



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIONES Y ESTUDIOS SOBRE MEDIO AMBIENTE Y DESARROLLO**

**“PRODUCCIÓN DE DIESEL HÍBRIDO MEDIANTE EL CO-HIDROPROCESAMIENTO DE GASÓLEO LIGERO PRIMARIO Y ACEITE RESIDUAL”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN ESTUDIOS AMBIENTALES Y DE LA SUSTENTABILIDAD**

PRESENTA:

**HUGO OSVALDO PACHECO JIMÉNEZ**

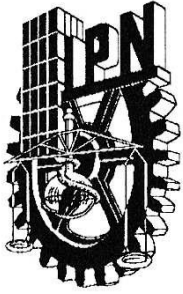
DIRECTORES DE TESIS:

**DR. VÍCTOR FLORENCIO SANTES HERNÁNDEZ**

**DR. ROGELIO SOTELO BOYÁS**

CIUDAD DE MÉXICO, 24 DE SEPTIEMBRE DE 2020





# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTOR DE TESIS

Ciudad de México, a 25 de septiembre del 2019

El Colegio de Profesores de Posgrado de CIEMAD en su Sesión  
(Unidad Académica)

Ordinaria No. VII-18 celebrada el día 4 del mes de julio de 2018, conoció la solicitud presentada por el alumno:

Apellido Paterno:	PACHECO	Apellido Materno:	JIMÉNEZ	Nombre (s):	HUGO OSVALDO
-------------------	---------	-------------------	---------	-------------	--------------

Número de registro: A 1 8 0 2 4 8

del Programa Académico de Posgrado: Maestría en Ciencias en Estudios Ambientales y de la Sustentabilidad

Referente al registro de su tema de tesis; acordando lo siguiente:

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

Producción de diésel híbrido mediante el cohidroprocesamiento de gasóleo ligero primario y aceite residual

Objetivo general del trabajo de tesis:

Disminución de emisiones contaminantes; Metodología cohidroprocesamiento y tratamiento y uso de aceites residuales

2.- Se designa como Directores de Tesis a los profesores:

Director: Dr. Víctor Florencio Santes Hernández 2° Director: Dr. Rogelio Sotelo Boyás  
No aplica:

3.- El Trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:

El Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente, hasta la aprobación de la versión completa de la tesis por parte de la Comisión Revisora correspondiente.

Director de Tesis

2° Director de Tesis

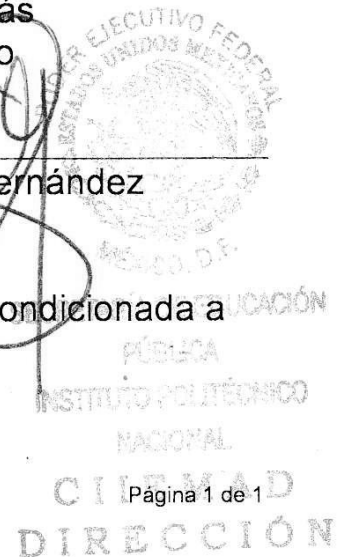
Dr. Víctor Florencio Santes Hernández  
Aspirante

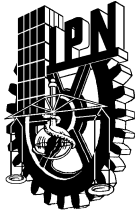
Dr. Rogelio Sotelo Boyás  
Presidente del Colegio

Hugo Osvaldo Pacheco Jiménez

Dr. Víctor Florencio Santes Hernández

**Nota:** La designación del Dr. Rogelio Sotelo Boyás fue aprobada en la sesión VII-18 pero quedó condicionada a la emisión del nombramiento de Profesor Invitado el cual se emitió recientemente.





# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 20:00 horas del día 30 del mes de julio del 2020 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de: CIEMAD para examinar la tesis titulada:

Producción de diesel híbrido mediante el cohidroprocesamiento de gasóleo ligero primario y aceite residual del (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	Pacheco	Apellido Materno:	Jiménez	Nombre (s):	Hugo Osvaldo
-------------------	---------	-------------------	---------	-------------	--------------

Número de registro: A180248

Aspirante del Programa Académico de Posgrado: Maestría en Ciencias en Estudios Ambientales y de la Sustentabilidad

Una vez que se realizó un análisis de similitud de texto, utilizando el software antiplagio, se encontró que el trabajo de tesis tiene 17 % de similitud. **Se adjunta reporte de software utilizado.**

Después que esta Comisión revisó exhaustivamente el contenido, estructura, intención y ubicación de los textos de la tesis identificados como coincidentes con otros documentos, concluyó que en el presente trabajo **SI**  **NO**  **SE CONSTITUYE UN POSIBLE PLAGIO.**


**JUSTIFICACIÓN DE LA CONCLUSIÓN:** *(Por ejemplo, el % de similitud se localiza en metodologías adecuadamente referidas a fuente original)*  
El porcentaje de similitud encontrado en la tesis está debidamente citado con crédito a la fuente original

**\*\*Es responsabilidad del alumno como autor de la tesis la verificación antiplagio, y del Director o Directores de tesis el análisis del % de similitud para establecer el riesgo o la existencia de un posible plagio.**


Finalmente y posterior a la lectura, revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR**  **SUSPENDER**  **NO APROBAR**  la tesis por **UNANIMIDAD**  o **MAYORÍA**  en virtud de los motivos siguientes:

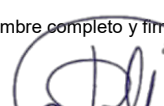
  
Dr. Víctor Florencio Santes Hernández  
Director de Tesis  
Nombre completo y firma

**COMISIÓN REVISORA DE TESIS**  
  
Dr. Luis Raúl Tovar Gálvez  
Nombre completo y firma

  
Dr. Jonathan Muthuswamy Ponniah  
Nombre completo y firma

  
Dr. Rogelio Sotelo Boyás  
2º Director de Tesis (en su caso)  
Nombre completo y firma

  
M en C María De La Luz Valderrábano Almegua  
Nombre completo y firma

  
Dr. Víctor Florencio Santes Hernández  
Nombre completo y firma  
**PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES CIEMAD DIRECCIÓN**



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

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México el día \_ del mes Septiembre del año 2020, el que suscribe Hugo Osvaldo Pacheco Jiménez alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Estudios Ambientales y de la Sustentabilidad con número de registro A180248, adscrito al Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Víctor Florencio Santes Hernández y del Dr. Rogelio Sotelo Boyás, y cede los derechos del trabajo intitulado Producción de diesel híbrido mediante el cohidroprocesamiento de gasóleo ligero primario y aceite residual, 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 autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo hpachecojz7@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente de este.

-77-

Hugo Osvaldo Pacheco Jiménez

Nombre y firma

“If you do not believe in yourself, no one will do it for you”  
Kobe Bryant

## **CRÉDITOS**

El trabajo de investigación que sustenta esta tesis de maestría fue realizado en el área de Síntesis y Evaluación de Materiales del Laboratorio de Análisis y Monitoreo Ambiental del Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo del IPN, con la dirección del Dr. Víctor Florencio Santes Hernández y Dr. Rogelio Sotelo Boyás (ESIQIE), con el apoyo de beca Conacyt, beca tesis de la Secretaría de Investigación y Posgrado, beca BEIFI con recursos de los proyectos SIP20181076, SIP20196617 y SIP20201629

# AGRADECIMIENTOS

Al Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo, su personal docente, compañeros estudiantes y de personal de apoyo por abrirme las puertas en esta etapa como alumno de posgrado y apoyarme durante mi estancia dentro de sus instalaciones.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas por permitir continuar mi formación académica a través de las unidades de conocimiento que tomé como alumno de flexibilidad académica, y por el uso de sus laboratorios durante este trabajo de investigación, especialmente al Dr. Felipe.

Al Dr. Víctor por confiar en mí y dejarme ser parte de su equipo de trabajo, y la paciencia durante el tiempo que trabajamos juntos.

Al Dr. Rogelio por ser uno de los más grandes impulsores en esta etapa y compartir conmigo gran parte de sus conocimientos.

A los miembros del comité tutorial, Dr. Tovar, Dr Jonathan y Mtra. Valderrábano, por su apoyo y consejos en la elaboración de este trabajo. Mención especial para el Dr. Carlos Santolalla que estuvo pendiente durante este mismo tiempo y gustosamente aceptó formar parte del jurado.

A mis compañeros del equipo de trabajo durante el desarrollo de la etapa experimental Caro, Itzli, Brenda, Jonathan, Shurynm, Daniel, Alex y Lalo, porque sin ustedes este trabajo no hubiera sido posible.

A mis padres Marina y Eduardo por apoyarme en todos mis proyectos.

A mi hermana menor Janeth porque ha sido siempre mi compañera y estar al pendiente de mí.

A Dios porque es quien me ha permitido llegar hasta este punto, y sé que nunca me dejará sólo.

## DEDICATORIAS

A mi mamá Marina, por ser la primera persona que ha confiado y darme su apoyo en todos mis proyectos. Gracias a mi papá, que de igual forma me ha dado todo su apoyo. Mi hermana, la pequeña Naneth, quien es mi compañera de vida. Mi abuelita Margarita por darme siempre su cariño. Mis tíos Aimer, Auner y Adolfo y su familia en Tennessee quienes estuvieron pendientes de mí. Mi abuelo Adolfo que me ha dado muchos consejos de vida. Quiero además hacer mención de mis dos fieles amigos: Polito y Broly, que más que mis mascotas son dos seguidores de lo que hago.

Mis mejores amigos, los *Ma Frens*, como nos hacemos llamar, son parte importante de lo que soy, y que a pesar de que cada uno hemos seguido distintos caminos, la distancia no nos separa: Nadia, Claudio, Richie y Paco, ustedes son y serán muy importantes en todos los planes a futuro, sin duda con ustedes siempre puedo confiar.

Gracias a los grandes amigos que formé durante mi etapa como alumno de CIEMAD. Mis primeros amigos y compañeros de generación: Jenny, Claudio, Irving y Moasir, por acompañarnos en esta etapa y sé que por delante tenemos grandes cosas por hacer. Además una lista grande de aquellos que también comparten el gusto por ir comer y compartir experiencias juntos: Bárbara, Jimena, Mineli, Marisol, Marianita, las Anitas, Ximena, Lau, Lisa, Gustavo, Isaac y Emma. También para mis hermanas (académicas) Diannyss, Alma y Sakthi, que con ustedes he logrado un vínculo muy grande. No puedo dejar fuera al personal que trabaja allí, Evanibaldo, Sandy y don Julio en el laboratorio siempre me ayudaron a hacer las cosas bien. Al personal que también me apoyó en trámites, impresiones, consejos y más cosas: Gabo, Pepe, Copelia, Berthita, Jaime, Obed, Torito, Paty, las Maritas, Willy, Berna, Brenda, Aurelio, al Ing. Romo y al contador Raunel. Mi equipo de fútbol también ha sido importante, Los Espectritos, liderados por el Dr. Pedrof hacían que las tardes fueran muy divertidas. Todos ustedes hicieron que mi estadia fuera mejor y siempre me brindaron su apoyo incondicional.

No puedo dejar de lado a mi grupo de trabajo, Brenda y Lalo se encargaron de enseñarme todo lo del funcionamiento del reactor, y por su puesto gran parte del crédito es suyo. Caro, Itzli, Jonathan, Shurynm, Daniel y Alex, quienes siempre se mostraron dispuestos a colaborar y con ganas de aprender constante. Dr. Carlos, por estar al pendiente siempre de que las cosas se hicieran de manera correcta. En este rubro no puedo dejar de lado a mis compañeros y grandes amigos de ESIQIE. El grupo al cual llamamos "Los hijos de Boyás" ha sido parte importante, Valeria, Jorge, Pablito, Javier y Paquito, ustedes son grandes amigos y aprendo constantemente de ustedes. Los líderes y responsables de que esto fuera posible



el Dr. Víctor que desde el primer contacto se mostró accesible y me abrió las puertas para ser su alumno, y que a pesar de sus responsabilidades, estaba pendiente de que todo estuviera en orden, y al Dr. Rogelio, a quien conozco desde hace ya varios años, de los primeros profesores que tuve en mi etapa formativa en el nivel superior, nunca dejó de aprenderle.

Una de las razones por las cuales amo ser Politécnico es el deporte, y principalmente la disciplina que practico, el atletismo. Los responsables de esto han sido el gran Martín Pitayo, uno de los mejores atletas mexicanos de todos los tiempos, Pit como le decimos de cariño, y la coach Geny, que ha forjado grandes atletas estudiantes en esta casa de estudios. Mi equipo, conocido como el Pit Team, con los que comparto el gusto por este bello deporte y que juntos somos fuertes, es a quien quiero dedicar estas líneas: Omar, Oliver, Óscar, Jair, Termi, el Toro, los Saules, el Xolo y Richie en corto, son excelentes atletas y amigos muy importantes, y a ustedes espero verlos triunfar como lo hemos hecho en las pistas y rutas. Grandes amigos he formado gracias al atletismo y con quienes a veces coincidimos: Choi, Edder, Phili, Dany Panther, Diego el Warrior, Clemente, Marlene, Dany Sánchez, Uriel, Dani Sánchez, Úrsula, Parkour, el Divo, Jair tiburón, Genaro, Ruth, Muñe, Jethse, Memo, Mau, Dominique, don Chong, Josué, y los profes Domingo, Horacio, Jessica y Enrique.

También dedico este trabajo a con quienes inicio todo, mi Secundaria la Escuela Secundaria Federal Lic. Adolfo López Mateos y a mi amada Escuela Preparatoria No.2.

Quiero dedicar este trabajo a aquellos que durante este tiempo se han ido y fueron muy importantes para mí, grandes amigos como el profe Emilio y el Coach Pedrito Gómez, que en el deporte me ayudaron a crecer, y parte de su misión fue que eso lo aplicará en mi vida cotidiana. A mis tíos Jaime, Luvia y Bartola, y mi primo Ervin, que a pesar de ya no estar aquí, durante el tiempo que convivimos me dejaron grandes recuerdos. A todos ustedes los llevó en mi corazón.

## Contenido

Lista de tablas, figuras y ecuaciones.....	iv
Resumen.....	vii
Antecedentes .....	ix
Introducción .....	ix
Justificación .....	xii
Hipótesis .....	xiii
Objetivos.....	xiii
Objetivo General .....	xiii
Objetivos Particulares .....	xiii
1. Generalidades .....	xiv
1.1.    Petróleo y procesos de refinación.....	xiv
1.1.1.    Refinación del petróleo .....	xiv
1.1.2.    Hidrotratamiento catalítico .....	19
1.1.2.1.    Hidrodeshidrosulfuración .....	22
1.2.    Biorefinería.....	24
1.2.1.    Química e ingeniería verde .....	24
1.2.2.    Biorefinería.....	27
1.2.3.    Biocombustibles a partir de hidrotratamientos.....	32
1.2.4.    Cohidroprocesamiento.....	35
1.2.5.    Tipos de diesel.....	38
2. Metodología .....	42
2.1.    Materia prima .....	42
2.2.    Filtración del aceite residual.....	43
2.3.    Caracterización de la materia prima .....	44
2.3.1.    Curva de destilación .....	44
2.3.2.    Contenido de azufre.....	45
2.3.3.    Espectrometría de infrarrojo.....	46
2.3.4.    Índice de acidez.....	47

2.3.5.	Índice de saponificación.....	49
2.3.6.	Índice de yodo.....	52
2.3.7.	Densidad y viscosidad .....	54
2.3.8.	Poder calorífico.....	59
2.4.	Preparación de las mezclas .....	60
2.5.	Reacción y evaluación catalítica.....	61
2.5.1.	Variables de operación .....	63
2.5.2.	Sulfuración.....	67
2.5.3.	Evaluación catalítica.....	68
3.	Resultados y discusión .....	70
3.1.	Caracterización del GOLP .....	70
3.1.1.	Poder calorífico .....	70
3.1.2.	Curva de destilación del GOLP.....	71
3.1.3.	Gravedad específica API .....	73
3.2.	Caracterización del ACR.....	74
3.2.1.	Análisis FTIR del ACR .....	74
3.2.2.	Índice de acidez.....	75
3.2.3.	Índice de saponificación.....	76
3.2.4.	Peso molecular promedio .....	76
3.2.5.	Índice de Yodo .....	77
3.2.6.	Densidad y viscosidad .....	78
3.3.	Caracterización del diesel híbrido.....	80
3.3.1.	Densidad y viscosidad .....	80
3.3.2.	Contenido de azufre.....	81
3.3.3.	Cinética.....	84
3.3.3.1.	Conversión.....	84
3.3.3.2.	Constante de velocidad .....	85
3.3.3.3.	Energía de activación .....	86
3.4.	Optimización .....	91
3.4.1.	Modelos .....	93

3.4.2. Superficie de respuesta .....	98
4. Conclusiones .....	105
Nomenclatura .....	107
Glosario .....	109
Referencias Bibliográficas .....	113

## Lista de tablas, figuras y ecuaciones

<b>Tabla 1.1.</b> Composición elemental del petróleo (Ramírez-Corredores, 2017) .....	14
<b>Tabla 1.2.</b> Condiciones de operación para hidrotratamientos (Gary, Handweck y Kaiser, 2007) .....	20
<b>Tabla 1.3.</b> Consumo de hidrógeno en hidrotratamientos (Castañeda, Muñoz y Ancheyta, 2011).....	21
<b>Tabla 1.4.</b> Principios de refinación convencional adoptados por las biorefinerías (Sadhukahn, Ng y Martínez, 2014) .....	29
<b>Tabla 1.5.</b> Tipos de diesel (Bezergianni y Dimitriadis, 2013a) .....	41
<b>Tabla 2.1.</b> Propiedades del gasóleo ligero primario .....	42
<b>Tabla 2.2.</b> Mezclas de Gasóleo Ligero Primario-Aceite comestible residual (GOLP/ACR).....	61
<b>Tabla 2.3.</b> Variables de operación para la evaluación catalítica .....	67
<b>Tabla 3.1.</b> Valores obtenidos de poder calorífico .....	70
<b>Tabla 3.2.</b> Valores para curva de destilación del GOLP .....	71
<b>Tabla 3.3.</b> Densidad relativa y gravedad API del GOLP .....	73
<b>Tabla 3.4.</b> Resultados del FTIR (ACR) .....	75
<b>Tabla 3.5.</b> Densidad y viscosidad .....	78
<b>Tabla 3.6.</b> Caracterización del ACR.....	79
<b>Tabla 3.7.</b> Densidad y viscosidad del diesel híbrido .....	80
<b>Tabla 3.8.</b> Contenido de azufre en las mezclas GOLP/ACR.....	81
<b>Tabla 3.9.</b> Contenido de azufre en el diesel híbrido.....	82
<b>Tabla 3.10.</b> Conversión de azufre .....	84
<b>Tabla 3.11.</b> Constantes de velocidad para $n=2.1$ .....	86
<b>Tabla 3.12.</b> Valores para la gráfica de Arrhenius (Arrhenius plot).....	88
<b>Tabla 3.13.</b> Energías de activación y constante de Arrhenius .....	90
<b>Tabla 3.14.</b> Diseño experimental .....	91
<b>Tabla 3.15.</b> Datos para el análisis experimental .....	92
<b>Tabla 3.16.</b> Valores residuales correspondientes al contenido de azufre .....	95
<b>Tabla 3.17.</b> Residuales correspondientes al porcentaje de remoción.....	97
<b>Tabla 3.18.</b> Soluciones óptimas encontradas .....	98
<b>Tabla 3.19.</b> Soluciones óptimas con base en los límites de la NOM-016 .....	101
<b>Figura 1.1.</b> Diagrama de una refinería convencional (Speight, 2011).....	16
<b>Figura 1.2.</b> Reacciones de hidrosulfuración.....	23
<b>Figura 1.3.</b> Proceso de hidrosulfuración (Speight, 2019).....	24
<b>Figura 1.4.</b> Concepto de biorefinería (De Jong y Jungmeier, 2015) .....	27
<b>Figura 1.5.</b> Desoxigenación de triglicéridos .....	34

