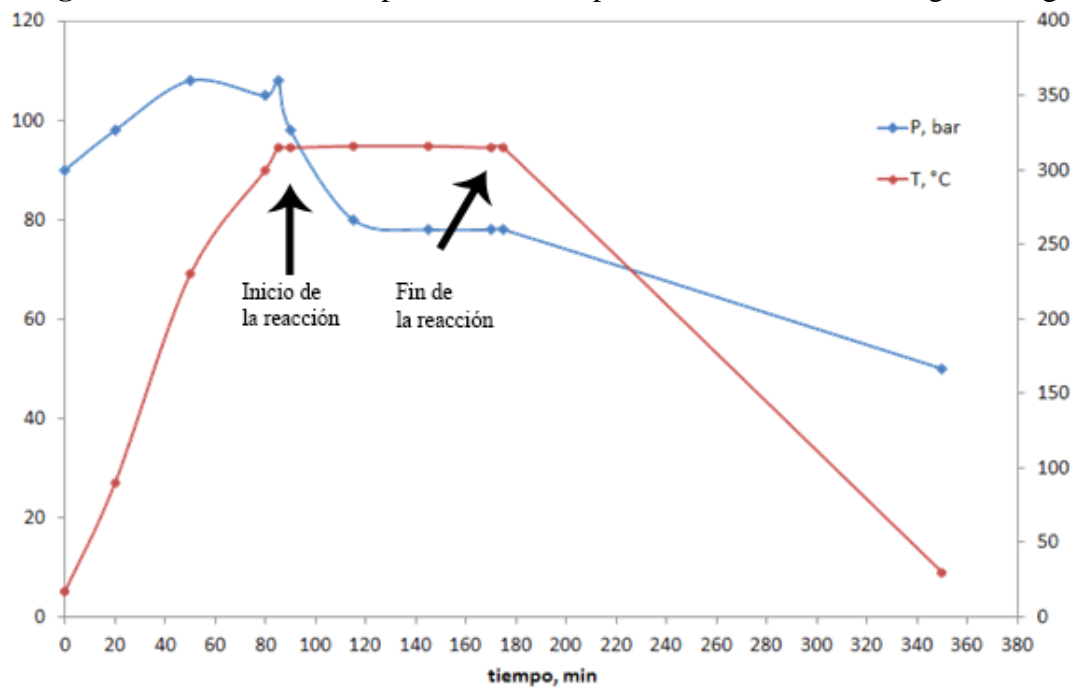


**Figura A1.** Perfil de presión y temperatura para el experimento 1.

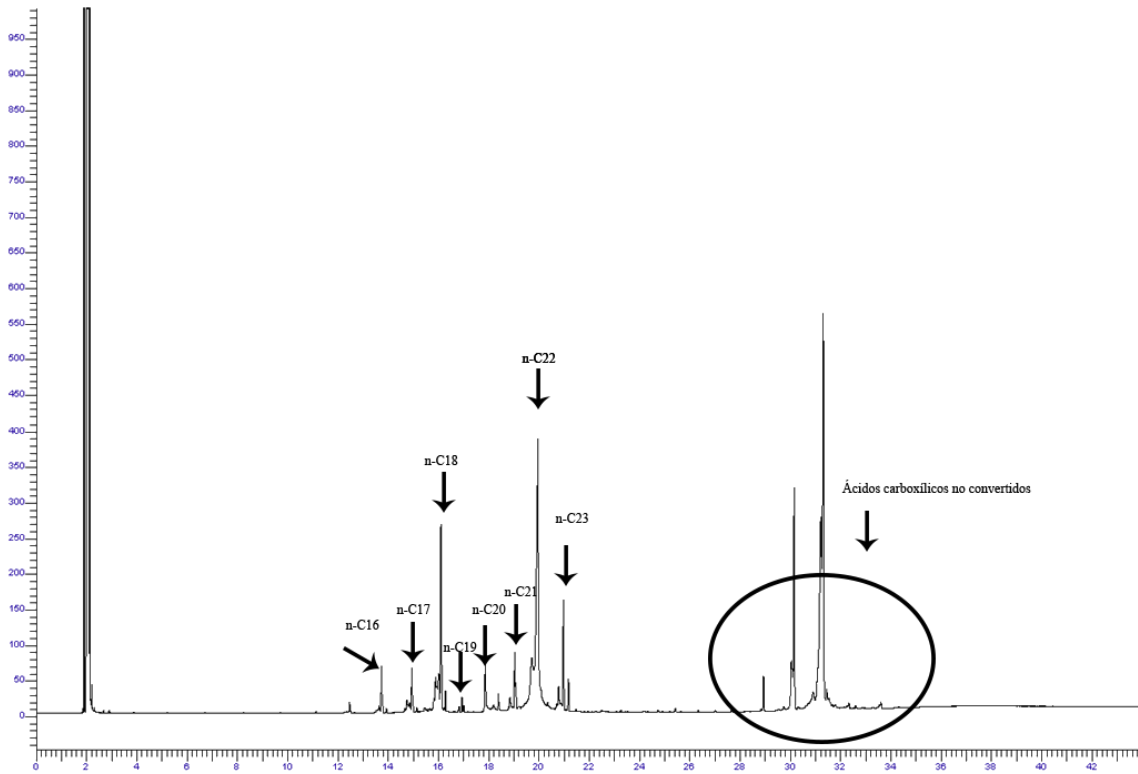
El cromatograma del producto