<b>Figura 2.1.</b> Analizador de azufre XOS Sindie 7039 .....	45
<b>Figura 2.2.</b> Espectrómetro FTIR Perkin Elmer Frontier .....	47
<b>Figura 2.3.</b> Titulación de la mezcla ACR-éter/etanol .....	48
<b>Figura 2.4.</b> Reacción de saponificación .....	50
<b>Figura 2.5.</b> Prueba de índice de saponificación.....	51
<b>Figura 2.6.</b> Muestras evaluadas .....	53
<b>Figura 2.7.</b> Fluido en flujo cortante (Pérez-Trejo et al, 2010) .....	56
<b>Figura 2.8.</b> Viscosímetro Anton Paar Stabinger SVM3000 .....	59
<b>Figura 2.9.</b> Calorímetro Anton Paar 6200.....	60
<b>Figura 2.10.</b> Distribución del lecho catalítico .....	62
<b>Figura 3.1.</b> Curva de destilación del GOLP. ....	72
<b>Figura 3. 2.</b> Espectro obtenido del ACR .....	74
<b>Figura 3.3.</b> Disminución del contenido de azufre.....	83
<b>Figura 3. 4.</b> Gráfica de Arrhenius para n=2.1 .....	89
<b>Figura 3.5.</b> Contenido de azufre predicho vs experimental .....	94
<b>Figura 3.6.</b> Remoción de azufre (valores teóricos y valores predichos) .....	96
<b>Figura 3.7.</b> Superficie de respuesta para el contenido de azufre.....	99
<b>Figura 3.8.</b> Superficie de respuesta para el porcentaje de remoción.....	100
<b>Figura 3.9.</b> Superficie de respuesta para el contenido de azufre (solución ideal) .....	102
<b>Figura 3.10.</b> Superficie de respuesta para porcentaje de remoción (solución ideal) .....	103
<b>Ecuación 1.1.</b> Densidad API.....	15
<b>Ecuación 2.1.</b> Índice de acidez.....	49
<b>Ecuación 2.2.</b> Índice de saponificación .....	51
<b>Ecuación 2.3.</b> Índice de yodo .....	54
<b>Ecuación 2.4.</b> Densidad .....	54
<b>Ecuación 2.5.</b> Esfuerzo cortante .....	56
<b>Ecuación 2.6.</b> Esfuerzo cortante en función del gradiente de velocidad .....	57
<b>Ecuación 2.7.</b> Viscosidad cinemática .....	58
<b>Ecuación 2.8.</b> Espacio tiempo .....	63
<b>Ecuación 2.9.</b> Espacio velocidad.....	64
<b>Ecuación 2.10.</b> Espacio velocidad.....	64
<b>Ecuación 2.11.</b> Volumen del reactor .....	65
<b>Ecuación 2.12.</b> Relación Hidrógeno-Aceite .....	66
<b>Ecuación 3.1.</b> Densidad relativa a 15.56°C.....	73
<b>Ecuación 3.2.</b> Peso molecular promedio.....	76
<b>Ecuación 3.3.</b> Conversión (Ramírez et al, 2004).....	84

<b>Ecuación 3.4.</b> Constante (aparente) cinética de velocidad .....	85
<b>Ecuación 3.5.</b> Ecuación de Arrhenius .....	86
<b>Ecuación 3.6.</b> Ecuación de Arrhenius en forma logarítmica .....	87
<b>Ecuación 3.7.</b> Modelo para predecir el contenido de azufre (ppm) .....	93
<b>Ecuación 3.8.</b> Modelo para predecir la remoción de azufre (%).....	93

## Resumen

El presente trabajo de investigación describe la producción de diésel híbrido utilizando mezclas de aceite comestible residual y gasóleo ligero primario. La reacción de co-hidroprocesamiento se llevó a cabo en un sistema de microrreacción utilizando un catalizador de CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y como carga mezclas al 5, 10 y 20 %V de aceite comestible residual respecto del gasóleo ligero primario. La evaluación catalítica se llevó a cabo a tres temperaturas (340, 360 y 380 °C), presión constante de 56 Kg/cm<sup>2</sup> y LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) de 1.5 h<sup>-1</sup>. El diesel híbrido hidrodesulfurado obtenido fue caracterizado por su viscosidad, densidad y contenido de azufre.

Se observó un efecto importante de la temperatura sobre la conversión de la reacción de hidrodesulfuración, la cual se favorece a mayor temperatura. Asimismo, el contenido de aceite comestible residual en la mezcla también tuvo un efecto en la remoción de azufre del producto líquido, alcanzándose un contenido de 173.67 ppm de azufre, cuando la mezcla utilizada fue de 20 %V de aceite comestible residual a una temperatura de 380 °C.

Con la finalidad de maximizar la conversión de los compuestos de azufre obtenidos se aplicó la metodología de superficie de respuesta. Se determinaron las condiciones óptimas de temperatura y contenido de aceite en la mezcla, la cuales demostraron que se puede obtener un menor contenido de azufre en el diesel híbrido y un mayor porcentaje de remoción.



## Abstract

The present work is focused on the production of hybrid diesel using blends of waste cooking oil and straight run gas oil. The co-hydrotreatment reaction was performed in a microreaction system using a CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalyst. Three blends were used (5, 10 and 20 %V) of waste cooking oil respect to the straight run gas oil content. Three reaction temperature were evaluated (340, 360 and 380 °C), at constant pressure of 56 Kg/cm<sup>2</sup> and 1.5 h<sup>-1</sup> of LHSV. The characterization studies of the liquid product (hybrid diesel) include density, viscosity, and sulfur content.

The results showed an effect of the temperature in the sulfur removal, the best result was obtained at highest temperature. Additionally, the waste cooking oil content also showed an effect on the sulfur removal. The lowest sulfur content in the hybrid diesel was obtained from the blend with the highest oil content at the highest reaction temperature. According to this the lowest sulfur content was 173.67 ppm at 380°C when the blend content was 20 %V of waste cooking oil.

Applying the response surface methodology, the optimal conditions of temperature and waste cooking oil content were determined. These conditions demonstrated the lowest sulfur content in hybrid diesel could be obtained with a better removal percent.

# Antecedentes

## Introducción

Los combustibles de origen fósil se han utilizado como fuente de energía por muchos años. Uno de sus principales usos es en los motores de combustión interna, siendo el sector automotriz una de las mayores aplicaciones para dicho tipo de motores. Principalmente, se utiliza gasolina y diesel para vehículos con este tipo de motores.

Los productos de la combustión son el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y agua en fase vapor, los cuales son componentes del aire, sin embargo, durante la combustión de combustibles fósiles pueden emitirse grandes cantidades de  $\text{CO}_2$ , lo que representa una amenaza al ser parte de los precursores del efecto invernadero, además de otro tipo de contaminantes como los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), el monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), los óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ), hidrocarburos ( $\text{HC}$ ), partículas menores a 2.5 y 10 micras ( $\text{PM}_{2.5}$  y  $\text{PM}_{10}$ ), que contribuyen a una mala calidad del aire.

Adicionalmente, el parque vehicular en México se ha incrementado, de acuerdo con cifras del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), en México circulan 47,790,950 vehículos (INEGI, 2019). Lo que significa que existe una alta generación de contaminantes, y que además existe una mayor demanda de combustibles para abastecer la flota vehicular.

Ante este escenario, se buscan alternativas que mitiguen los efectos derivados por la emisión de contaminantes, y que también puedan ser utilizados para contribuir con la demanda de combustibles dentro del sector automotriz. Es necesario

que las alternativas planteen soluciones como el desarrollo de procesos y tecnologías sustentables, y que además generen beneficios a la sociedad como y para la preservación del medio ambiente. En tales procesos, son necesarias modificaciones, como el uso de catalizadores más selectivos, condiciones de operación que contribuyan a un mayor ahorro, optimización e intensificación de los procesos, uso de recursos y materias primas menos contaminantes, menor cantidad de desechos peligrosos, entre otras.

Desde hace algunos años se han estudiado y desarrollado procesos que buscan la obtención de combustibles y otros productos a partir del uso de materia distinta al petróleo y sus derivados, y que también sean menos contaminantes. Algunos de los combustibles obtenidos son el bioetanol a partir de la fermentación de bagazo de caña, el biodiesel utilizando oleaginosas a través de reacciones de transesterificación, y lo que se conoce como diesel verde y bioturbosina por medio de hidrotratamientos de aceites.

El hidrotratamiento es un proceso utilizado en la industria petrolera con la finalidad de remover impurezas presentes en el petróleo y los productos que se obtienen de él. Se han descrito estudios de hidrotratamiento y otros procesos de refinación del petróleo para la obtención de biocombustibles, utilizando biomasa líquida como materia prima, lo que además disminuye costos de inversión (Huber, O'Connor y Corma, 2007; Bezergianni, Dimitriadis y Meletidis, 2014; Dagonikou, Bezergianni y Karonis, 2018).

Sotelo-Boyás, Liu y Minowa (2011) obtuvieron un combustible conocido como diesel verde a través del hidrotratamiento de aceite de canola y usando un catalizador

de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El combustible obtenido se encontraba dentro de un rango de cadenas parafínicas de entre *n*-C<sub>15</sub> hasta *n*-C<sub>18</sub>, un rango similar al diesel convencional (fósil).

Otros trabajos sugieren el uso de mezclas de aceites vegetales o grasas animales mezclados con cortes petrolíferos dentro de procesos de refinación. Dicho proceso se conoce como co-hidrotratamiento. Bezergianni, Dimitriadis y Meletidis (2014) llevaron a cabo este proceso en una planta piloto con condiciones similares a las de una hidrosulfuración, utilizando mezclas de gasóleo pesado de vacío y aceite de cocina gastado, por medio del cual obtuvieron un combustible al que denominaron diesel híbrido, logrando una buena disminución de azufre en el producto.

El cohidroprocesamiento aprovecha los procesos de refinación convencionales para producir combustibles a partir de mezclas de biomasa líquida, como aceites vegetales o bioaceites y fracciones de petróleo. El uso de este tipo tecnología en la producción de biocombustibles, es viable tanto del punto de vista económico y del aprovechamiento de las condiciones a las que se llevan a cabo, facilitando la producción de este tipo de combustibles a escalas mayores (Bezergianni *et al.*, 2018).

Este trabajo de investigación se centra en el desarrollo de un co-hidroprocesamiento utilizando mezclas de gasóleo ligero primario y aceite comestible residual. El cohidroprocesamiento se llevó a cabo en un sistema de microrreacción bajo condiciones industriales. Posteriormente, se determinaron las mejores condiciones de conversión y rendimiento, a través de la caracterización del producto líquido obtenido (diesel híbrido).

## **Justificación**

Ante el problema relacionado con la producción y uso de combustibles fósiles se buscan alternativas para disminuir las emisiones contaminantes a la atmósfera causadas por el uso de combustibles fósiles con alto contenido de azufre.

Uno de los problemas a considerar en la producción de diésel es el contenido de azufre, por lo cual es necesario llevar a cabo tratamientos para su disminución.

Por otra parte, y con el propósito de aprovechar aceites vegetales residuales para la producción de diesel y evitar así su desecho que contamine mantos acuíferos, una alternativa interesante es su co-hidroprocesamiento con gasóleo. En dicho proceso el diésel es un producto el cual es un combustible líquido con un bajo contenido de azufre (diésel híbrido).

El co-hidroprocesamiento de mezclas de aceites vegetales con fracciones de petróleo es de gran importancia para establecer las condiciones básicas para un desarrollo adecuado de tecnologías en la industria petrolera en México que contribuyan a la producción de combustibles menos contaminantes.

## Hipótesis

El cohidroprocesamiento de mezclas de aceite residual comestible con gasóleo ligero primario en una unidad de microrreacción utilizando un catalizador de CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bajo condiciones industriales, permitirá obtener un producto líquido con un contenido de azufre que cumpla con lo establecido en la NOM-016-CRE-2016.

## Objetivos

### Objetivo General

Estudiar el co-hidroprocesamiento de mezclas de aceite vegetal residual comestible con gasóleo ligero primario y, utilizando un catalizador de CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bajo condiciones industriales para la obtención de diesel híbrido.

### Objetivos Particulares

- Caracterizar mezclas de gasóleo ligero primario y aceite residual comestible.
- Evaluar mezclas de gasóleo ligero primario y aceite comestible residual en un sistema microrreacción a diferentes temperaturas.
- Demostrar el efecto en la disminución de azufre que tiene el uso de aceite comestible residual en mezclas con gasóleo ligero primario.
- Obtener un producto líquido con bajo contenido de azufre.

# 1. Generalidades

## 1.1. Petróleo y procesos de refinación

### 1.1.1. Refinación del petróleo

Los combustibles fósiles son aquellos que se obtienen a partir del petróleo, que es una mezcla compleja de hidrocarburos, es decir, compuestos de carbono e hidrógeno. Dichos compuestos se encuentran en fase gas, líquida y sólida. Sin embargo, pueden encontrarse compuestos distintos a los hidrocarburos, conocidos como heterociclos, conteniendo heteroátomos como azufre, oxígeno y nitrógeno, así como compuestos organometálicos, siendo los de cromo y vanadio los más comunes (Albahri, 2014; Ramirez-Corredores, 2017; Speight y El-Gendy, 2018). En la Tabla 1.1 se describe la composición elemental del petróleo.

**Tabla 1.1.** Composición elemental del petróleo (Ramírez-Corredores, 2017)

Elemento	Intervalo de composición (%W)
Carbono	83.0-87.0
Hidrógeno	10.0-14.0
Azufre	0.05-8.0
Nitrógeno	0.05-3.0
Oxígeno	0.05-1.5
Metales	0-0.02

Los crudos pueden clasificarse de varias maneras, sin embargo, una de las más usadas es dividirlos en crudos pesados, medios y ligeros (Gary, Handweck y Kaiser, 2007).

Generalmente, la densidad del petróleo oscila en un rango de 0.7 a 0.99 g/cm<sup>3</sup>, aunque el *American Petroleum Institute* (API) ha establecido un método que tiene un rango que varía entre 70 y 5 °API (Wauquier, 2004), donde se establece que entre mayor sea el valor de la densidad del crudo, es más ligero, la forma de calcular dicho valor se describe en la Ecuación 1.1.

**Ecuación 1.1. Densidad API**

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{d_{15.56}^{15.56}} - 131.5$$

donde:

$^{\circ}API$  = gravedad API (grados API)  
 $d_{15.56}^{15.56}$  = densidad relativa del crudo a una temperatura de 15.56°C (60°F) con respecto a la densidad del agua a 15.56 °C.

Debido a que se trata de una mezcla compleja, que contiene compuestos ligeros como el metano, con un solo átomo de carbono (CH<sub>4</sub>), hasta algunos más pesados con cadenas muy largas que pueden contener más de 300 carbonos (C<sub>300+</sub>) (Mehlberg, Pujadó y Ward, 2015), es necesario llevar a cabo distintos procesos para su fraccionamiento con la finalidad de obtener productos de mayor valor.

Un diagrama con los principales procesos y productos obtenidos de una refinería convencional se muestra en la Figura 1.1 (Speight, 2011).



PRODUCCIÓN DE DIESEL HÍBRIDO MEDIANTE EL CO-HIDROPROCESAMIENTO DE GASÓLEO LIGERO PRIMARIO Y ACEITE RESIDUAL

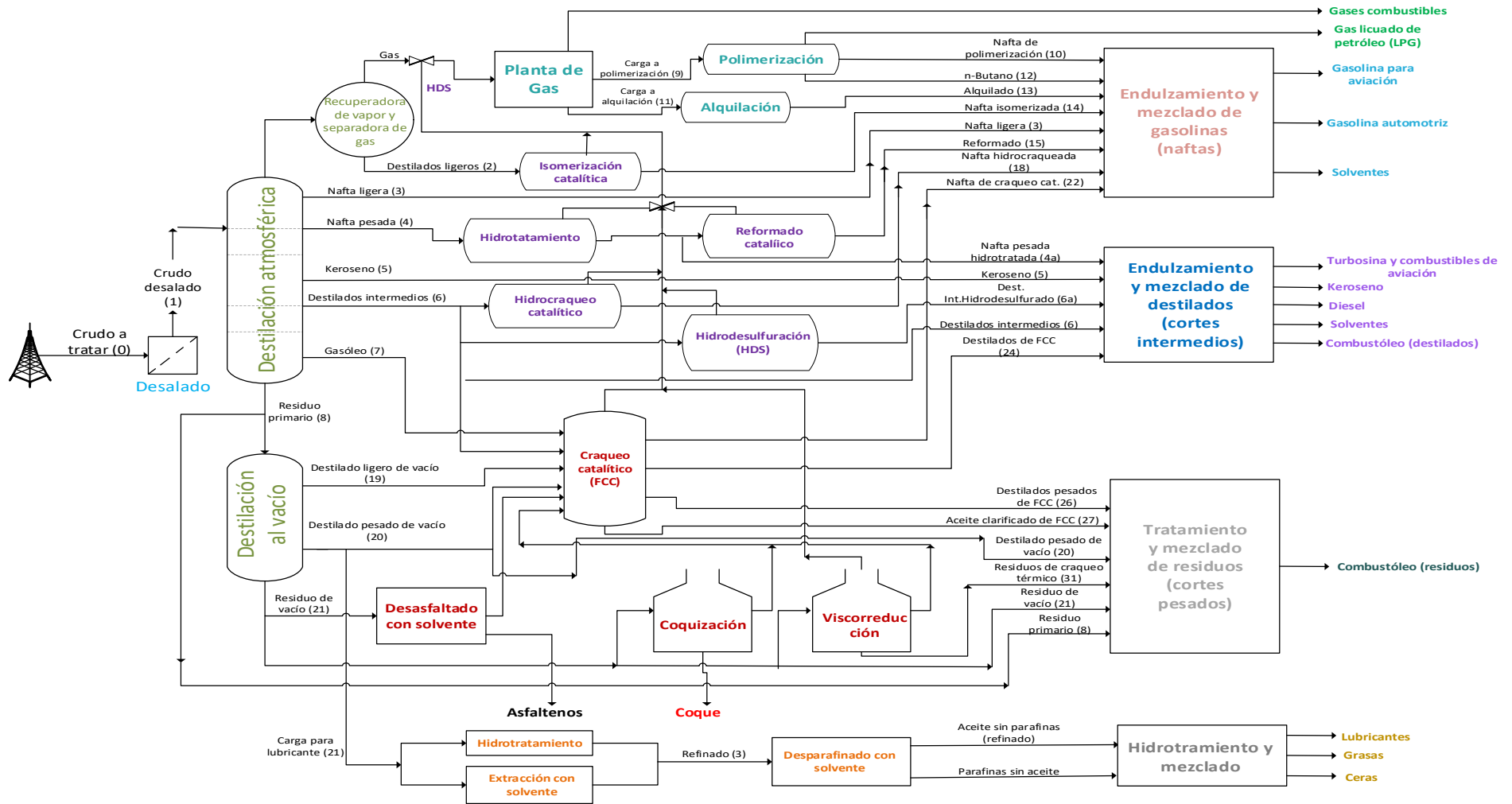


Figura 1.1. Diagrama de una refinería convencional (Speight, 2011)

El concepto de refinería incluye distintos procesos para la transformación del petróleo en productos de mayor valor como los combustibles, polímeros y otros productos químicos. Durante el Siglo XX tuvo avances significativos, en parte gracias a la invención del motor de combustión interna. Dichos avances siguen vigentes hasta el día de hoy, buscando siempre optimizar los recursos y la obtención de productos que además de cubrir la demanda requerida, cumplan con los estándares de calidad requeridos.

Como se observa en la Figura 1.1, existen diferentes procesos, sin embargo, es necesario llevar a cabo tratamientos previos para remover el agua y las sales presentes. Para remover el agua, que forma emulsiones, se utiliza la deshidratación de crudos. Posteriormente, se lleva a cabo el desalado, que consiste en la remoción de las sales presentes en el crudo, que se encuentran en solución acuosa conocida como salmuera. Un rango aceptable en cuanto al contenido de sal en el crudo es de entre 42 a 57 ppm (10-20 lb<sub>sal</sub>/1000 bbl de crudo) (Hussein y Mohammed, 2013). Los procesos anteriores se realizan con la finalidad de evitar problemas dentro de los equipos como la corrosión.

El primer bloque de fraccionamiento corresponde a la unidad de destilación, que se divide en dos: destilación primaria o atmosférica, y destilación a vacío. La destilación es el principal proceso de separación en una refinería y el más grande. La columna atmosférica, que además es la columna principal de la unidad de destilación, opera a presión atmosférica, mientras que la columna de vacío opera en un intervalo de entre 0.01 a 0.05 Kg/cm<sup>2</sup>. Los productos obtenidos en la destilación

atmosférica reciben el nombre de destilados atmosféricos. La separación de cada uno de los destilados se lleva a cabo por medio de intervalos de ebullición, donde los destilados más ligeros se extraen por el domo de la columna, y los más pesados por el fondo, desde donde son enviados a la columna de destilación a vacío y otros procesos (Fraser, 2014). Los principales destilados obtenidos en esta unidad son las naftas, las cuales son precursoras de las gasolinas, el keroseno, gasóleos y destilados intermedios utilizados en procesos posteriores para obtener combustible de aviación y transporte de carga, como la turbosina y el diesel.