líquido de reacción se muestra en la Figura A2.



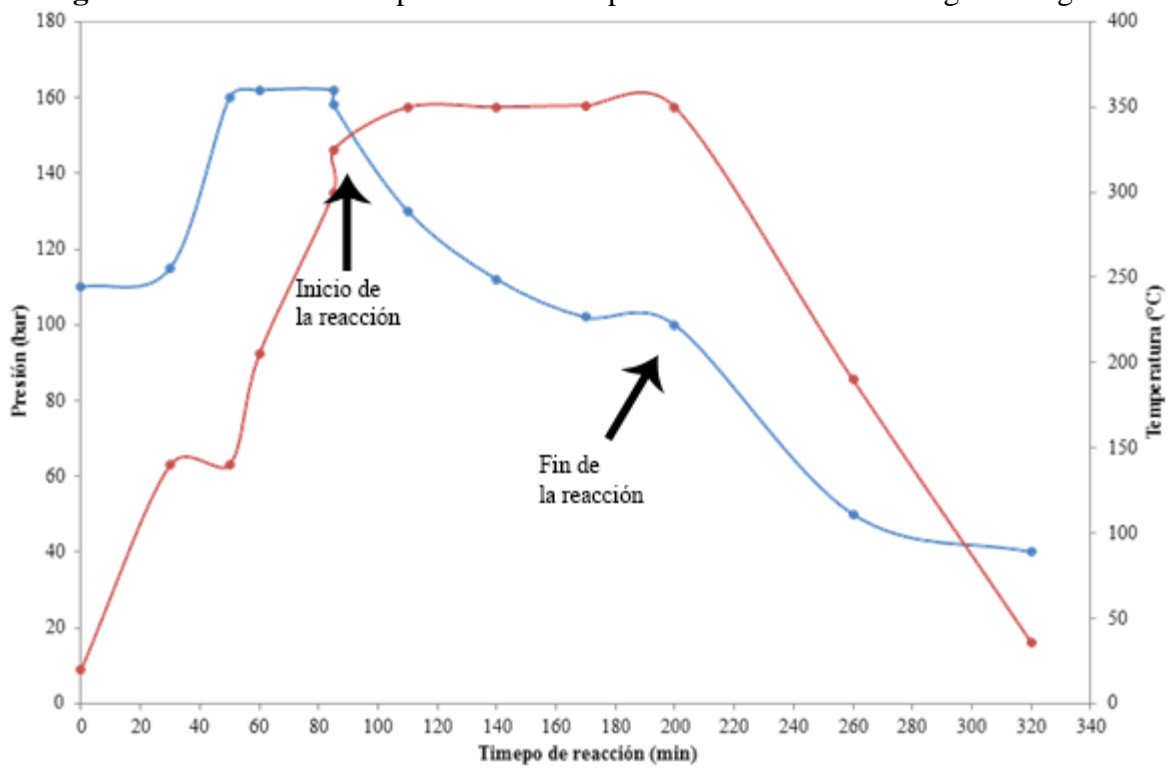
**Figura A2.** Análisis de los productos del experimento 1 en el cromatógrafo de gases.