Los procesos posteriores a la destilación tienen como finalidad el obtener productos con mayor valor agregado, llevando a cabo reacciones que modifiquen la estructura molecular de estos. Como puede observarse en la Figura 1.1 estos procesos son isomerización, reformado, polimerización, alquilación, hidrotratamientos y desintegración (craqueo), los cuales, además, utilizan catalizadores. Para el caso de fracciones más pesadas, provenientes de los fondos de las columnas de destilación, se utilizan unidades como la de coquización, desasfaltado y viscorreducción, donde se requieren altas temperaturas para llevar a cabo dichos procesos.

### 1.1.2. Hidrotratamiento catalítico

Hidrotratamiento o hidroprocesamiento, es un proceso catalítico para mejorar la calidad de los productos del petróleo o la disminución de impurezas, en una reacción con hidrógeno. Generalmente, este tipo de procesos se refiere a la conversión de compuestos insaturados como olefinas y gomas a parafinas (Gary, Handweck y Kaiser, 2007). Los principales contaminantes removidos son el nitrógeno, oxígeno, azufre, haluros y metales, ya que estos pueden dañar los equipos dentro de la refinería y disminuir la calidad de los productos finales (Mehlberg, Pujadó y Ward, 2015). En una unidad de hidrotratamiento se logra remover alrededor del 90% de los contaminantes presentes en el petróleo y los productos tratados en este tipo de procesos (Aitani, 2004).

La carga de alimentación para los hidrotratamientos proviene de la destilación primaria, principalmente destilados intermedios y naftas, o algunos otros productos de conversión, los cuales se obtienen en unidades como desintegración catalítica o viscorreducción. De acuerdo con el tipo de carga será el tipo de hidrotratamiento que se utilizará, es decir, en el caso del keroseno se busca una reducción en cuanto al contenido de compuestos aromáticos (mejorar el punto de humo). Si la alimentación es de destilados intermedios y gasóleos, se disminuirá el contenido de azufre principalmente, además de que se tendrá un mayor índice de cetano (Aitani, 2004; Wauquier, 2004).

Los hidrotratamientos tienen varias aplicaciones, de acuerdo con el tipo de tratamiento que se lleve a cabo, es decir, hidródeoxigenación, hidródesulfuración, hidródenitrógenación, hidródemetilación o hidródesintegración, aunque generalmente tienen una configuración similar, donde existe una etapa de reacción que se lleva a cabo a alta presión, y una etapa posterior de separación a una presión menor que en la primera etapa. Las principales variables de operación a considerar en un hidrotratamiento catalítico son la temperatura, presión, espacio velocidad y la relación hidrógeno/hidrocarburo (Trejo, Rana y Ancheyta, 2008). La Tabla 1.2 muestra los rango de estas variables, que además dependen del tipo de carga que se alimenta al proceso en particular, es decir, de qué proceso proviene (Gary, Handweck and Kaiser, 2007).

**Tabla 1.2.** Condiciones de operación para hidrotratamientos (Gary, Handweck y Kaiser, 2007)

Condición de proceso	Destilado ligero	Residuo pesado
Temperatura (°C)	300-400	340-425
LHSV (h <sup>-1</sup> )	2-10	0.2-1
H <sub>2</sub> /HC (scf/bbl)	300-2000	2000-10000

Otra de las características de este tipo de procesos es que se llevan a cabo en presencia de catalizadores, generalmente se utiliza molibdeno con un promotor de cobalto o níquel, soportado en alúmina o sílica-alúmina. Los más utilizados para hidrotratamientos son CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mehlberg, Pujadó y Ward, 2015). Lo catalizadores del tipo CoMo favorecen la remoción de azufre y la saturación de

olefinas, mientras que el uso de los NiMo es para remover nitrógeno y compuestos aromáticos saturados (Cao *et al.*, 2020).

El consumo de hidrógeno es un parámetro importante para llevar a cabo las reacciones de hidrotratamiento, la medición de este ayudará a un adecuado balance de materia al proceso que contribuya a un mejor estudio tecno-económico del proceso. Dependiendo del tipo de carga y del contaminante a remover, varía el consumo de hidrógeno. En la Tabla 1.3 se reporta el consumo de hidrógeno en algunos hidrotratamientos (Castañeda, Muñoz y Ancheyta, 2011).

**Tabla 1.3.** Consumo de hidrógeno en hidrotratamientos (Castañeda, Muñoz y Ancheyta, 2011)

Proceso	%peso en la alimentación	%peso en el crudo
<b>Hidrotratamientos</b>		
Nafta ligera	0.05	0.01
Nafta (desintegración)	0.07-1.0	0.05-0.1
<b>Hidrodesulfuración</b>		
Gasóleo bajo azufre (<0.05%S)	0.15	0.04
Gasóleo alto azufre (>0.05%S)	0.35	0.05
<b>Hidrogenación de crudo</b>	3.0	0.3
<b>Hidrodesintegración de gasóleo de vacío</b>	2.0-3.0	0.5-0.8

### 1.1.2.1. Hidrodesulfuración

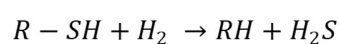
La hidrodesulfuración, como su nombre indica, tiene como finalidad la remoción del azufre presente en el petróleo y sus derivados. La presencia de azufre en los combustibles se asocia con emisiones contaminantes, principalmente los llamados óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), es uno de los principales causantes de la contaminación del aire. Estos generan gases contaminantes y su presencia es visible a través de los depósitos de hollín negro en los escapes de los automóviles (Stanislaus, Marafi y Rana, 2010). En distintos países, las regulaciones ambientales han disminuido el contenido máximo permitido en combustibles, como el caso de diesel, entre un intervalo de 10-15 ppm (Ziaei-Azad y Semagina, 2016).

La tecnología utilizada para el proceso de hidrodesulfuración es la más utilizada a nivel global en las refinerías. Este proceso convierte los compuestos azufre orgánico a ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S), generalmente a temperaturas entre 290 a 455 °C y altas presiones en un rango de 150-3000 ps (10.5-210 Kg/cm<sup>2</sup>). Los catalizadores más utilizados son los del tipo CoMo o NiMo soportados en alúmina. El azufre se encuentra presente principalmente en cuatro grupos (Speight y El-Gendy, 2018):

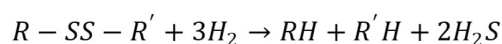
- 1) Tioles, también conocidos como mercaptanos
- 2) Sulfuros
- 3) Disulfuros
- 4) Tiofenos, que incluyen benzotiofeno, dibenzotiofeno con sulfuros de hidrógeno y azufre elemental.

A continuación, se presentan las principales reacciones de este proceso, donde se muestran los principales compuestos de azufre contenidos en los cortes del petróleo (Figura 1.2).

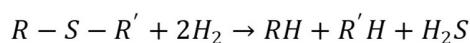
#### Mercaptanos



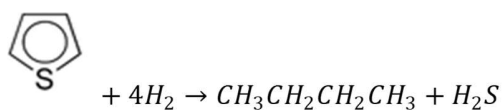
#### Disulfuros



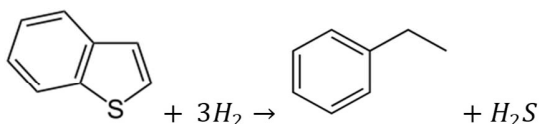
#### Sulfuros



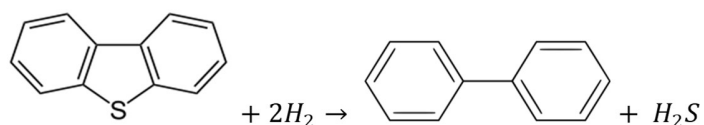
#### Tiofenos



#### Benzotiofenos



#### Dibenzotiofenos

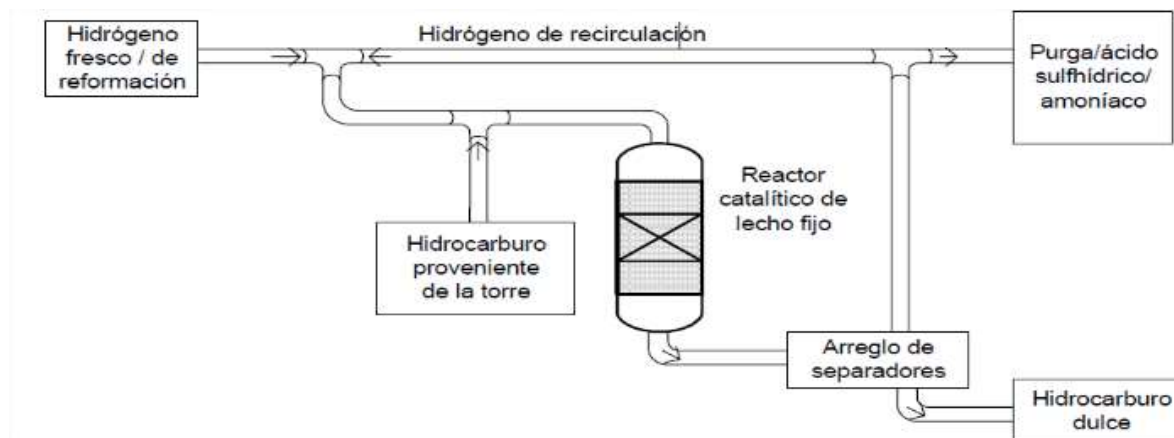


**Figura 1.2.** Reacciones de hidrodeshulfuración

La hidrodeshulfuración se lleva a cabo mediante el flujo de hidrógeno en fase gas que se agrega al flujo líquido de los hidrocarburos a tratar principalmente naftas,



diesel y gasóleos provenientes de las torres de destilación atmosférica y de vacío. En la Figura 1.3 (Speight, 2019), se muestra un esquema general del proceso HDS.



**Figura 1.3.** Proceso de hidrodesulfuración (Speight, 2019)

## 1.2. Biorefinería

### 1.2.1. Química e ingeniería verde

El desarrollo de nuevos procesos y tecnologías implica que sean menos dañinas al ambiente, es por ello, que, sale a relucir el término de química verde. De acuerdo con la *Environmental Protection Agency* (EPA) de los Estados Unidos, la química verde se define como el diseño de productos y procesos químicos que reducen o eliminan la generación de sustancias peligrosas. La química verde se aplica al ciclo de vida del producto químico, que incluye su diseño, fabricación, vida útil y disposición final. La química verde también se conoce como *química sustentable* (EPA, 2017).

Paul Anastas y Jonh Warner, profesores investigadores del Instituto de Química Verde de la Universidad de Massachusetts, elaboraron en 1998 los 12 Principios de la Química Verde, los cuales ayudan a entender de mejor manera el enfoque y estudio de esta disciplina en particular (Anastas y Warner, 1998). Los 12 principios son los siguientes:

1. Prevenir los residuos.
2. Economía atómica.
3. Síntesis química menos peligrosa.
4. Diseño seguro de productos y químicos.
5. Solventes y condiciones de reacción seguras.
6. Aprovechamiento energético eficiente.
7. Uso de materias primas renovables.
8. Evitar derivados (desechos).
9. Usar la catálisis, en lugar de reactivos no estequiométricos.
10. Producir sustancias y productos químicos degradables.
11. Análisis en tiempo real para prevenir la contaminación.
12. Minimizar los riesgos potenciales por accidentes.

De acuerdo con estos principios, es posible notar que la química verde se enfoca en diseños con menor número de contaminantes, el aprovechamiento de

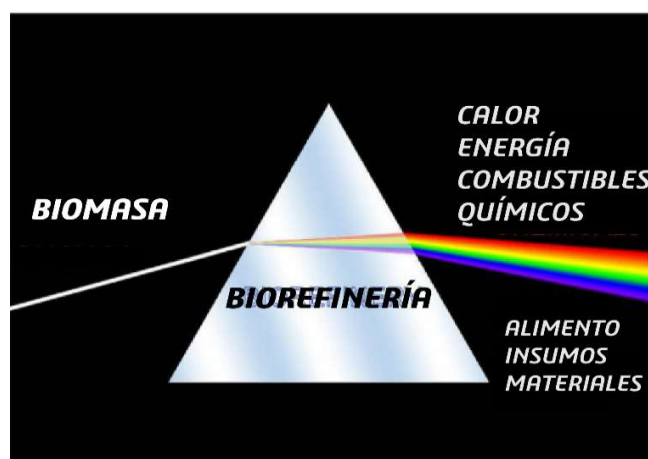
materias primas y que a su vez sean sustentables. Cabe destacar que, en el año 2000, un grupo de científicos definió al *Green Chemistry R&D (Research and Development)* (Karagölge *et al.*, 2016), haciendo énfasis en varios puntos y resaltando los siguientes:

- Uso de materias primas alternativas: Renovables y menos dañinas para las personas y el medio ambiente.
- Uso de agentes amigables: Menos peligrosos y lo más catalíticamente selectivos.
- Uso de procesos naturales (bioprocesos): Biosíntesis, biocatálisis y biotecnología.
- Uso de solventes alternativos: Alternativas para el uso de solventes orgánicos volátiles, clorados y aquellos que dañen el medio ambiente.
- Minimizar el gasto energético: Un mayor ahorro en términos de los procesos cuidando las entradas al sistema, tanto mecánicas como térmicas, a fin de evitar los efectos que puedan causar al ambiente.

Partiendo de ello, surge un término que ha tomado gran relevancia, el de biorefinería. Principalmente porque busca el aprovechamiento de otro tipo de materia como lo es la biomasa a través de bioprocesos.

### 1.2.2. Biorefinería

Los diferentes procesos para la transformación de la biomasa reciben el nombre de biorefinería. De acuerdo con la *International Energy Agency (IEA) Bioenergy Task 42* se define el concepto de biorefinería como el procesamiento sostenible de la biomasa en diversos productos comercializables y bioenergía o biocombustibles. Esto dentro de un enfoque innovador y eficiente en los recursos de biomasa (IEA, 2019). Uno de los principales objetivos es utilizar todas las sinergias disponibles para una producción eficiente y sustentable, para maximizar los beneficios económicos, ambientales y sociales (Hingsamer y Jungmeier, 2019). El enfoque principal en cuanto a la transformación de la biomasa a otro tipo de productos o servicios se ilustra en la Figura 1.4 (De Jong y Jungmeier, 2015).



**Figura 1.4.** Concepto de biorefinería (De Jong y Jungmeier, 2015)

Uno de los primeros autores que sugirió el uso de la biomasa fue Bungay en 1982. Él mencionó que es viable el uso de residuos forestales y agrícolas, para su refinación en productos químicos, además de representar costos menores, en comparación al uso del petróleo (Bungay, 1982).

La mayoría de las definiciones dadas acerca de lo qué es una biorefinería enfatizan en la sustentabilidad, integración y producción de mayor valor agregado, considerando parte de los aspectos económicos. Los procesos de refinación han tenido grandes avances desde hace ya varias décadas, y aún en la actualidad muchos de ellos siguen vigentes por lo cual, el concepto de biorefinería también debería tomarse como análogo al de una refinería convencional.

Generalmente, las biorefinerías están orientadas hacia una línea de productos en particular, en la mayoría de los casos hacia el sector energético, ejemplo de ellos pueden ser el biodiesel o el bioetanol (Bender, Dabrowski y Gagné, 2018). Esto representa además una limitación para el aprovechamiento de la materia prima y la optimización de los procesos de transformación de la biomasa, haciendo poco viable el uso de estos. A pesar de que los procesos de transformación representan un campo de oportunidad hacia el uso y aprovechamiento de los recursos, aún representan un reto en cuanto al desarrollo tecnológico, además de que compite directamente con la industria petrolera que han sido estudiados, e incluso optimizados desde principios del siglo pasado. Sin embargo, esa misma situación puede ser aprovechada por una biorefinería para poder llevar a cabo el desarrollo de sus procesos de transformación. La Tabla 1.4 menciona los principios de una refinería que

han sido importantes en el caso de las biorefinerías ya que estos han sido adoptados por la misma para tener un desarrollo adecuado (Sadhukahn, Ng y Martínez, 2014).

**Tabla 1.4.** Principios de refinación convencional adoptados por las biorefinerías (Sadhukahn, Ng y Martínez, 2014)

<b>Refinería convencional</b>	<b>Biorefinería</b>
Tecnología de procesos madura (desintegración catalítica y térmica, reformado, hidrotratamiento, etc.)	Innovación en procesos tecnológicos (gasificación, pirólisis, hidrotratamientos de aceites, digestión anaerobia, fermentación)
Uso de cortes del petróleo	Uso de fracciones de biomasa y sus componentes
Variedad de procesos y diversos productos	Flexibilidad de procesos y diversos productos
Coproductión de químicos	Coproductión de valiosos y altamente funcionales productos bioquímicos
Cogeneración de calor y energía	Cogeneración de energía
Integración de procesos	Integración de procesos y diseño sustentable
Escalamiento	Escalamiento de acuerdo con el tipo de biomasa

Al tener una materia prima diferente a la procesada en una refinería convencional, los procesos para la transformación de la biomasa en una biorefinería no precisamente son los mismos. Al tratarse de procesos químicos de transformación, los principios aplicados en la industria petrolera pueden aplicarse en las biorefinerías. Algunas de las ventajas que podría tener el uso de una biorefinería sobre una refinería convencional principalmente se encuentran en el tipo de materia, algunas de las características como la renovabilidad, mejor almacenamiento, variedad, abundancia, cero emisiones de carbono. Además de que cuando la biomasa es

fraccionada en las distintas familias que la componen, produce una gran diversidad de productos de gran valor económico (Moncada B, Aristizábal M y Cardona A, 2016).

Demirbas considera que la transformación de la biomasa puede ser a través de una conversión termoquímica o bioquímica, y dentro de los productos obtenidos se encuentran el gas de síntesis, el bioetanol, el biodiesel (Demirbas, 2008). Sin embargo, una clasificación más reciente incluye una clasificación más completa respecto a la primera mencionada (Sadhukhan, Ng y Martínez, 2014), de acuerdo a lo siguiente:

**i. Procesos mecánicos/físicos.** Este tipo de procesos se utiliza para la reducción de tamaño de partícula, densificación de la carga de alimentación o para la separación física de los componentes de los productos. Ejemplos de ellos son el peletizado, cortado y fresado, fraccionamiento mecánico, destilación, centrifugación, filtración, decantación, extracción, entre otros.

**ii. Procesos bioquímicos.** Estos procesos se llevan a cabo con la presencia de microorganismos, como el caso de la digestión anaerobia, fermentación y conversiones con enzimas. Las ventajas de este tipo de procesos se basan principalmente en que pueden llevarse a cabo a condiciones moderadas de reacción, por ejemplo, temperaturas bajas y presión atmosférica, reduciendo el gasto de energía y menor emisión de contaminantes.

**iii. Procesos químicos.** Su función es el cambio de la estructura química de la materia procesada. Generalmente requiere el uso de catalizadores, y operan a temperaturas y presiones moderadas. Se busca un alto grado de conversión, y selectividad hacia el producto deseado. Dentro de esta clasificación se encuentran procesos como la hidrólisis, esterificación y transesterificación, desoxigenación, descarbonización, hidrotratamientos, reformado, *Fischer-Tropsch*, síntesis de metanol.

**iv. Procesos termoquímicos.** Se trata de un tipo de procesos de conversión químicos, pero donde se requieren el uso de temperaturas medias a altas y presiones controladas, además de la particularidad de usar o no un catalizador. Algunos procesos de este tipo son pirólisis, gasificación, combustión y procesos supercríticos.

Las biorefinerías pueden traer consigo importantes contribuciones para un desarrollo sustentable, generando, además, un valor a la biomasa utilizada y los productos obtenidos, por ejemplo, el caso de los biocombustibles. Esto se puede lograr a través de un eficiente aprovechamiento de la biomasa, al mismo tiempo que se busca un beneficio económico, y hacia la sociedad (De Jong y Jungmeier, 2015). Será de vital importancia que el aprovechamiento de materia prima que además de ser viable, energéticamente viable, contribuya a abatir la contaminación y que los productos generados sean amigables con el medio ambiente, disminuyendo la huella de carbono y el agua utilizada (Venkata Mohan *et al.*, 2016). De igual manera es



importante señalar que de acuerdo con la comparación entre biorefinerías y refinerías convencionales, es posible el aprovechamiento de algunos de sus procesos en el uso de la biomasa como materia prima, particularmente en el uso de procesos (químicos) catalíticos (Bender, Dabrowski y Gagné, 2018). Es importante mencionar, que también una de las principales metas en el uso de este tipo de procesos es la disminución de emisiones contaminantes, principalmente las generadas por el uso de combustibles fósiles en la movilidad (Galanopoulos, Kenkel y Zondervan, 2019).

En el mundo existen biorefinerías, las cuales producen a grandes escalas comerciales, aunque aún requieren mejoras técnicas, principalmente en el aprovechamiento óptimo de la materia prima (biomasa) (Yamakawa *et al.*, 2020). Para un buen desarrollo de las biorefinerías y su implementación a mayor escala a futuro será indispensable la integración interdisciplinaria de conocimientos del sector académico y los expertos en la industria (Dragone *et al.*, 2020).