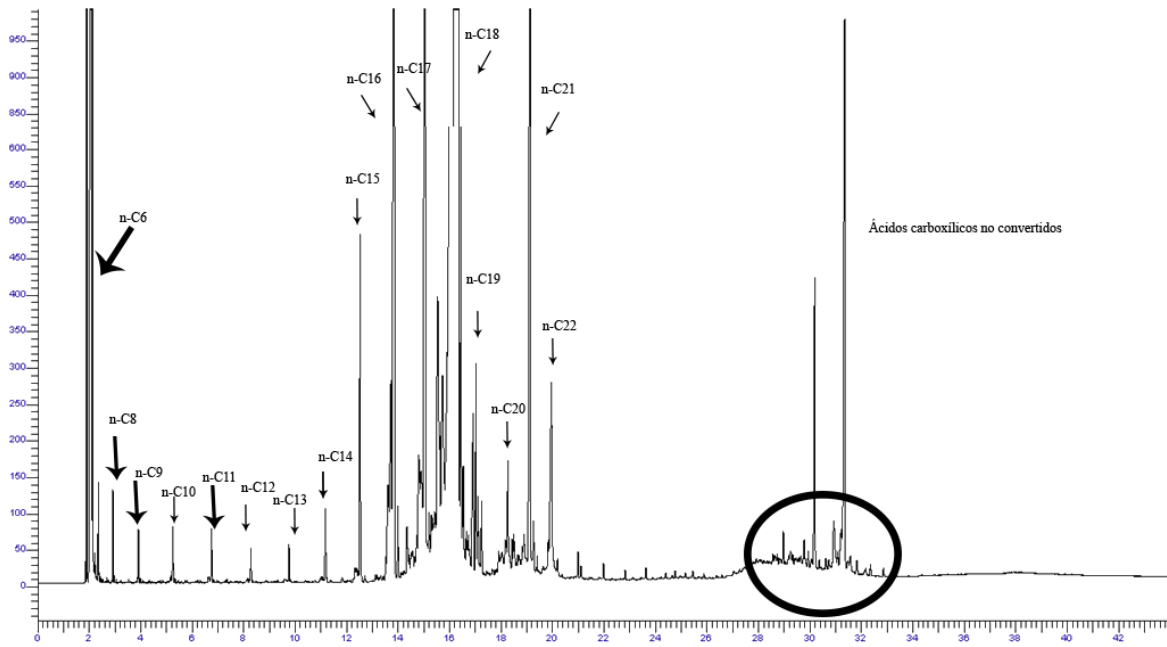
**Figura A3.** Perfil de presión y temperatura para el experimento 5 del DOE 1.



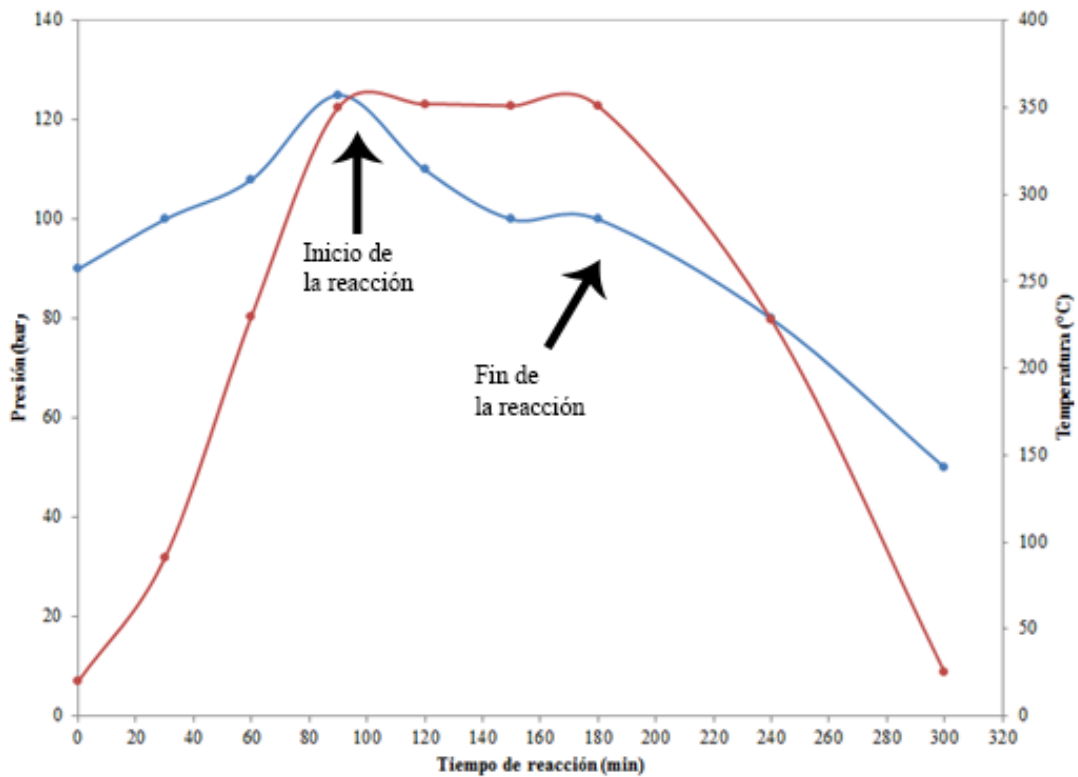
**Figura A4.** Análisis de los productos del experimento 5 en el cromatógrafo de gases.