### 1.2.3. Biocombustibles a partir de hidrotratamientos.

Se estima que las reservas de combustibles fósiles durarán alrededor de dos décadas (Aslam, Kothiyal y Sarma, 2015; Hajjari *et al.*, 2017), lo que trae consigo otros problemas principalmente económicos en lo que se refiere a la extracción de este tipo de recursos y satisfacer las necesidades actuales, sumado a que es necesario mitigar las emisiones actuales de CO<sub>2</sub> (Wilson y Lee, 2016). Una de las alternativas estudiadas son procesos que usan biomasa como materia prima para la

obtención de algunos productos químicos y biocombustibles. Generalmente se han utilizado aceites vegetales para llevar a cabo este tipo de procesos.

El uso de los aceites vegetales para producir combustibles o como combustibles, no es algo que sea del todo nuevo, de hecho uno de los primeros usos del aceite vegetal como combustible en vehículos pesados ocurrió en Sudáfrica previo al inicio de la Segunda Guerra Mundial (Demirbas, 2009).

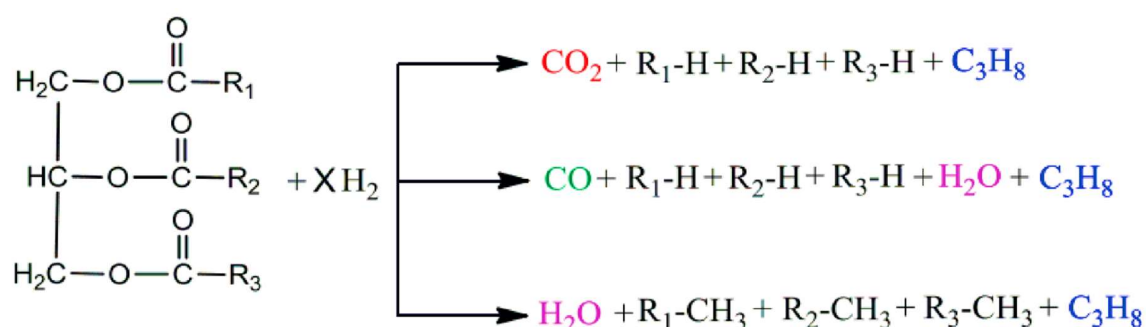
Duffy y Patrick llevaron a cabo el proceso conocido como transesterificación en el año 1853, es decir, la de conversión de aceites vegetales o grasas animales a biodiesel (Demirbas y Demirbas, 2010) un combustible alternativo al diesel de origen fósil.

Por su parte Rudolph Diesel, desarrolló el motor de combustión interna como alternativa a las máquinas de vapor, cuya eficiencia era muy baja. Su motor fue presentado en 1897 el cual utilizó aceite de cacahuete (maní) como combustible (King y Wright, 2007). La intención de Diesel era utilizar como combustible principalmente aceites vegetales, aunque posteriormente se desarrollaron los combustibles fósiles que tuvieron gran aceptación dentro de la industria automotriz.

Los aceites vegetales, grasas animales, aceites gastados y de algas, representan una alternativa para la producción de combustibles, los cuales están constituidos principalmente de triglicéridos (Gousi *et al.*, 2017). Para llevar a cabo la conversión de los triglicéridos se llevan reacciones de hidrogenación catalítica o

a través de un hidrotratamiento menos severo. Cuando se trata de compuestos oxigenados, puede ser una descarboxilación, descarbonilación o hidrodeoxigenación, para remover el oxígeno (J. Liu *et al.*, 2012; Y. Liu *et al.*, 2012).

La desoxigenación se describe en tres reacciones, las cuales se muestran en la Figura 1.5 (Gousi *et al.*, 2017).



**Figura 1.5.** Desoxigenación de triglicéridos

De acuerdo con la remoción del oxígeno de los aceites se lleva a cabo por descarboxilación (DCO<sub>2</sub>) formándose dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), por descarbonilación (DCO) en forma de agua y monóxido de carbono (CO) y por hidrodeoxigenación (HDO) obteniéndose agua. Estas reacciones se han llevado a cabo a condiciones de temperatura entre 325 a 400 °C y espacios velocidad (LHSV) en un intervalo de 1-3 h<sup>-1</sup>, las cuales son condiciones similares al proceso de refinación convencional (Afshar Taromi y Kaliaguine, 2018).

El combustible obtenido a partir de estas reacciones recibe el nombre de diesel verde y las cadenas de carbonos presentes en él oscilan entre C<sub>15</sub> a C<sub>18</sub> (Domínguez-Barroso *et al.*, 2016).

#### 1.2.4. Cohidroprocesamiento.

Una de las razones por la cual no se ha migrado del todo hacia el uso total de los biocombustibles es porque se requiere de mayor investigación en el desarrollo tecnológico e industrial. Uno de los principales retos es instalación de plantas y el diseño de equipos necesarios para poder producir, además de que se requiere de una inversión inicial grande.

La integración de una biorefinería en los complejos industriales ya existentes representan muchas áreas de oportunidad, principalmente en el costo capital para nuevas instalaciones de producción de biocombustibles y con ello un menor costo de producción de los químicos y energéticos producidos (Hingsamer y Jungmeier, 2019).

Una opción muy factible para la producción de biocombustibles es el uso de la biomasa líquida como materia prima en los procesos existentes en una refinería de petróleo, lo que no requiere grandes costos de inversión. (Lappas, Bezergianni y Vasalos, 2009)

Existen distintas tecnologías de refinación que han sido utilizadas en la producción de biocombustibles como los procesos de desintegración catalítica y los hidrotratamientos, las cuales han tomado importancia dentro de las empresas petroleras. Estas se han estudiado modificando variables dentro del proceso, y la carga al mismo utilizando principalmente aceites de origen vegetal solos o en mezclas con cortes de petróleo (Templis *et al.*, 2011).

Quizá el mayor reto para este novedoso proceso sea el escalamiento a nivel industrial, ya que ha sido posible llevarlo a cabo a nivel laboratorio y planta piloto, sin embargo, para poder cubrir parte de la demanda de combustible, se requieren mayores volúmenes de producción del combustible. Existen empresas petroleras interesadas en los co-procesos con fracciones derivadas del petróleo y aceites con origen vegetal y animal. De acuerdo con Dagonikou, Bezergianni y Karonis (2018) el uso de las tecnologías de refinación existentes para la producción de biocombustibles representa una de las alternativas más atractivas de la cual sobresale la viabilidad económica, ya que se aprovechan los equipos, catalizadores y las condiciones de operación de dichos procesos.

Los hidroprocesamientos entre combustibles fósiles y aceites vegetales son diferentes, sin embargo, es posible procesar una mezcla de aceite vegetal y gasóleo en el mismo reactor de hidroprocesamiento para producir *n*-alcanos, que son productos estables que son totalmente compatibles con los combustibles de diesel derivados del petróleo (Rizo-Acosta, Linares-Vallejo y Muñoz-Arroyo, 2014).

Los hidrotratamientos han sido utilizados para producir cadenas lineales de *n*-alcanos en el intervalo de  $nC_{15}$ - $nC_{18}$ , donde se incluyen también ácidos grasos provenientes de aceites vegetales (Karakoulia, Heracleous y Lappas, 2019).

Algunos trabajos realizados, sugieren ciertas condiciones y variables para llevar a cabo este proceso, las cuales son similares a las que se utiliza en el proceso convencional. Lappas y Berzergianni (2014), estudiaron el co-hidroprocesamiento

utilizando gasóleo de vacío (VGO) con aceite de girasol, en una planta piloto utilizada para llevar a cabo reacciones de hidrotratamiento, donde utilizaron el mismo catalizador que en HDS.

Otra de las variables a considerar es la temperatura, la cual requiere ser moderadamente alta. Para llevar a cabo el co-hidrotratamiento, Templis *et al* en 2011, utilizaron temperaturas de 310, 330 y 350 °C y catalizadores comerciales de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El co-hidroprocesamiento se ha estudiado desde el punto de vista convencional, es decir, con condiciones similares a las de la HDS en una refinería. Aunque en 2017, Wang *et al*, sugirieron cambios en el catalizador, utilizando un soporte de titanio (Wang *et al.*, 2017).

Varios autores suelen variar los parámetros de temperatura, pero generalmente se encuentran en un rango de 310-390 °C. Templis utilizó temperaturas de 310, 330 y 350°C en un co-hidrotratamiento de gasóleo y aceite de cocina, utilizando catalizadores convencionales de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Templis *et al.*, 2011)

Otros autores como Rizo-Acosta, Linares-Vallejo y Muñoz-Arroyo (2014) han utilizado temperaturas de 340-380 °C, presiones de 48 Kg/cm<sup>2</sup> (5MPa) y LHSV en un rango de 1-2 h<sup>-1</sup>. Lo anterior en el cohidroprocesamiento de aceite vegetal con *n*-hexano y 4,6-dimetilbenzotiofeno para producir hidrocarburos sustentables.

Condiciones similares a las utilizadas en el proceso convencional de hidrotratamiento, es decir temperaturas de 310, 330 y 350 °C con una presión constante y las mezclas utilizadas de 5 y 10 % de aceite de palma con gasóleo, fueron las que

realizó Vonortas *et al* en 2014 para llevar a cabo el co-hidrotratamiento en la producción de combustible, donde utilizó catalizadores de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Vonortas, Kubička y Papayannakos, 2014).

Por lo tanto se puede considerar al co-hidroprocesamiento como una excelente alternativa, ya que se utiliza la infraestructura de procesos convencionales de refinación para llevar a cabo la producción de biocombustibles aprovechando aceites frescos o gastados, los cuales generalmente son desechados.

Es posible evaluar este tipo de procesos a escalas mayores. Ejemplo de ello, es que empresas como *Neste Oil Co* ha implementado este tipo de procesos en sus instalaciones logrando resultados favorables (Chrysikou *et al.*, 2019). Aunque es importante mencionar que este tipo de procesos depende en gran manera de la cantidad de materia prima disponible, en este trabajo se utilizó un residuo cuyo valor es menor respecto al producto obtenido, y que además demostró buenos resultados.

#### 1.2.5. Tipos de diesel.

Uno de los principales combustibles que se obtiene en la refinería es el diesel, que ha tenido gran aceptación, principalmente en la industria automotriz. Este se obtiene a partir de destilados intermedios o del gasóleo proveniente de unidades de desintegración catalítica.

Otro tipo de alternativas son los biocombustibles como el biodiesel, el cual ha sido estudiado ampliamente, sin embargo, existen otros tipos de diesel renovables como el diesel híbrido, diesel verde y diesel blanco. Las propiedades fisicoquímicas de cada uno de ellos se encuentran en la Tabla 1.5 (Bezergianni y Dimitriadis, 2013a).

El biodiesel puede ser obtenido del método más conocido que es la transesterificación, conocido como FAME biodiesel (*Fatty Acid Methyl Esthers*), o través del proceso *Fischer-Tropsch* (FT). La transesterificación consiste en la obtención de ésteres, tal como lo indica su nombre, esto a partir de un triglicérido y un alcohol, generalmente metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Además de la mezcla de ésteres metílicos (96% mínimo), que es el biodiesel como tal, se obtiene glicerol como subproducto (Poddar et al, 2015). Además, esta reacción se lleva a cabo con un catalizador que puede ser ácido, básico o biológico (enzimático).

El proceso *Fischer-Tropsch* consiste en la transformación del gas de síntesis ( $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ ), con la finalidad de garantizar la obtención de hidrocarburos de cadenas más largas a la del metano. ( $\text{CH}_4$ ). Los productos que se obtienen de tal proceso son las naftas, gasolinas, diesel, crudo sintético, entre otros (Araujo-Ferrer et al, 2013).

En cuanto a los diesel verde, blanco e híbrido estos han sido obtenidos y estudiados a través de unidades y condiciones similares a los de una refinería, principalmente a través de hidrotratamientos, y la biomasa utilizada para llevar a cabo el proceso han sido aceites vegetales.



Aunque existe confusión respecto al diesel verde y el biodiesel, son combustibles diferentes, ya que el diesel verde se produce a través de un hidrotreatmento catalítico donde se producen parafinas normales, para después pasar a una isomerización, para posteriormente mezclar las isoparafinas allí obtenidas con las *n*-parafinas (Bezergianni y Dimitriadis, 2013a).

Por su parte, el diesel blanco sólo se produce a través del hidrotreatmento catalítico, y ha sido estudiado por Berzegianni y Dimitriadis (2013a) en una planta piloto en Hellas. El producto obtenido es un combustible parafínico, libre de azufre y compuestos aromáticos.

**Tabla 1.5. Tipos de diesel (Bezergianni y Dimitriadis, 2013a)**

Propiedad	Unidad	Diesel blanco	BD FT	BD FAME	Diesel verde (HDO/VO)	Diesel híbrido (VGO+VO)	Diesel fósil
Densidad	g/mL	0.79	0.7-0.8	0.855-0.9	0.77-0.83	0.781-0.85	0.85
Contenido de azufre	mg/Kg (ppmwt)	1.54	<1	0.012	<10	3.0-13.0	12
Número de cetano	--	--	55-99	45-72.7	80-99	50-101	50
Índice de cetano	--	72.23	70	58.3	50-105	51-64	54.57
Punto de inflamabilidad	°C	116	55-78	96-18	68-120	74-105	52-136
Contenido de Agua	mg/Kg	13	19	28.5-500	42-95	10.0-50.0	0.5
MCRT residuo de carbón	(%Wt) %m/m	0.0066	0.0-4.5	0.02-0.3	--	85.8	--
Viscosidad @40°C	cSt	3.5	2.1-3.5	3.89-7.9	2.5-4.15	2.7-5.5	2.71
Tiras de CU (corrosión)	(3h @50°C)	1 b	--	1	--	--	<3
Color	(ASTM)	0	--	--	~2	--	--
HPLC	%wt (%m/m)	--	0	--	<0.1	0.1-1.2	--
Tiempo de oxidación @110°C	H	>22	>2	0.9-10.9	>22	>22	--
Destilación 90%Vol	°C	302.6	5-33	--	298.342	300-332	341
Valor calorífico neto	MJ/kg	49	43-45	37.1-40.4	42-44	43.3-47	34.97
CFPP	°C	20	(-22)-0	(-13)-15	>20	(-24)-22	-6
Punto de enturbiamiento	°C	--	(-25)-0	(-3)-17	(-25)-30	(-23)-20	-5
Punto de fluidez	°C	23	--	(-15)-16	(-3)-29	(-26)-20	-21

BD FT: Biodiesel por Fischer-Tropsch; BD FAME: Biodiesel por transesterificación (Fatty Acid Methyl Esters).

## 2. Metodología

### 2.1. Materia prima

El co-hidroprocesamiento se llevó a cabo utilizando mezclas de gasóleo ligero primario (GOLP) y aceite vegetal comestible residual (ACR).

El GOLP proviene de la Refinería Francisco I. Madero, en Ciudad Madero, Tamaulipas, y fue obtenido a partir de la destilación de crudo Maya. En la Tabla 2.1 se resumen las propiedades fisicoquímicas se encuentran sus propiedades fisicoquímicas estándar, las cuales fueron proporcionadas por parte del complejo del cual proviene dicha materia prima.

El ACR fue proporcionado por la empresa Biofuels de México SA de CV, y su origen es de cocinas y restaurantes de la Ciudad de México. Para conocer sus propiedades se realizaron pruebas de caracterización, las cuales se describen más adelante.

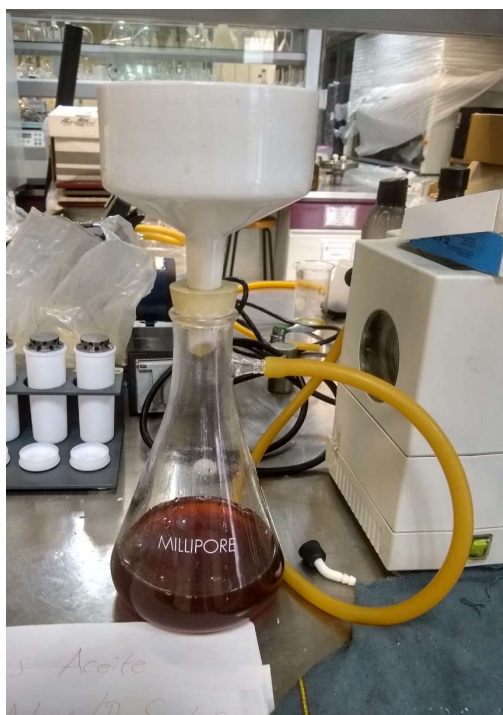
En las evaluaciones de cohidroprocesamiento se utilizó un catalizador comercial con una composición de CoMoP/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 2.1.** *Propiedades del gasóleo ligero primario*

Propiedad	Valor	Método
Densidad específica 20/4 (°C/°C)	0.8434	ASTM D1298
Contenido de azufre (%wt)	1.68	ASTM D4294
Aromáticos totales (%wt)	30.6	ASTM D5186
Monoaromáticos (%wt)	20.8	ASTM D5186
Diaromáticos (%wt)	8.2	ASTM D5186
Poliaromáticos (%wt)	1.6	ASTM D5186
Número de Br (g <sub>Br</sub> /100g)	3.43	ASTM D1159

## 2.2. Filtración del aceite residual

El ACR se filtró utilizando un sistema de filtración a vacío el cual se muestra en la Figura 2.1. El sistema para llevar a cabo la filtración consta de una bomba de vacío Buchi V-700, un embudo tipo Büchner, un matraz Kitazato y papel filtro de con tamaño con retención de partícula de 11  $\mu\text{m}$ . El aceite residual se alimenta por la parte del embudo, y una vez activada la bomba de vacío, este empieza con el filtrado, que se deposita dentro del matraz. En esta etapa se requiere de una alimentación constante, y el volumen de aceite filtrado fue de 10 L. En esta etapa la alimentación al embudo fue de manera manual.



**Figura 2.1.** Filtración a vacío

### 2.3. Caracterización de la materia prima

Previo a la etapa de reacción, es necesario conocer la composición y algunas características del aceite residual y del gasóleo. Las pruebas realizadas al ACR son el índice de acidez, índice de saponificación, espectroscopia de infrarrojo (FTIR), composición y contenido de ácidos grasos libres presentes en el aceite, índice de yodo, densidad, viscosidad y poder calorífico. En cuanto al GOLP se le determinó la curva de destilación por el método ASTM D86, el poder calorífico y el contenido de azufre.

#### 2.3.1. Curva de destilación

Para determinar la curva de destilación se empleó el método ASTM D86 estandarizado por la ASTM Internacional que se basa en la medición por lotes de un combustible a presión atmosférica.

La curva de destilación obtenida por medio del método ASTM D86 proporciona una amplia información sobre los componentes inherentes en el petróleo crudo y sus fracciones, que cuando se combina con un modelo matemático apropiado, como un ANN (Artificial Neural Network) se puede utilizar para predecir las propiedades físicas de tales mezclas multicomponentes (Albahri, 2014; ASTM, 2019).

La determinación de la curva de destilación se llevó a cabo en el equipo Anton Para ADU 5 a una velocidad de 4.2 mL/min.

### 2.3.2. Contenido de azufre.

Dentro de las impurezas a remover por medio de los hidrotratamientos, los compuestos de azufre son de los principales a remover. En dicho trabajo de investigación el contenido de azufre se midió al gasóleo y al diesel híbrido, con la finalidad de conocer cuánto disminuye la concentración de este contaminante.

En este trabajo de investigación se utilizó un analizador de azufre XOS Sindie 7039 (Figura 2.2), el cual cumple con los requerimientos establecidos por los métodos ASTM D7039 e ISO 20884 (ASTM, 2015).



**Figura 2.1.** Analizador de azufre XOS Sindie 7039

Para llevar a cabo la medición se utilizaron 10 mL de cada muestra obtenida de producto líquido (diesel híbrido), de acuerdo con la mezcla preparada y con las diferentes temperaturas evaluadas durante la reacción de cohidroprocesamiento.

### 2.3.3. Espectrometría de infrarrojo.

La técnica de espectrofotoscopia de infrarrojo, se basa en la región infrarroja del espectro que comprende longitudes de onda desde 0.78 a 1000  $\mu\text{m}$ , es importante considerar, que existen tres regiones que son la cercana (0.78-2.5  $\mu\text{m}$ ), media (2.5-50  $\mu\text{m}$ ) y lejana (50-1000  $\mu\text{m}$ ). Con base en eso, el espectrofotómetro muestra diferentes vibraciones, por ejemplo, en el espectro cercano se perciben sobretonos de hidrógeno, para el caso del espectro medio se muestran los enlaces en las muestras, y el espectro lejano nos da las rotaciones del esqueleto, es decir la forma de la molécula. Para la medición de las muestras en el equipo, puede variar en el caso de la región donde se analizan, ya que se utilizan distintos acoplamientos y materiales, cristales de cuarzo para la región cercana, sales en la media y películas de polietileno para la lejana.