**Figura A5.** Perfil de presión y temperatura para el experimento

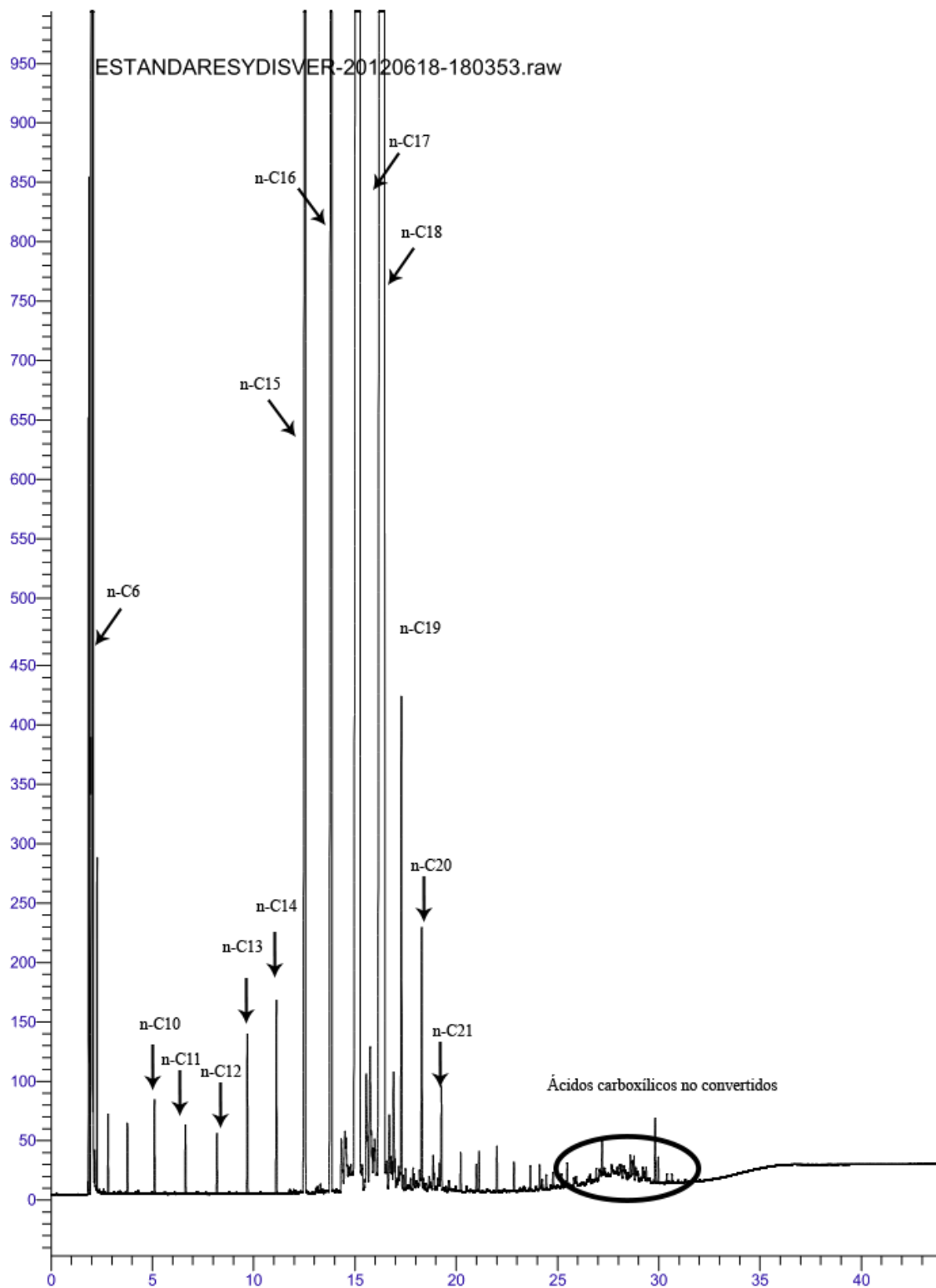


**Figura A6.** Análisis de los productos del experimento 5 en el cromatógrafo de gases. Los resultados obtenidos del experimento realizado a 9 MPa de presión inicial de hidrógeno, 350 °C de temperatura de reacción y el catalizador comercial NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura A7.** Perfil de presión de hidrógeno y temperatura obtenida para la reacción de prueba.