La técnica de espectroscopia de infrarrojo permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. Esto debido a que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular con frecuencia igual a la de la radiación, aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. El espectrómetro de IR con transformada

de Fourier, que por su facilidad en el manejo de muestras es el más utilizado, permite la obtención de espectros de forma rápida y precisa.

Para llevar a cabo este procedimiento se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer Frontier acoplado a un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM D7371. El equipo utilizado se muestra en la Figura 2.2.



**Figura 2.2.** Espectrómetro FTIR Perkin Elmer Frontier

#### 2.3.4. Índice de acidez.

El número de acidez total está definido por el método ASTM D664 (*Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*). La norma se refiere al concepto como un grado de oxidación e hidrólisis expresado



como la masa de hidróxido de sodio (KOH) requerida para neutralizar los ácidos contenidos en el aceite. El índice de acidez además permite conocer la calidad de un aceite o combustible.

Valores bajos del índice de acidez indican que la muestra se encuentra o fue elaborada bajo condiciones óptimas, y es considerada segura para ser utilizado como combustible en vehículos. Por el contrario, un valor alto puede ocasionar problemas de operación y corrosión en motores (Wang et al, 2008).

El método utilizado para llevar a cabo la determinación del índice de acidez consiste en una titulación utilizando de 2 g de la muestra del ACR disuelto en 25 mL de una solución 1:1 éter-etanol, una solución de hidróxido de potasio (KOH) 0.1 M como titulante, y fenolftaleína como indicador. El vire es de incoloro a rosa salmón.



**Figura 2.3.** Titulación de la mezcla ACR-éter/etanol

A partir de la Ecuación 2.1 utilizando los volúmenes obtenidos durante la titulación se calcula el valor del índice de acidez:

**Ecuación 2.1. Índice de acidez**

$$i.a. = \frac{(V_B - V_G) \cdot M \cdot 56.165}{W} [=] \frac{mg_{KOH}}{g_{aceite}}$$

Donde:

**i.a.**= Índice de acidez

**V<sub>g</sub>** = Volumen de blanco [=] mL

**V<sub>g</sub>** = Volumen gastado de la solución HCl [=] mL

**M**= Molaridad de la solución de KOH [=] 0.1 mol/L

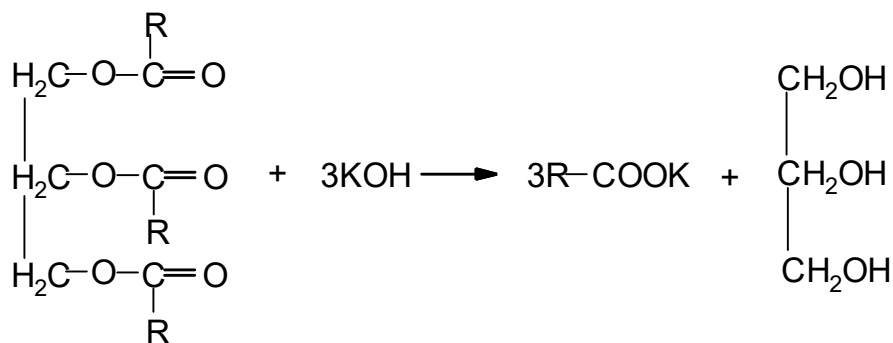
**56.165**= Masa molecular del KOH [=] g

**W** = Masa de la muestra de ACR [=] g

### 2.3.5. Índice de saponificación.

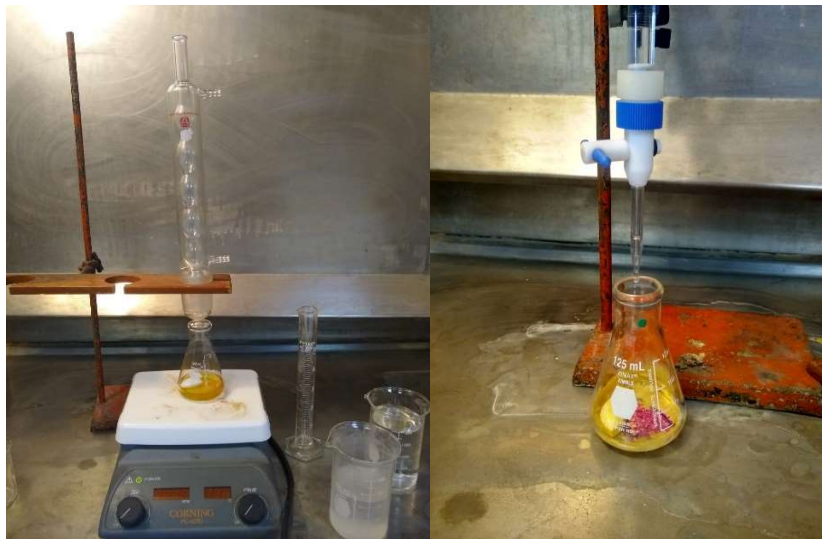
El índice de saponificación se define como la cantidad en miligramos de un álcali, generalmente el KOH, requeridos para saponificar los ácidos grasos presentes en 1 g de aceite o grasa. La cantidad de álcali requerida para saponificar el aceite dependerá del tamaño de la cadena (presencia del grupo -COOH), es decir, que los aceites con cadena corta consumen más, teniendo así un índice de saponificación mayor, a diferencia de los ácidos grasos de cadena corta que consumen

menos álcali, y que por lo tanto tienen un índice menor (Chatterjea and Shinde, 2012). Dicha reacción se observa en la Figura 2.5.



**Figura 2.4.** Reacción de saponificación

El método para la determinación del índice de saponificación está determinado por la norma ASTM D94-07 (Test Methods For Saponification Number of Petroleum Products). Este consiste en una titulación de 2 g de la muestra del ACR mezclado con 25 mL de una solución 0.5 N de KOH, una solución 0.5 M de ácido clorhídrico (HCl) como valorante y fenolftaleína como indicador. La mezcla del aceite y la solución de KOH se calientan hasta que empiece a ebullición y manteniendo el calentamiento a partir de allí por 1 hora.



**Figura 2.5.** Prueba de índice de saponificación

Para conocer el valor del índice de saponificación se calcula a partir de la ecuación 2.2:

**Ecuación 2.2.** Índice de saponificación

$$i.s. = \frac{56.165 \cdot M \cdot (V_B - V_G)}{W} [=] mg_{KOH} / g_{aceite}$$

donde:

**i.s.** = índice de saponificación

**V<sub>B</sub>** = Volumen de blanco [=] mL

**V<sub>G</sub>** = Volumen gastado de la solución HCl [=] mL

**M** = Molaridad de la solución de HCl [=] 0.5 mol/L

**56.165** = Masa molecular del KOH [=] g

**W** = Masa de la muestra del ACR [=] g

### 2.3.6. Índice de yodo

El índice de yodo es una medida del grado de insaturación de un aceite. El índice de yodo es directamente proporcional al número de enlaces mono y poliinsaturados presentes en los ácidos grasos del aceite. Generalmente, los valores de índice de yodo en grasas y aceites se expresan como los gramos de yodo absorbidos por cada 100 g del aceite o grasa analizada, considerando las condiciones a las que se lleva a cabo la prueba (Da Silva Oliveira, Neves y Ballus, 2019).

Los aceites con valores de yodo altos tienen mayor contenido de ácidos grasos insaturados, lo cual hace que sean propensos a reacciones de polimerización o autooxidación. Los aceites que tienen un número de yodo superior a 115, se consideran como aceites secantes (Tiefenbacher, 2017). Estos aceites se vuelven duros y forman una película sólida al contacto con el aire.

El protocolo por el cual se llevó a cabo esta prueba es a través de la titulación por el método de Wijs, descrito en la norma ASTM D5768. Dicho protocolo se describe a continuación:

Se pesaron 0.3 g del ACR en un matraz de 50 mL al cual se le añadieron 10 mL de cloroformo como disolvente. Posteriormente, a la solución de aceite disuelta en el cloroformo se le agregaron 25 mL de la solución de Wijs (monocloruro de yodo disuelto en ácido acético glacial) y se agitó hasta tener una mezcla perfecta la cual se dejó reposar por 30 minutos. Posteriormente, se preparó una solución de yoduro

de potasio (KI) al 15 % y se agregó a la solución de aceite. Pasados los 30 minutos se procedió a la titulación con tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0.1 N. La titulación en este procedimiento es un vire de amarillo oscuro a un amarillo claro. Al llegar a ese color, se detuvo la titulación y se agregó almidón al 1 %, logrando un vire azul oscuro, para posteriormente reanudar la titulación hasta lograr una solución incolora. El volumen en blanco se obtiene de la misma manera, sólo que sin la solución del aceite residual.



**Figura 2.6.** Muestras evaluadas

Los volúmenes gastados de la solución de aceite y de la solución en blanco durante la titulación nos ayudan a obtener el índice de yodo a través de la Ecuación 2.3:

**Ecuación 2.3. Índice de yodo**

$$i.I. = \frac{(V_B - V_G)NEq_I}{W_{oil}} 100 [=] \frac{g_I}{100g_{oil}}$$

donde:

*i.I.* = Índice de yodo [=]  $g_I/100g_{oil}$

*V<sub>g</sub>* = Volumen de blanco [=] mL

*V<sub>g</sub>* = Volumen gastado de la solución  $Na_2S_2O_3$  [=] mL

*N* = Normalidad de la solución de  $Na_2S_2O_3$  [=] 0.1 mol/L

*Eq<sub>I</sub>* = Equivalente químico del yodo [=] 0.1269 g/mg<sub>eq</sub>

*W* = Masa de la muestra del ACR [=] g

### 2.3.7. Densidad y viscosidad

Una de las propiedades más características de los fluidos (líquidos y gases) es la densidad. Esta se relaciona con la naturaleza de los elementos o compuestos del fluido y los espacios vacíos que existen entre ellos. Se define como la relación que existe entre la masa (W) y el volumen del fluido (V). Su denotación es la letra griega rho ( $\rho$ ) y la Ecuación 2.4 muestra la relación que existe y sus unidades respectivas en el SI.

**Ecuación 2.4. Densidad**

$$\rho = \frac{W}{V} [=] \frac{g}{cm^3}$$

Donde:

$\rho = \text{Densidad [=] } g/m^3$

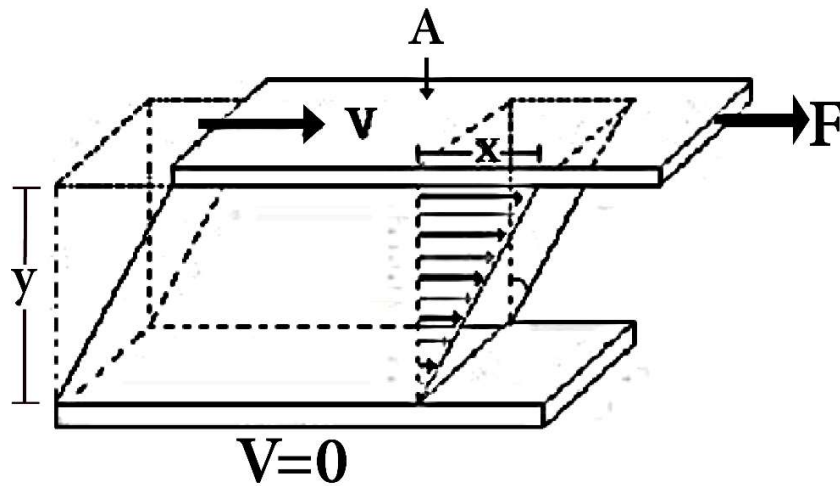
$W = \text{Masa [=] } g$

$V = \text{Volumen [=] } m^3$

La ASTM ha establecido distintos estándares para llevar a cabo la medición de esta propiedad, a través de recipientes conocidos como picnómetros, los cuales miden volúmenes con un grado alto de precisión (Mott and Untener, 2015). Existen dos tipos, el picnómetro de Bingham y el bicapilar de Lipkin. Sin embargo, la metodología usada para medir la densidad tanto del LGO como del ACR se explicará más adelante.

Para entender el concepto de viscosidad, es necesario entender antes el significado de esfuerzo y deformación. En la Figura 2.8 (Pérez-Trejo, Méndez Sánchez and Paniagua Mercado, 2010) se muestra el movimiento de un fluido entre dos placas separadas entre sí por una distancia  $y$ . La placa superior se mueve a velocidad constante gracias a una fuerza  $F$ .





**Figura 2.7.** Fluido en flujo cortante (Pérez-Trejo et al, 2010)

Este movimiento del fluido entre las placas produce un esfuerzo cortante, lo cual se debe a la fuerza que ejerce sobre el líquido. El esfuerzo cortante se define como la fuerza que se requiere para que una unidad de área de una sustancia se deslice sobre otra (Mott and Untener, 2015). La Ecuación 2.5 permite visualizar esta definición.

**Ecuación 2.5. Esfuerzo cortante**

$$\tau = \frac{F}{A} [=] \frac{N}{m^2}$$

donde:

$\tau$  = Esfuerzo cortante

$F$  = fuerza [=] N

*A= área de la placa superior [=] m<sup>2</sup>*

El esfuerzo cortante para varios fluidos como el agua, alcohol y aceite es directamente proporcional al cambio de velocidad respecto a las posiciones del fluido. En la Figura 2.8 se observa que la velocidad en la superficie inferior es igual a cero a diferencia de la placa superior donde existe mayor desplazamiento, y por lo tanto una velocidad mayor (V). Si la distancia (y) que hay entre las dos placas es pequeña, entonces la tasa de cambio de la velocidad con posición V varía en forma lineal. Esto se conoce como gradiente de velocidad o tasa cortante que es una medida de cambio de velocidad, y se define como  $\Delta V/\Delta y$ . Por lo tanto, el esfuerzo cortante queda definido de la siguiente manera:

**Ecuación 2.6.** *Esfuerzo cortante en función del gradiente de velocidad*

$$\tau = \eta(\Delta V / \Delta y)$$

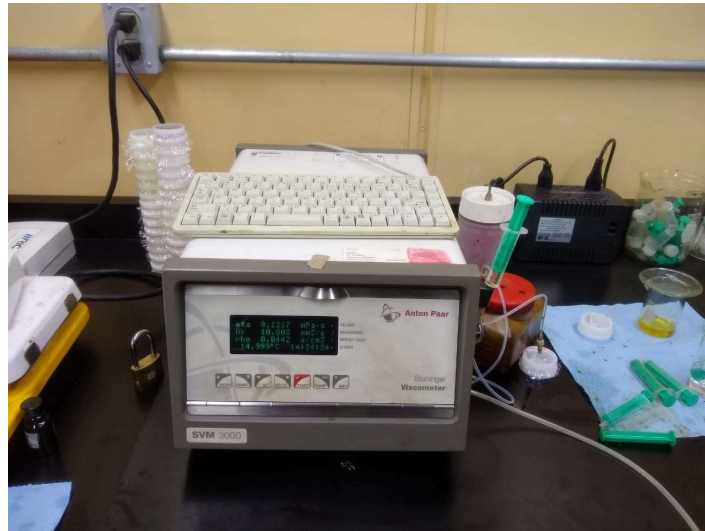
La letra griega  $\eta$  (eta) se conoce como viscosidad dinámica, aunque muchas veces también se usa como viscosidad absoluta (Mott and Untener, 2015). Por lo tanto, la viscosidad cinemática se define como la razón entre el esfuerzo de corte y el gradiente de velocidad, que se obtiene de despejar  $\eta$  en la ecuación 2.6, y representa una resistencia al fluir de ciertas sustancias. Sus unidades son el Pa\*s o Kg/ms, cuando se toma como referencia a la densidad.

Muchas veces, sobre todo en el estudio de la mecánica de los fluidos, se relaciona la viscosidad absoluta en la densidad del fluido, lo cual da origen a lo que conocemos como viscosidad cinemática. La ecuación 2.7 define a la viscosidad cinemática como la relación entre la viscosidad dinámica y la densidad del fluido.

***Ecuación 2.7. Viscosidad cinemática***

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} [=] \frac{m^2}{s}$$

La medición de estas propiedades se llevó a cabo en el viscosímetro modelo Anton Paar Stabinger SVM 3000, siguiendo los estándares ASTM D7042 y D7945, y el EN 16896. Se utilizaron volúmenes de 5-7.5 mL aproximadamente de las muestras de ACR y GLP. La ventaja del uso de este equipo es el llenado de la celda de densidad con la que cuenta en tiempo real, lo que permite mediciones más precisas. El intervalo de medición de dicho equipo es de 0.65-300 g/cm<sup>3</sup> para densidad, y de 0.2-20000 mPa\*s para la densidad dinámica. El mismo procedimiento se utilizó para la caracterización del diésel híbrido.



**Figura 2.8.** Viscosímetro Anton Paar Stabinger SVM3000

### 2.3.8. Poder calorífico.

El poder calorífico es la cantidad de energía liberada por unidad de peso o volumen de un combustible, resultado de una combustión completa cuyos productos son el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ). (Wauquier, 2004).

Para referirse al poder calorífico, existen dos tipos, poder calorífico superior (PCS) y poder calorífico inferior (PCI), y se diferencian de acuerdo con el estado del agua obtenida en la combustión, es decir si se encuentra en estado líquido (PCS) o en forma de vapor (PCI). En el caso de los motores de combustión interna, el PCI es el valor utilizado, ya que el agua, producto de la combustión, se encuentra como vapor.

El método más práctico para determinar el poder calorífico de un combustible consiste en quemar una cantidad de combustible conocida y medir el calor que esta

desprende, a través de un equipo conocido como calorímetro, donde el calor producido se absorbe por una cantidad de agua, también conocida, y la elevación de temperatura se mide. (Kattes et al, 1981).

La determinación del poder calorífico se toma como referencia el método establecido en la norma ASTM D-4868. Para lo cual se utilizó un calorímetro Parr 6200, el cual se encuentra en el Centro Mexicano para la Producción Más Limpia (CMPL).



*Figura 2.9. Calorímetro Anton Paar 6200*

## **2.4. Preparación de las mezclas**

En el presente trabajo de investigación, se prepararon las mezclas de gasóleo ligero primario y aceite comestible residual previamente filtrado y caracterizado

(GOLP/ACR). Las mezclas utilizadas en este trabajo de investigación fueron tres, las cuales contenían 5, 10 y 20 % de ACR, como se muestra en la Tabla 2.2.

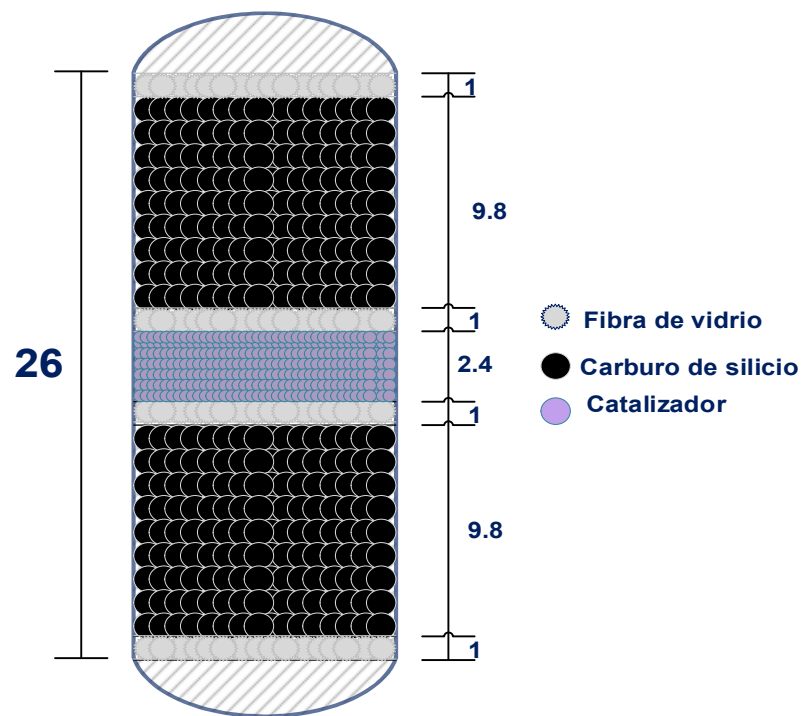
**Tabla 2.2.** Mezclas de Gasóleo Ligero Primario-Aceite comestible residual (GOLP/ACR).

Relación V/V	GOLP	ACR
95/5	95	5
90/10	90	10
80/20	80	20

## 2.5. Reacción y evaluación catalítica.

La reacción de cohidroprocesamiento se llevó a cabo en un reactor tubular con diámetro externo de 9/16" y uno interno de 5/16". El reactor posee un termopozo tubular con 1/8" de diámetro, colocado de manera coaxial. El reactor tiene La zona isotérmica, es decir, donde se carga el catalizador, tiene una longitud de 2.4 cm, está construido con acero inoxidable T-316, y tiene una temperatura máxima de operación de hasta 800°C, de acuerdo con el sistema de control. El equipo cuenta además con un sistema de desfogue de seguridad.

El lecho consiste en 1 mL de catalizador malla mesh 80-100 (0.177-0.149 mm). Además, se utilizó carburo de silicio como material inerte, con la finalidad de tener una mejor distribución del flujo de calor. Se utilizó fibra de vidrio para dividir cada una de las partes del lecho catalítico, como se observa en la Figura 2.10.



**Figura 2.10.** Distribución del lecho catalítico

El equipo opera a régimen de lecho inundado, es decir a flujo ascendente, con las cargas y catalizador mencionados anteriormente (mezcla GOLP/ACR y catalizador  $\text{CoMoP}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

### 2.5.1. Variables de operación

Las principales variables de operación son temperatura, la presión, flujo volumétrico y el espacio-velocidad, además de la relación hidrógeno/aceite (H<sub>2</sub>/Aceite), que en este caso se refiere a la mezcla GOLP/ACR. Las variables de operación para el co-hidroprocesamiento se registran en la Tabla 2.3.

El espacio tiempo se refiere a tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor, a ciertas condiciones, y está dado por la Ecuación 2.8:

***Ecuación 2.8. Espacio tiempo***

$$\tau(s) = \frac{V_{reactor}}{Q} [=] h$$

Donde:

$\tau(s)$  = espacio tiempo [=] h

$V_{reactor}$  = Volumen del reactor [=] m<sup>3</sup>

$Q$  = flujo volumétrico [=] m<sup>3</sup>/h

Por su parte, el espacio velocidad se puede definir como el tiempo que permanece un elemento de volumen de reactivo al interior del reactor, y representa el número de volúmenes de alimentación que se trata en el reactor por unidades de tiempo, sus unidades son de tiempo<sup>-1</sup>. También se conoce como la inversa del espacio tiempo, como se muestra en la Ecuación 2.9:



**Ecuación 2.9. Espacio velocidad**

$$SV = \frac{1}{\tau(s)} [=] \frac{1}{h} = h^{-1}$$

Donde:

$SV =$  espacio velocidad [=]  $h^{-1}$

$\tau(s) =$  espacio tiempo [=]  $h$

Cabe mencionar que existen dos tipos de espacio velocidad, dependiendo de la fase en la cual se encuentra. Para el caso de los líquidos se conoce como LSHV (*liquid hourly space velocity*) y GSHV (*gas hourly space velocity*) si se trata de gases (Pacheco-Jiménez, 2017).

De acuerdo con ello, es posible determinar los flujos a los cuales opera el sistema, tomando como punto de partida un valor de LHSV de  $1.5 h^{-1}$ .

Si se considera que el espacio velocidad es la inversa del espacio tiempo, entonces, el espacio velocidad viene dado por:

**Ecuación 2.10. Espacio velocidad**

$$SV = \frac{Q}{V_{\text{reactor}}} [=] h^{-1}$$

Despejando, el flujo se determina a partir de:

$$Q = SV * V_{reactor} [=] m^3/h$$

El volumen del reactor se determina a partir del diámetro interno, y la zona isotérmica que es la zona de cargado del reactor, la cual tiene una longitud de 2.4 cm. El diámetro interno del reactor es de 0.79375 cm.

Por lo tanto, el volumen es igual a:

**Ecuación 2.11. Volumen del reactor**

$$V_{reactor} = \frac{\pi d^2 L}{2} [=] cm^3$$

Sustituyendo valores:

$$V_{reactor} = \frac{\pi(0.79375cm)^2(2.4cm)}{2} = 1.1876 cm^3 = 1.1876 mL$$

El volumen real del reactor se toma considerando el volumen total menos el volumen del termopozo:

$$V_{real} = V_{total} - V_{termopozo}$$

$$V_{reactor} = \frac{\pi(0.3175cm)^2(2.4cm)}{2} = 0.19001cm^3 = 0.19001 mL$$

Entonces:

$$V_{real} = (1.1876 - 0.19001)cm^3 = 0.99759 cm^3$$

Por lo tanto, a partir del volumen se determina el flujo al cual el reactor opera:

$$Q = (1.5h^{-1})(0.99759cm^3) = 1.49637 \frac{cm^3}{h}$$

El flujo que se obtiene a partir del LHSV, es el flujo de la carga líquida, por lo que, para poder determinar los flujos del gas, en este caso del hidrógeno, se utiliza la relación hidrógeno-hidrocarburo ( $H_2$ /aceite), la cual representa la alimentación de hidrógeno respecto al de la mezcla GOLP/ACR (Bezergianni, Dagonikou and Sklari, 2016). Dicha relación se define de acuerdo con la Ecuación 2.12:

**Ecuación 2.12. Relación Hidrógeno-Aceite**

$$\text{Ratio} \frac{H_2}{\text{Aceite}} = \frac{Q_{H_2}}{Q_{\text{GOLP/ACR}}}$$

Al conocer el flujo de la carga líquida, y establecer una relación  $H_2$ /aceite de  $200 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$  para la sulfuración, y una de  $445.4 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ , los flujos de hidrógeno se calculan a partir de la ecuación anterior:

$$Q_{H_2} = (Q_{\text{GLP/AR}}) * \left( \text{Ratio} \frac{H_2}{\text{Oil}} \right) [=] \text{cm}^3/h$$

Sulfuración

$$Q_{H_2} = \left( 1.49637 \frac{\text{cm}^3}{h} \right) (200) = 299.2741 \text{ cm}^3/h$$

Para la etapa de reacción

$$Q_{H_2} = \left( 1.49637 \frac{\text{cm}^3}{h} \right) (445.4) = 666.48343 \frac{\text{cm}^3}{h}$$

### 2.5.2. Sulfuración.

Previo al inicio de la evaluación catalítica, se llevó a cabo la activación del catalizador mediante la sulfuración con disulfuro de dimetilo (DMDS). A continuación el protocolo a seguir:

1. Se ajustó el flujo de hidrógeno a 9 cm<sup>3</sup>/min y la presión a 56 kg/cm<sup>2</sup>. Posteriormente, se incrementó la temperatura del lecho catalítico desde 25 hasta 190 °C, con velocidad de 40 °C/h. Alcanzada la temperatura y la presión especificadas se alimentó el flujo requerido de GOLP/ACR+DMDS a 0.045 cm<sup>3</sup>/min y se mantuvieron las condiciones durante 1 h.
2. Luego, se incrementó la temperatura desde 190 hasta 270 °C a razón de 20 °C/h y se mantuvo las condiciones por 1 h.
3. Se incrementó la temperatura desde 270 a 290 °C a 20 °C/h y se mantuvieron las condiciones por 4 h, los flujos se muestran en la Tabla 2.3 junto con las demás variables de operación.

**Tabla 2.3.** Variables de operación para la evaluación catalítica

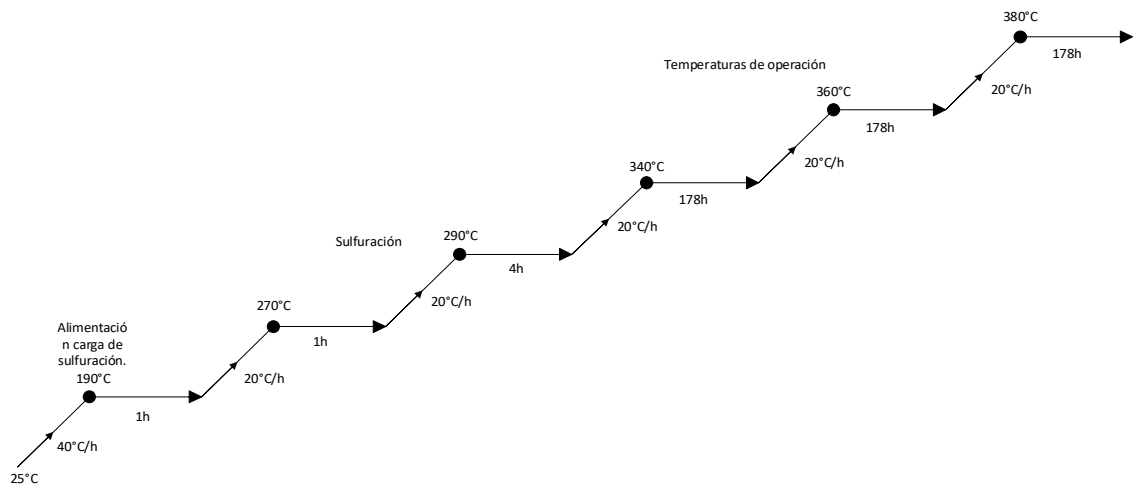
Parámetro	Carga	Valor
Presión (Kg/cm <sup>2</sup> )		56
Temperatura (°C)		340, 360, 380
LHSV (h <sup>-1</sup> )		1.5
Flujo gas (sulfuración) (cm <sup>3</sup> /min)	H <sub>2</sub>	4.9879
Flujo gas (reacción) (cm <sup>3</sup> /min)	H <sub>2</sub>	11.1081
Flujo carga (cm <sup>3</sup> /min)	GOLP/ACR+DMDS	0.025

H<sub>2</sub>: Hidrógeno; GOLP/ACR+DMDS: Gasóleo Ligero Primario/Aceite Comestible Residual+ Dimetilo de Disulfuro

### 2.5.3. Evaluación catalítica.

En la etapa de evaluación se llevó a cabo la reacción de hidrotratamiento de la mezcla de aceite vegetal y gasóleo, lo cual se describe a continuación:

1. Una vez terminada la sulfuración el flujo de hidrógeno se incrementó a 20 cm<sup>3</sup>/min y cambió la alimentación al GOLP/ACR de evaluación (0.045 cm<sup>3</sup>/h). Se mantuvo la presión de operación en 56 kg/cm<sup>2</sup>.
2. Luego de alcanzadas las condiciones se incrementó la temperatura desde 290 hasta 340 °C a razón de 20 °C/h.
3. Se mantuvieron las condiciones (Tabla 2.3) por 10 h a 340°C, y luego se recolectó el producto líquido en un frasco previamente etiquetado (estabilizado). Es indispensable mantener dichas condiciones por un lapso de 12 h para la toma de muestra (primer balance) y durante la etapa de sulfuración.
4. Esta temperatura se mantiene por 178 h, tomando los correspondientes balances cada 12 h.
5. Pasado ese tiempo la temperatura incrementa a 360 °C a la misma razón de 20 °C/h, manteniendo esa temperatura por el mismo lapso de 178 h, y repitiendo el procedimiento para la toma de balances.
6. El procedimiento es el mismo para la temperatura de 380 °C.



**Figura 2.10.** Rampas del sistema (Temperaturas)

En la Figura 2.10 se muestra la forma en cómo se lleva a cabo el incremento de las temperaturas (rampas) para cada una de las etapas y que se aplicó para cada una de las mezclas GOLP/ACR, es decir, en total se llevaron a cabo nueve evaluaciones de temperatura, tres por para cada una de las mezclas utilizadas.

---

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Caracterización del GOLP

#### 3.1.1. Poder calorífico

A través del calorímetro Anton Paar 6200, se obtuvieron los resultados de poder calorífico inferior tanto del ACR y del GOLP. Este calorímetro opera de manera manual, y cuenta con una bomba de oxígeno.

Para llevar a cabo este procedimiento se utilizó 1 g de cada muestra, calentando hasta llegar a una temperatura de 30°C, donde se obtuvo un valor de energía equivalente (EE) de 2369.05 J/°C. Los valores del poder calorífico del GOLP y del ACR se reportan en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Valores obtenidos de poder calorífico

Muestra analizada	Poder calorífico [MJ/Kg]
GLP	45.0134
ACR	39.3706

El valor obtenido del poder calorífico es un referente respecto a materia prima que quiera usarse como combustible, en este caso el valor que se obtuvo para el aceite residual comestible fue de 39.37 MJ/Kg, el cual representa un valor aceptable, considerando que para el caso del diesel comercial en México (Pemex Diesel) el valor aceptable es de al menos 40 MJ/Kg. Aunque este último valor no es una propiedad que afectó la calidad del diesel híbrido, en cuanto al contenido de azufre.

### 3.1.2. Curva de destilación del GOLP

La curva de destilación se obtuvo utilizando el método ASTM D86. Los resultados muestran que el punto inicial de ebullición (PIE) se encuentra a una temperatura de 217°C. El punto final de ebullición (PFE) es una temperatura de 347.2°C, correspondientes al 96.3% de destilado. Los resultados completos se muestran en la Tabla 3.2.

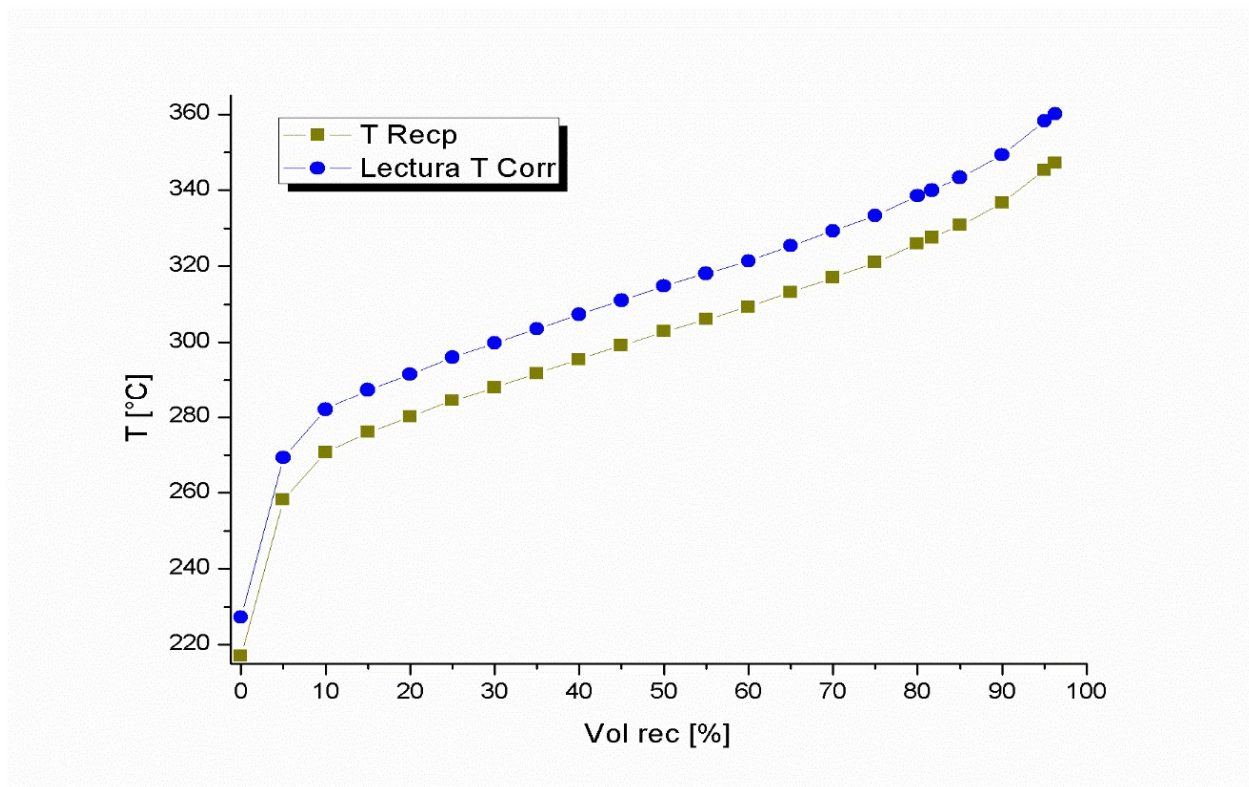
**Tabla 3.2.** Valores para curva de destilación del GOLP

	<b>V<sub>Rec</sub> (%)</b>	<b>T<sub>Rec</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>corr</sub> (°C)</b>	<b>Vel<sub>dist</sub> (mL/min)</b>	<b>V<sub>evap</sub> (%)</b>	<b>T<sub>evap</sub> (°C)</b>
<b>PIE</b>	0	217.0	227.2	935	0	-
	5	258.2	269.3	2.6	5	264.2
	10	270.7	282.0	4.4	10	280.1
	15	276.0	287.4	4.8	15	286.4
	20	280.1	291.6	4.4	20	290.4
	25	284.4	296.0	4.5	25	294.9
	30	288.1	299.8	4.3	30	298.9
	35	291.8	303.5	4.5	35	302.7
	40	295.5	307.3	4.5	40	306.4
	45	299.1	311.0	4.4	45	309.9
	50	302.8	314.8	4.5	50	313.9
	55	306.0	318.1	4.6	55	317.3
	60	309.3	321.4	4.4	60	320.4
	65	313.2	325.4	4.4	65	324.4
	70	317.0	329.3	4.7	70	328.4
	75	321.0	333.3	4.5	75	332.3
	80	326.0	338.5	4.4	80	336.9
	81.7	327.5	340.0	4.5	81.7	338.7
	85	330.7	343.3	4.3	85	342.0
	90	336.7	349.3	4.7	90	347.9
	95	345.3	358.2	2.9	95	355.8
<b>PFE</b>	96.3	347.2	360.1	2406	96.3	-

V<sub>Rec</sub>: Volumen recuperado; T<sub>Rec</sub>: Temperatura recuperada; T<sub>corr</sub>: Lectura temperatura corregida; Vel<sub>Dist</sub>: velocidad de destilación; V<sub>evap</sub>: Volumen evaporado; T<sub>evap</sub>: Temperatura de evaporación



En la Figura 3.1 se muestran la curva de destilación, utilizando los valores de la temperatura recuperada, y la lectura corregida por la presión atmosférica contra el porcentaje de volumen recuperados.



**Figura 3.1.** Curva de destilación del GOLP.

De acuerdo con las temperaturas obtenidas el rango de esta fracción contiene cadenas de con carbonos en un rango desde C<sub>12</sub> a C<sub>21</sub>.

### 3.1.3.Gravedad específica API

El valor de densidad para el GOLP se obtuvo de la misma manera que para el ACR, es decir por medio del método ASTM D7042, a una temperatura de 60 °F (15.56°C) cuyo valor fue de 0.8696 g/cm<sup>3</sup>. Este valor permite conocer la densidad relativa 15.56/15.56 (60/60), utilizando la Ecuación 3.1, y la densidad del agua a la temperatura de 60 °C (15.56 °C) la cual tiene un valor de 0.999016 g/cm<sup>3</sup>.

**Ecuación 3.1. Densidad relativa a 15.56°C**

$$d_{15.56}^{15.56} = \frac{d_{HC@15.56^{\circ}C}}{d_{H2O@15.56^{\circ}C}}$$

El valor obtenido para la densidad 15.56/15.56 fue de 0.870457. Con el valor de la densidad relativa utilizando la Ecuación 1.1, es posible conocer la gravedad API. El valor calculado fue de 31.0583 °API. En la Tabla 3.3 se reportan los valores obtenidos y calculados.

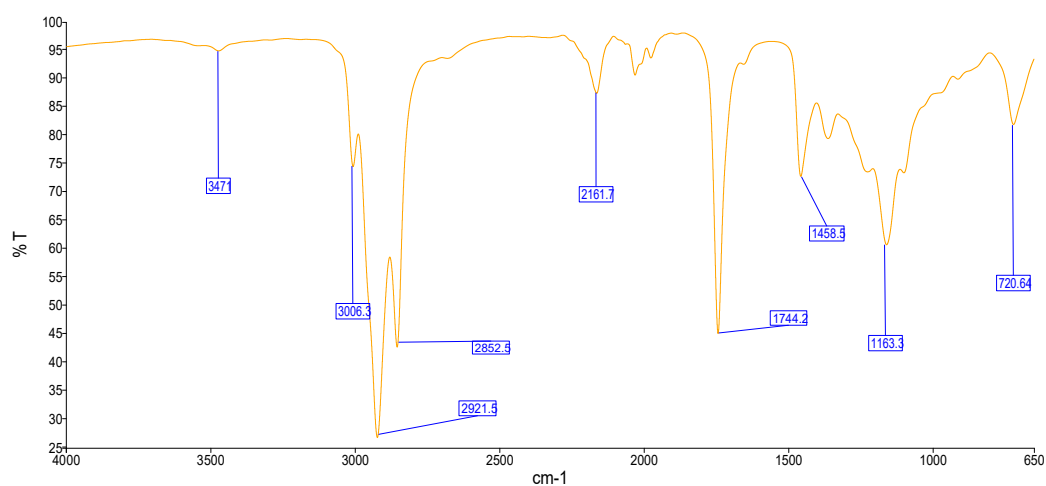
**Tabla 3.3. Densidad relativa y gravedad API del GOLP**

Propiedad	Unidades	Valor
Densidad @ 15.56 °C	g/cm <sup>3</sup>	0.8696
Densidad 15.56/15.56	Adimensional	0.8705
Gravedad API	°API	31.0583

## 3.2. Caracterización del ACR

### 3.2.1. Análisis FTIR del ACR

En el espectro de infrarrojo (Figura 3.2) se observan distintos 8 picos en distintas regiones del espectro, cuyos enlaces y grupos funcionales a los que pertenecen se muestran en la Tabla 3.4.