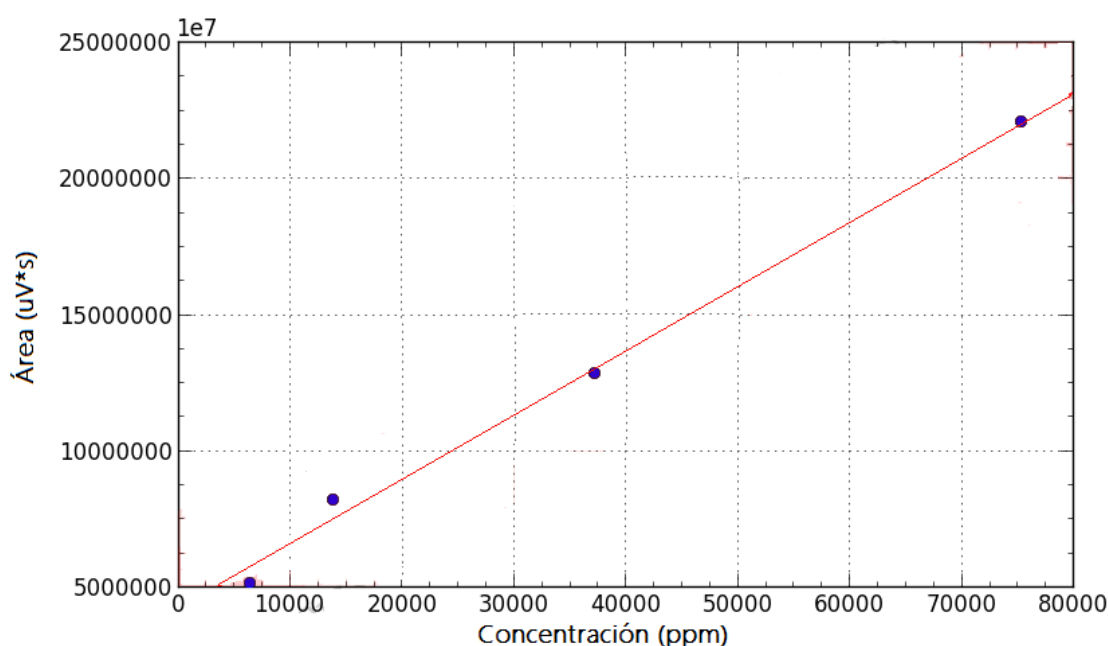


**Figura A8.** Perfil de presión de hidrógeno y temperatura obtenida para la reacción de prueba.

## APÉNDICE B

### Determinación de los rendimientos para cada componente

Se hizo el análisis mediante cromatografía de gases para los productos líquidos obtenidos de los experimentos planteados por Taguchi L<sub>9</sub>. Para la cuantificación de los rendimientos se trazaron 18 curvas de calibración que comprenden las parafinas que van desde  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  hasta el  $n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$ . En la Figura B1 se muestra como ejemplo la curva de calibración trazada para el  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ .



**Figura B1.** Curva de calibración obtenida para el  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ .

Las ecuaciones obtenidas para cada uno de los componentes son mostradas en la Tabla B1.

**Tabla B1.** Ecuaciones para las curvas de calibración obtenidas para cada componente.

Componente	Ecuación	Componente	Ecuación
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	$y = 86.015x$	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$y = 86.015x$
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	$y = 86.015x$	$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	$y = 96.470x$
$n\text{-C}_9\text{H}_{20}$	$y = 158.980x$	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$	$y = 240.494x$
$n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$	$y = 144.247x$	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$	$y = 179.322x$
$n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$	$y = 187.347x$	$n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$	$y = 272.997x$

n-C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	$y = 232.722x$	n-C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	$y = 237.3401x$
n-C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	$y = 287.089x$	n-C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	$y = 337.132x$
n-C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	$y = 293.335x$	n-C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	$y = 239.932x$
n-C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	$y = 243.579x$	n-C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	$y = 240.810x$

---

La fracción en masa fue determinada mediante la ecuación B.1

$$X_i = \frac{C_i}{C_T} \quad \text{B.1}$$

Donde  $C_i$  es la concentración para cada componente y  $C_T$  es la sumatoria de las concentraciones de todos los componentes presentes.

Así mismo, se determinó la composición en % peso para cada componente con la ecuación B2.

$$R_i = \frac{C_i}{C_T} \times X_i \quad \text{B2}$$

Donde  $X_i$  es la conversión de reactivos a hidrocarburos totales que comprenden desde el n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> hasta el n-C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>.

La conversión total para cada una de las reacciones fue determinada mediante la ecuación B3

$$X_i = A_T - A_{NC} \quad \text{B3}$$

Donde  $A_T$  es la suma de todas las áreas obtenidas en el cromatograma, que en este caso debe sumar 100, y  $A_{NC}$  es la suma de las áreas de los componentes no convertidos.