**Figura 3. 2.** Espectro obtenido del ACR

El espectro del aceite de cocina gastado (Figura 3.2), contiene los mismos picos que el aceite vegetal *Jatropha Curcas L*, ya que el espectro es parecido en los aceites vegetales. La banda ubicada en  $3471\text{ cm}^{-1}$ , corresponde al grupo OH, el cual se trata de un estiramiento asimétrico a comparación del aceite vegetal *Jatropha Curcas L*. el cual, al tener dos picos, implica tener un estiramiento simétrico ( $3402\text{ cm}^{-1}$ ) y uno asimétrico ( $3498\text{ cm}^{-1}$ ).

**Tabla 3.4.** Resultados del FTIR (ACR)

Número de pico	Transmitancia (%)	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional
1	18.33	2923.77	C-H (alcanos)
2	31.86	2855.41	C-H (alcanos)
3	85.91	2172.52	C - - H (alquinos)
4	82.13	2018.43	C - - H (alquinos)
5	17.7	1744.17	C - - O (aldehídos, ácidos carboxílicos)
6	42.26	1457.58	- CH <sub>3</sub> (metil)
7	18.26	1159.54	C-O (alcohol, ácidos carboxílicos)
8	32.24	720.07	C-H (anillos aromáticos/alquenos)

### 3.2.2. Índice de acidez.

Como se mencionó el método consiste en la titulación de 1 g de aceite residual en 25 mL de una solución 1:1 éter-etanol, a la cual se le añaden 4 gotas de fenolftaleína como indicador, para posteriormente titular con una solución alcohólica 0.1 N de KOH.

El volumen gastado de KOH durante la titulación fue de 0.2 mL, volviendo el vire a color rosa, con lo cual se puede obtener el valor del índice de acidez. El valor de i.a. obtenido fue de 0.6434 mg<sub>KOH</sub>/g.

### 3.2.3. Índice de saponificación

Para llevar a cabo la prueba el método para determinar el índice de saponificación se prepara una mezcla con 2 g de aceite y 25 mL de la solución 0.5 N de KOH, la cual fue sometida a calentamiento por una hora, luego de que esta empezó a ebullición.

Posteriormente, se deja enfriar a temperatura ambiente sin retirar el refrigerante, y se observa la formación de una pasta sólida, que es jabón. Para llevar a cabo la titulación se agregan 4 gotas del indicador de fenolftaleína. La solución que se utilizó para titular fue una 0.5 M de HCl.

En este caso el vire es de color rosa fuerte a incoloro, y el volumen requerido de HCl fue de 0.45 mL, con lo cual se obtuvo un valor de 185.7491 mg<sub>KOH</sub>/g, correspondiente al índice de saponificación (i.s.).

### 3.2.4. Peso molecular promedio

A partir del índice de acidez y de saponificación se puede calcular el peso molecular promedio del ACR, mediante la ecuación 3.2, obteniéndose un valor de 910.2637 g/mol.

**Ecuación 3.2. Peso molecular promedio**

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

Donde:

$PM_{KOH}$  = *Peso molecular del KOH [=] 56.165 g/mol*

$FC$  = *Factor de conversión [=] 1000*

$i.s.$  = *índice de saponificación*

$i.a.$  = *índice de acidez*

$$PM = \frac{3(56.165)}{(185.7491 - 0.6434)}(1000) = 910.2637 \text{ g/mol}$$

### 3.2.5. Índice de Yodo

El índice de yodo nos permite conocer la cantidad de ácidos grasos presentes en el aceite, ya sean mono o poliinsaturados, a través de una saturación de yodo en las dobles ligaduras.

Se obtuvo un volumen gastado de  $Na_2S_2O_3$  igual a 0.4 mL, en el caso de la prueba de índice de yodo se utilizó también almidón cuando la solución viró a una tonalidad amarillo claro, y la titulación continuó cuando al agregar el almidón cambió el amarillo a azul oscuro, la titulación finalizó cuando la solución se tornó incolora. El volumen gastado en la titulación en blanco fue de 26 mL. Con los datos obtenidos en la titulación por el método Wijs, el índice de yodo obtenido para el ACR fue de 97.85 mgI/100 g<sub>ACR</sub>.

### 3.2.6. Densidad y viscosidad

Los valores obtenidos de densidad y viscosidad se reportan en la Tabla 3.5, los cuales corresponden al ACR y al GOLP, ya que se utilizó el mismo procedimiento para ambas muestras.

**Tabla 3. 5. Densidad y viscosidad**

Propiedad	ACR	GOLP
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	0.9324	0.8696
$\eta$ [mPa*s]	143.97	11.403
$\nu$ [mm <sup>2</sup> /s]	154.41	13.114

$\rho$ =densidad;  $\eta$ = $\nu$ . dinámica;  $\nu$ =  $\nu$ . Cinemática

Se observa que los valores de viscosidad y densidad disminuyen a medida que la temperatura aumenta, de acuerdo con Santos, Santos y Souza (2005) la temperatura influye directamente en la viscosidad de un aceite virgen o gastado ya que existe un movimiento térmico entre las moléculas del aceite, reduciendo las fuerzas intermoleculares, facilitando el flujo entre ellas y reduciendo la viscosidad. Sin embargo, los valores de la viscosidad del ACR son altos, lo que indica que existe una cantidad mayor de ácidos grasos saturados (Franco and Nguyen, 2011).

En la Tabla 3.6 se registran los resultados completos de la caracterización del ACR.

**Tabla 3.6. Caracterización del ACR**

<b>Propiedad</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valor</b>	<b>Método</b>
<b>Índice de acidez</b>	mg <sub>KOH</sub> /g	0.6434	ASTM D664
<b>Índice de saponificación</b>	mg <sub>KOH</sub> /g	185.7491	ASTM D94-07
<b>Índice de yodo</b>	mg <sub>I</sub> /100g <sub>oil</sub>	97.8500	ASTM D1959
<b>Peso molecular promedio</b>	g/mol	910.2637	
<b>Poder calorífico</b>	KJ/Kg	39.3706	ASTM D4868
<b>Densidad</b>	g/cm <sup>3</sup>	0.9324	ASTM D7042
<b>Viscosidad dinámica</b>	mPa*s	143.97	ASTM D7042
<b>Viscosidad cinemática</b>	mm <sup>2</sup> /s	154.41	ASTM D7042
<b>Densidad específica 15.56-15.56 (@15.56°C)</b>	adimensional	0.9334	
<b>Gravedad API</b>	°API	20.1288	

Estos resultados demuestran, en términos generales, que el uso de este aceite presenta un alto grado de saturación de ácidos grasos, a través de los valores de viscosidad e índice de acidez. Aunque esta condición no influyó directamente en el proceso, es decir, el co-hidrotratamiento durante la etapa de evaluación catalítica no se ve afectado, sin embargo, en el producto final (diesel híbrido), este se ve reflejado ya que se presentaron viscosidades encima de los valores recomendados.



### 3.3. Caracterización del diesel híbrido

#### 3.3.1. Densidad y viscosidad

Los resultados obtenidos para dichas pruebas se reportan a continuación en la Tabla 3.7.

**Tabla 3.7. Densidad y viscosidad del diesel híbrido**

Mezcla (%ACR)	Temperatura (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\eta$ (mPaS)	$\nu$ (mm <sup>2</sup> /S)
5	340	0.8469	9.5449	11.2760
5	360	0.8442	8.8735	10.5011
5	380	0.8437	8.8675	10.5100
10	340	0.8385	9.3669	11.1710
10	360	0.8429	10.388	12.3240
10	380	0.8393	8.3833	9.9885
20	340	0.8441	9.5718	11.7390
20	360	0.8390	8.7009	10.3700
20	380	0.8378	8.6155	10.2830

$\rho$ =densidad;  $\eta$ = $\nu$ . dinámica;  $\nu$ =  $\nu$ . Cinemática

Los valores obtenidos tanto en densidad como de viscosidad (dinámica y cinemática) muestran la misma tendencia, es decir disminuyen de acuerdo con la temperatura a la cual estas se obtuvieron a través de la reacción de cohidroprocesamiento. Sin embargo, los valores de viscosidad cinemática representan un valor alto respecto a lo establecido para el diesel comercial de Pemex y establecido en la NOM-016-CRE-2016, que establecen que este valor debe estar en un intervalo de entre 1.9 a 4.1 mm<sup>2</sup>/s. Esto indica que existe una mayor resistencia al flujo del diesel

híbrido respecto al del diesel comercial, aunque no afecta directamente al funcionamiento dentro del motor. Ya que como se observa en el caso de la densidad los valores obtenidos, están dentro del rango que establece Bezergianni y Dimitriadis (2013), quienes establecen que un rango aceptable para el diesel híbrido es de entre 0.781 a 0.85 g/cm<sup>3</sup>, que además es un valor menor al del diesel convencional dentro de ese mismo estudio.

### 3.3.2. Contenido de azufre

Previamente se obtuvieron los contenidos de azufre del GOLP y las mezclas utilizadas en este trabajo de investigación, para posteriormente determinar la conversión de dicho contaminante, respecto al obtenido en el diesel híbrido obtenido en las reacciones de co-hidroprocesamiento.

**Tabla 3.8.** *Contenido de azufre en las mezclas GOLP/ACR.*

<b>Mezcla GOLP-ACR</b>	<b>Contenido azufre (ppm)</b>
GOLP	14351
5%	13633
10	12915
20	11480

En la Tabla 3.9 se registran los valores del contenido de azufre del gasóleo y diesel híbrido obtenido en el co-hidroprocesamiento, de acuerdo con la temperatura de reacción y de cada una de las mezclas que entran al sistema de reacción. Los

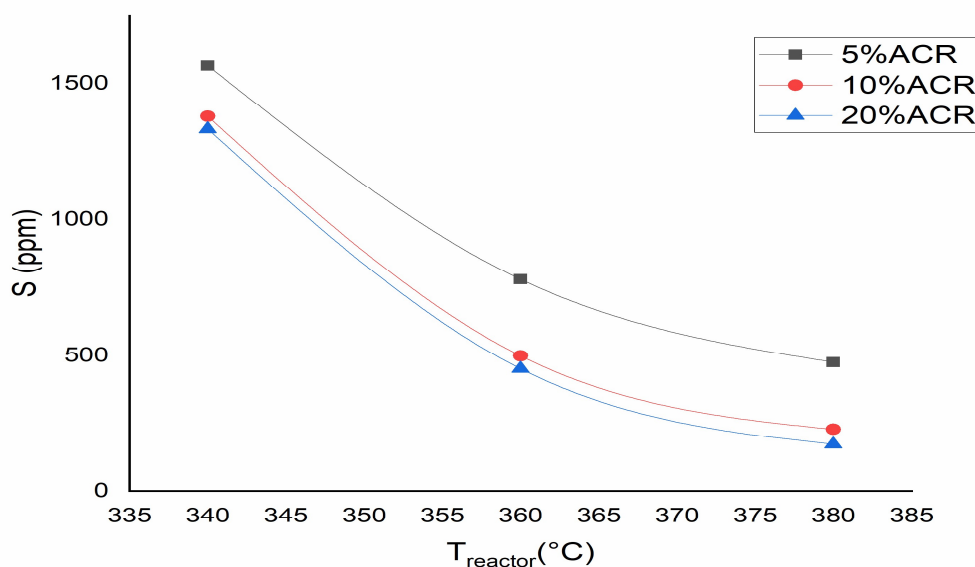
datos del contenido de azufre para una reacción de HDS con gasóleo se tomaron del trabajo realizado por Ortega-Niño y Ortega-Corona (2018).

**Tabla 3.9.** Contenido de azufre en el diesel híbrido

<b>T<sub>reac</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>S<sub>GOLP</sub></b> <b>(ppm)</b>	<b>S<sub>5%ACR</sub></b> <b>(ppm)</b>	<b>S<sub>10%ACR</sub></b> <b>(ppm)</b>	<b>S<sub>20%ACR</sub></b> <b>(ppm)</b>
<b>340</b>	2388.42	1566.38	1379.16	1332.60
<b>360</b>	866.13	780.39	499.22	451.41
<b>380</b>	483.56	475.41	229.40	173.67

La mezcla que presentó la mayor disminución fue la que contenía 20 % ACR a una temperatura de 380 °C (Figura 3.3). Esto nos indica que existe una relación entre la temperatura y la concentración de aceite en las mezclas para llevar a cabo este tipo de reacciones (cohidroprocesamiento). De acuerdo con esto resultados se resaltan que este tipo de reacciones no se ven afectadas por el uso de aceites, en este caso un aceite residual, al contrario se favorecen. Huber, O'Connor y Corma (2007) mencionan que esto se debe a que probablemente las reacciones de este tipo se llevan a cabo en distintos sitios al de una HDS convencional con cortes de petróleo. Adicionalmente, Tóth, Baladincz y Hancsók (2012) sugieren que la concentración de aceite respecto a la de hidrocarburos no sea mayor al 15 %, debido a que la disminución de azufre se ve afectada cuando se tienen mayores concentraciones, principalmente la actividad dentro de los sitios activos del catalizador.

La disminución del contenido de azufre en el diesel híbrido se ve favorecida por el efecto de la temperatura, y por la adición del aceite comestible residual. Se observa que la mayor remoción de azufre se logró a la temperatura de 380°C, es decir, la temperatura más alta en este trabajo, lo que comprueba lo escrito por diversos autores como Bezergianni y Dimitriadis (Bezergianni and Dimitriadis, 2013b), Huber, O'Connor y Corma (2007), quienes mencionan que el tratamiento de fracciones de petróleo en combinación con mezclas de aceites, se ve favorecido a temperaturas más altas, lo que nos indica que la conversión de azufre se favorece a temperaturas mayores (Marafi *et al.*, 2019). Sin embargo, hay que tener cuidado al aumentar esta variable ya que temperaturas muy altas favorecerían la formación de coque.



**Figura 3.3.** Disminución del contenido de azufre

### 3.3.3. Cinética

#### 3.3.3.1. Conversión

La conversión de azufre puede calcularse con los datos obtenidos del contenido de azufre del diesel híbrido y el inicial del GOLP, utilizando la Ecuación 3.3. Los resultados se muestran en la Tabla 3.10:

**Ecuación 3.3. Conversión (Ramírez et al, 2004)**

$$x_A = \frac{S_f - S_p}{S_f}$$

Donde:

$X_A$  = Conversión de la reacción

$S_p$  = Concentración de azufre en el producto (%S en peso).

$S_f$  = Concentración de azufre en la alimentación (%S en peso).

**Tabla 3.10. Conversión de azufre**

Mezcla (%ACR)	T <sub>reactor</sub> (°C)	x <sub>A</sub>	Rendimiento (%)
5%	340	0.8851	88.5
5%	360	0.9486	94.9
5%	380	0.9651	96.5
10%	340	0.8932	89.3
10%	360	0.9618	96.2
10%	380	0.9822	98.2
20%	340	0.8839	88.4
20%	360	0.9606	96.1
20%	380	0.9849	98.5

T<sub>Reactor</sub>: Temperatura dentro del reactor para la evaluación catalítica

El uso de las mezclas de hidrocarburos con otro tipo de aceites, como la utilizada en este trabajo demostró que favorece la disminución de la concentración de azufre en el producto obtenido, en la todas las mezclas evaluadas se observaron que la conversión estaba por alrededor del 90 % respecto a lo que se alimenta al reactor. En términos generales, la disminución de azufre se favorece a temperaturas mayores y respecto al uso de mezclas, la concentración de aceite también juega un papel importante, favoreciendo la remoción de este contaminante, sin embargo, es importante tomar en cuenta los estudios realizados por Tóth, Baladincz y Hancsók (2011).

### 3.3.3.2. Constante de velocidad

Es posible determinar la constante de velocidad (aparente), a través de la siguiente ecuación (Ramírez *et al.*, 2004; Santolalla-Vargas *et al.*, 2020)

#### **Ecuación 3.4.** Constante (aparente) cinética de velocidad

$$k_{HDS} = \frac{LHSV}{n-1} \left( \frac{1}{S_p^{n-1}} - \frac{1}{S_f^{n-1}} \right)$$

donde:

**$k_{HDS}$** : Constante de velocidad aparente de HDS ((%S en peso)<sup>1-n</sup> h<sup>-1</sup>).

**LHSV**: Flujo de líquido (mL/h) / Volumen de catalizador (mL).

**n**: Orden de reacción.

*Sp*: Concentración de azufre en el producto (%S en peso).

*Sf*: Concentración de azufre en la alimentación (%S en peso).

Para este cálculo se evaluaron distintos ordenes de reacción, sin embargo, se consideró el valor de 2.1 (n=2.1). Las constantes de velocidad obtenidas (aparentes) se muestran en la Tabla 3.11.

**Tabla 3.11.** Constantes de velocidad para n=2.1

$T_{\text{reactor}} (^{\circ}\text{C})$	$k$ (5%ACR)	$k$ (10%ACR)	$k$ (20%ACR)
340	$3.8068 \times 10^{-4}$	$4.4338 \times 10^{-4}$	$4.6186 \times 10^{-4}$
360	$8.6126 \times 10^{-4}$	$1.4310 \times 10^{-3}$	$1.6029 \times 10^{-3}$
380	$1.1512 \times 10^{-3}$	$3.4153 \times 10^{-3}$	$4.6511 \times 10^{-3}$

### 3.3.3.3. Energía de activación

La energía de activación es un parámetro determinado de manera experimental midiendo la velocidad de una reacción a distintas temperaturas. La ecuación de Arrhenius (Ecuación 3. 5) permite conocer la energía de activación.

#### **Ecuación 3.5.** Ecuación de Arrhenius

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

donde:

$k$ = Constante de velocidad

$A$ = Constante de Arrhenius

$E_a$ = *Energía de activación*

$T$ = *Temperatura de reacción*

$R$ = *Constante de los gases ideales= 8.314 J/mol K*

La forma logarítmica de la ecuación de Arrhenius es una representación de la ecuación de la recta del tipo  $y=mx+b$ , con la cual es posible determinar de manera gráfica la energía de activación.

***Ecuación 3.6. Ecuación de Arrhenius en forma logarítmica***

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

La determinación de la  $E_a$  por medio de este método se llevó a cabo graficando en el eje de las abscisas  $1/T$ , y en el de las ordenas  $\ln k$ , y a través de una regresión lineal se puede conocer los valores de  $\ln A$  (b) y de  $E_a/R$  (m).

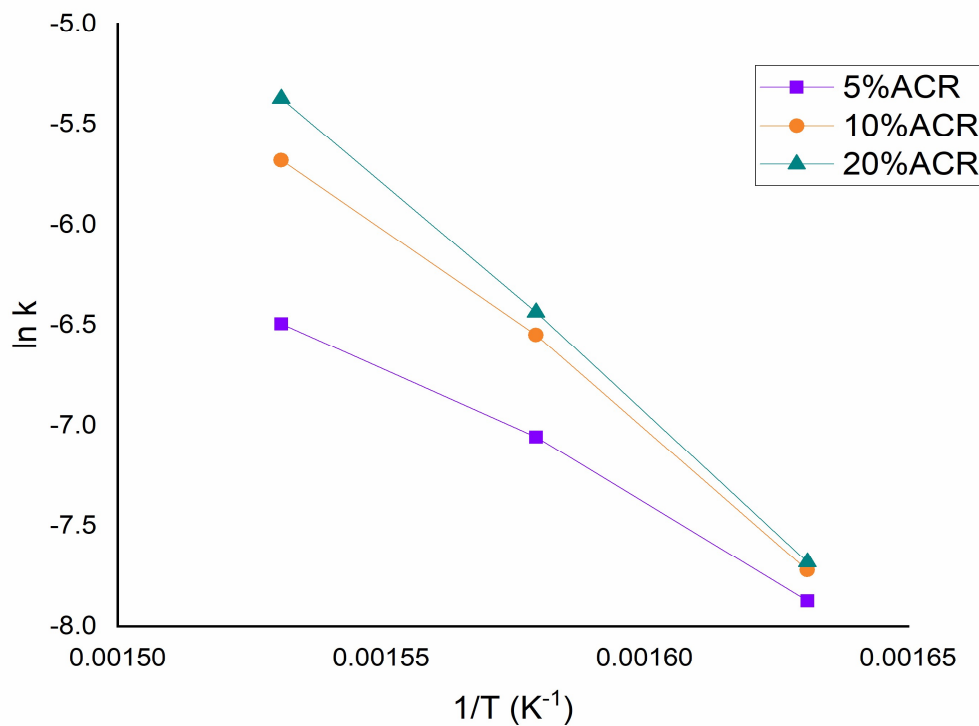
Se tomaron en cuenta los valores de la constante de velocidad aparentes calculados previamente para un orden de reacción de 2.1. Los valores graficados se reportan en la Tabla 3.12. Para este cálculo se consideraron los valores de la temperatura en Kelvin.



**Tabla 3.12.** Valores para la gráfica de Arrhenius (Arrhenius plot)

Mezcla (%ACR)	T <sub>Reactor</sub> (K)	1/T	k	ln k
5%	613.15	0.001631	3.8068x10 <sup>-4</sup>	-7.873545
5%	633.15	0.001579	8.6126x10 <sup>-4</sup>	-7.057109
5%	653.15	0.001531	1.1512x10 <sup>-3</sup>	-6.494284
10%	613.15	0.001631	4.4338x10 <sup>-4</sup>	-7.721078
10%	633.15	0.001579	1.4310x10 <sup>-3</sup>	-6.549374
10%	653.15	0.001531	3.4153x10 <sup>-3</sup>	-5.679485
20%	613.15	0.001631	4.6186x10 <sup>-4</sup>	-7.680254
20%	633.15	0.001579	1.6029x10 <sup>-3</sup>	-6.435967
20%	653.15	0.001531	4.6511x10 <sup>-3</sup>	-5.370658

Para el cálculo de la constante de velocidad se tomó como orden de reacción 2.1, esto se debe a que al utilizar otros valores no se formaba una línea recta para cada una de las mezclas que se evaluaron.



**Figura 3. 4.** Gráfica de Arrhenius para n=2.1

La gráfica de Arrhenius obtenida muestra que se forman tres líneas rectas correspondientes a cada mezcla de acuerdo con el contenido de ACR en la alimentación. Por medio de una regresión con la ecuación de la recta del tipo  $y=mx+b$  ( $y=\ln k$ ;  $m=E_a/R$ ;  $b=\ln A$ ) se pudieron determinar los valores de la energía de activación y la constante de Arrhenius los cuales se reportan en la Tabla 3.13.

Para la energía de activación:

$$m = -\frac{E_a}{R} \therefore E_a = -(m \cdot R)$$

Para la constante de Arrhenius:

$$b = \ln A \therefore A = \exp(b)$$

**Tabla 3.13.** Energías de activación y constante de Arrhenius

Mezcla (% ACR)	m (-E <sub>a</sub> /R)	b (ln A)	A	E <sub>a</sub> (KJ/mol)
5%	-13831.2562	14.7180	2.4659x10 <sup>6</sup>	114.9931
10%	-20465.3758	25.6946	1.4423x10 <sup>11</sup>	170.1491
20%	-23136.0514	30.0699	1.1461x10 <sup>13</sup>	192.3531

Es importante mencionar que el orden de reacción supuesto fue de 2.1, ya que con un orden menor no se formaba una línea recta para la muestra con 5 % de ACR, sin embargo, para un orden mayor no se cumplía con esta linealidad para la mezcla de 10 %. Para la mezcla con el 20 % de ACR el comportamiento siempre fue hacia una línea recta sin importar el orden al cual se evaluó.

Con base en los resultados obtenidos, se observa que existe una mayor energía de activación a medida que la concentración de ACR era mayor. Se entiende que la velocidad de la reacción sería más lenta a medida que se tiene mayor cantidad de ACR, debido a que la energía de activación es inversamente proporcional a la velocidad de la reacción.

Adicionalmente, sería de gran ayuda poder evaluar más catalizadores para observar el comportamiento en cuanto a este parámetro (E<sub>a</sub>) y determinar cuál sería el mejor para este tipo de reacciones de co-hidroprocesamiento.

### 3.4. Optimización

Al llevar a cabo un proceso químico, siempre se buscan los mejores resultados, es decir, aprovechar de manera adecuada los recursos y el mayor rendimiento en la obtención de los productos deseados. Una de las herramientas más utilizadas para el diseño de un nuevo proceso es lo que se conoce como optimización de procesos.

Con el software Design Expert se llevó a cabo el análisis de los resultados para determinar cuáles son las condiciones óptimas para una mejor conversión del azufre de acuerdo con los datos obtenidos en la caracterización del diesel híbrido. El diseño de experimentos consideró las variables de temperatura y concentración de aceite en la mezcla, utilizando los valores a los cuales se llevó a cabo el desarrollo experimental. La Tabla 3.14 muestra los datos utilizados.

**Tabla 3.14. Diseño experimental**

Factor	Variable	Unidad	Tipo	Mínimo	Máximo	Cod. bajo	Cod. Alto	Media	Dvn. Est.
A	T	K	Num	613.00	653.00	-1 ↔ 613.00	+1 ↔ 653.00	633.00	17.32
B	C <sub>ACR</sub>	%V	Num	5.00	20.00	-1 ↔ 5.00	+1 ↔ 20.00	11.67	6.61

T= Temperatura; C<sub>ACR</sub>= Concentración de ACR; Cod= Codificado; Dvn. Est= Desviación estándar

Para llevar a cabo el análisis de resultados se utilizaron los datos utilizados en el diseño experimental (temperatura y concentración de ACR) y se tomaron como

respuestas los datos experimentales del contenido de azufre final en el diesel híbrido y la remoción. Estos datos se reportan la Tabla 3.15.

**Tabla 3.15. Datos para el análisis experimental**

<b>Std</b>	<b>Cor</b>	<b>Factor 1 A: T (K)</b>	<b>Factor 2 B: C<sub>ACR</sub> (%V)</b>	<b>Respuesta 1 S (ppm)</b>	<b>Respuesta 2 Remoción (%)</b>
1	1	613	5	1566.38	88.51
5	4	633	5	1379.16	89.32
2	7	653	5	1332.6	88.39
7	2	613	10	780.39	94.86
9	5	633	10	499.22	96.18
8	8	653	10	451.41	96.06
3	3	613	20	475.41	96.51
6	6	633	20	229.4	98.22
4	9	653	20	173.67	98.49

Cor: corrida experimental

Este análisis se llevó cabo por medio de un diseño central compuesto de experimentos que permitió aplicar la metodología de superficie de respuesta (RSM), que permitió encontrar los puntos óptimos en este experimento.

### 3.4.1. Modelos

El análisis se realizó con un modelo cuadrático, que fue el que mejor se ajustó a las variables de temperatura (A) y la concentración de ACR (B), Se obtuvieron dos modelos (ecuaciones), una para predecir el contenido de azufre final, y el otro para la remoción. Los modelos obtenidos se describen a continuación:

***Ecuación 3.7. Modelo para predecir el contenido de azufre (ppm)***

$$S_{cont} = 1.00811 \times 10^5 - 303.85325 \cdot T - 255.90093 \cdot C_{ACR} - 0.087357 \cdot T \cdot C_{ACR} + 0.235125 \cdot T^2 + 9.426 \cdot C_{ACR}^2$$

***Ecuación 3.8. Modelo para predecir la remoción de azufre (%)***

$$R = -648.92224 + 2.4243 \cdot T + 0.504664 \cdot C_{ACR} + 0.003279 \cdot T \cdot C_{ACR} - 0.001925 \cdot T^2 - 0.0792 \cdot C_{ACR}^2$$

Donde

**S<sub>cont</sub>**= Contenido de azufre [=] ppm

**R**= Remoción [=] %

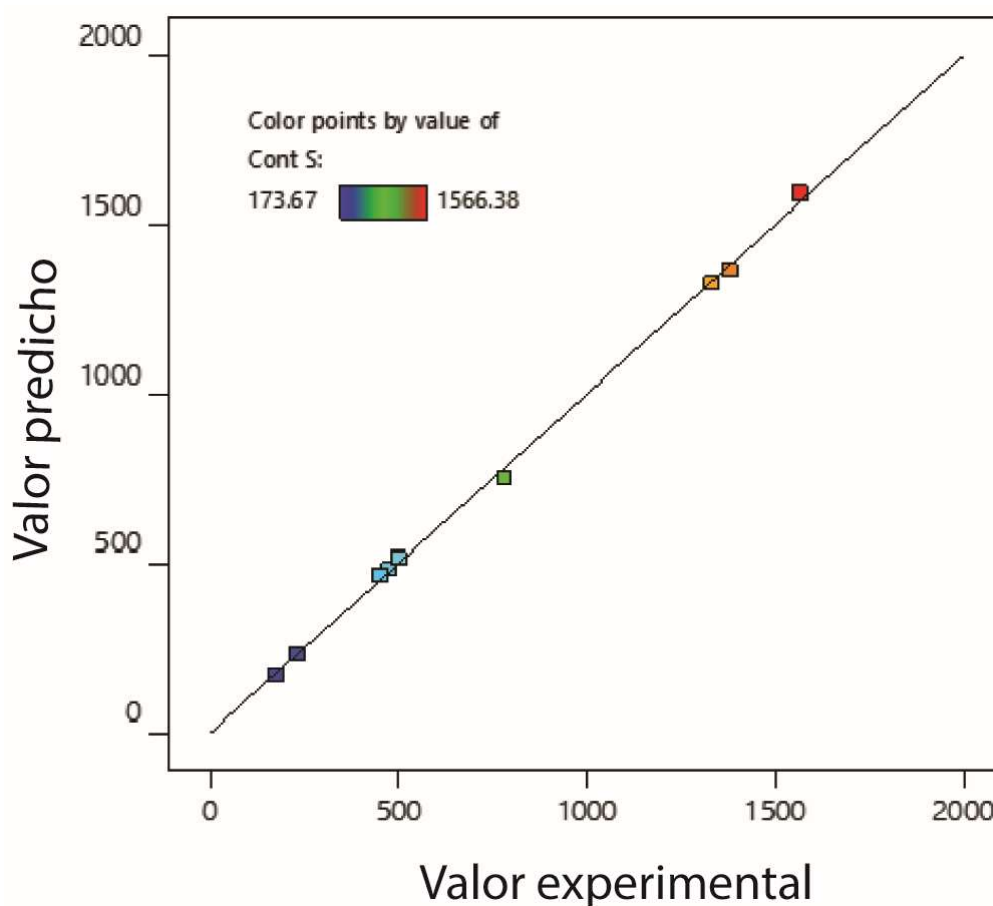
**C<sub>ACR</sub>**= Contenido aceite comestible residual [=] %V

**T**= Temperatura [=] K

En ambos casos, los modelos se ajustan para predecir una respuesta correspondiente a la respuesta deseada, utilizando las mismas unidades para cada una de las variables que están dentro de la ecuación. Es importante mencionar que estos modelos no deben usarse para determinar el impacto relativo de cada variable

(T y Cont<sub>ACR</sub>) porque los coeficientes se escalan para acomodar las unidades de cada variable.

A través de ambos modelos se determinaron los valores predichos, es decir los valores teóricos que se deben obtener con las condiciones dadas. En la Figura 3.5 se grafican los valores correspondientes al contenido de azufre.



**Figura 3.5.** Contenido de azufre predicho vs experimental

Es posible observar que existen desviaciones respecto a la línea recta formada en cuanto a los valores predichos y los experimentales, lo cual se conoce como residuales, y cuyos valores se reportan en la Tabla 3.16.

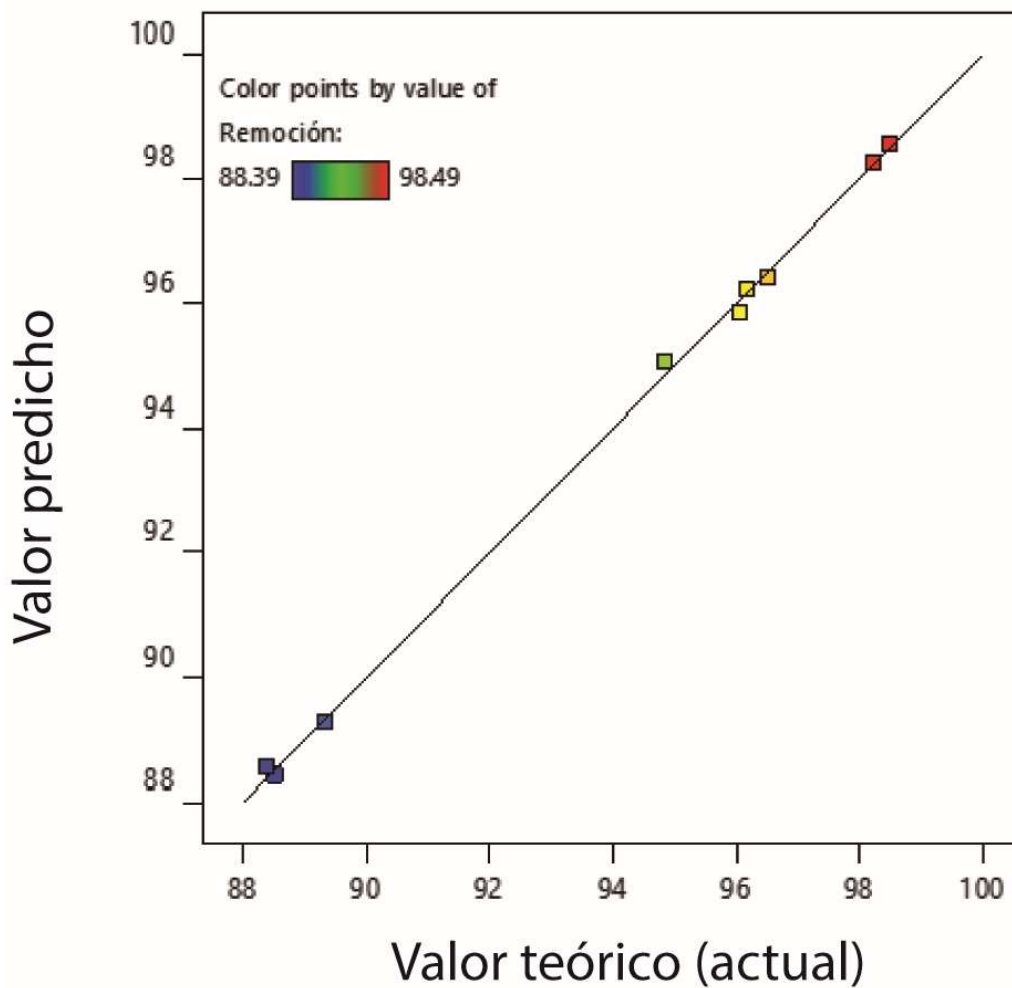
**Tabla 3.16.** Valores residuales correspondientes al contenido de azufre

Valor experimental	Valor predicho	Residual
1332.60	1324.96	7.64
780.39	749.53	30.86
1379.16	1363.35	15.81
475.41	482.82	-7.41
499.22	514.31	-15.09
1566.38	1589.83	-23.45
229.40	230.13	-0.7267
451.41	467.19	-15.78
173.67	165.53	8.14

A pesar de que estos valores representan una desviación de los valores que se desearían obtener, se sigue manteniendo una tendencia hacia un menor contenido a medida que las variables de la temperatura y contenido de ACR aumentan en el diesel híbrido.

El Modelo para determinar el porcentaje de remoción permitió, al igual que en el caso del contenido de azufre conocer los valores predichos. En la Figura 3.6, se muestra un gráfico donde los valores predichos y los valores teóricos calculados se evalúan.





**Figura 3.6.** Remoción de azufre (valores teóricos y valores predichos)

Al igual que en el gráfico correspondiente al contenido de azufre, se observan valores residuales, los cuales se reportan en la Tabla 3.17.

**Tabla 3.17.** Residuales correspondientes al porcentaje de remoción

<b>Valor teórico</b>	<b>Valor predicho</b>	<b>Residual</b>
88.39	88.56	-0.1662
94.86	95.04	-0.1826
89.32	89.25	0.0667
96.51	96.43	0.0831
96.18	96.21	-0.0333
88.51	88.41	0.0995
98.22	98.25	-0.0333
96.06	95.84	0.2160
98.49	98.54	-0.0498

A pesar de que existe una desviación respecto al modelo, estos valores residuales son pequeños, es decir, existe poca diferencia respecto a los valores calculados a partir de los datos experimentales (teóricos) y los obtenidos a partir del modelo, sin embargo, se llevó cabo la metodología de superficie de respuesta, para conocer los puntos óptimos de operación.

### 3.4.2. Superficie de respuesta

La SRM se utilizó con la finalidad de conocer las condiciones óptimas a las cuales llevar a cabo esta reacción. Se tomaron como referencia los datos de temperatura y el contenido de ACR en las mezclas, dentro de los intervalos a los que se llevó a cabo el co-hidroprocesamiento.

Se hallaron 3 posibles soluciones tomando como criterios de evaluación los resultados obtenidos de contenido de azufre en el diesel híbrido, y tomando como un intervalo de remoción entre 80 y 100 %. En la Tabla 3.18 se reportan dichas soluciones encontradas.

**Tabla 3.18.** Soluciones óptimas encontradas

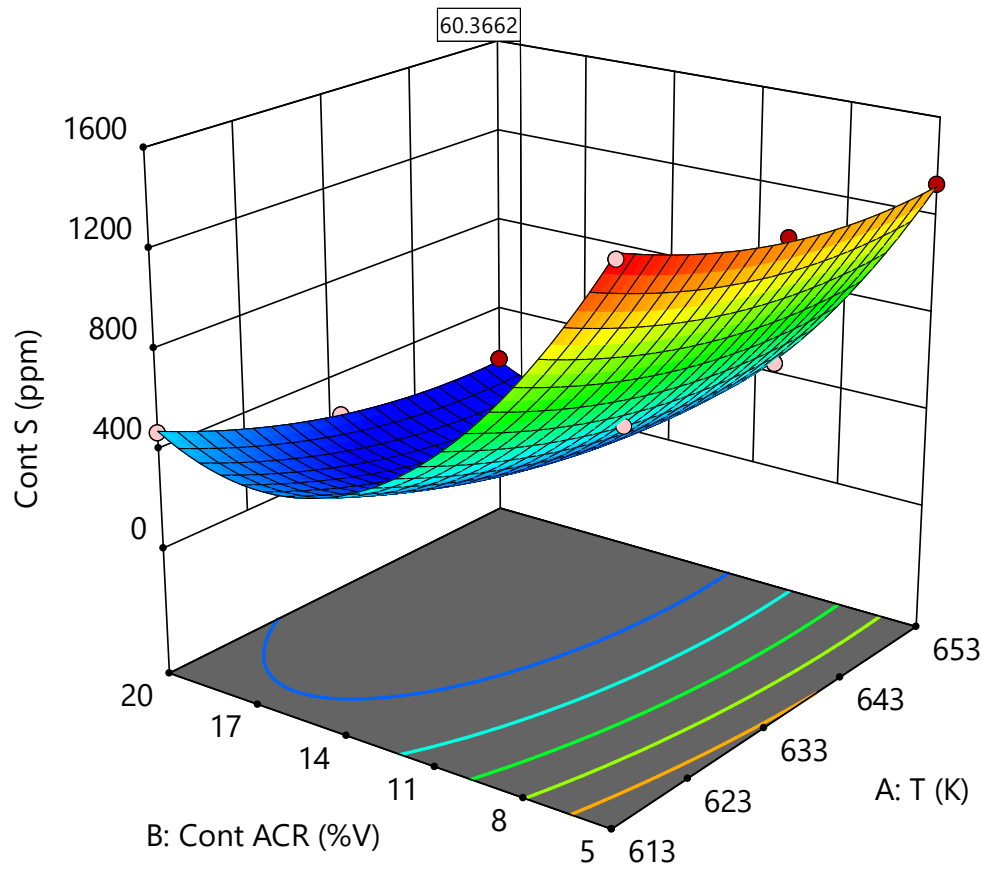
Solución	T (K)	C <sub>ACR</sub> (%V)	S (ppm)	Remoción (%)	Deseable
1	<b>643.711</b>	<b>16.506</b>	<b>60.432</b>	<b>99.563</b>	<b>0.989</b>
2	643.642	16.513	60.606	99.563	0.989
3	643.861	16.516	60.040	99.563	0.989

Se encontró que la solución 1 es donde se obtienen mejores resultados en cuanto a menor contenido de azufre. A continuación en la Figuras 3.7 y 3.8 se muestra un gráfico donde se encuentra dicha solución.

173.67  1566.38

X1 = A: T

X2 = B: Cont ACR

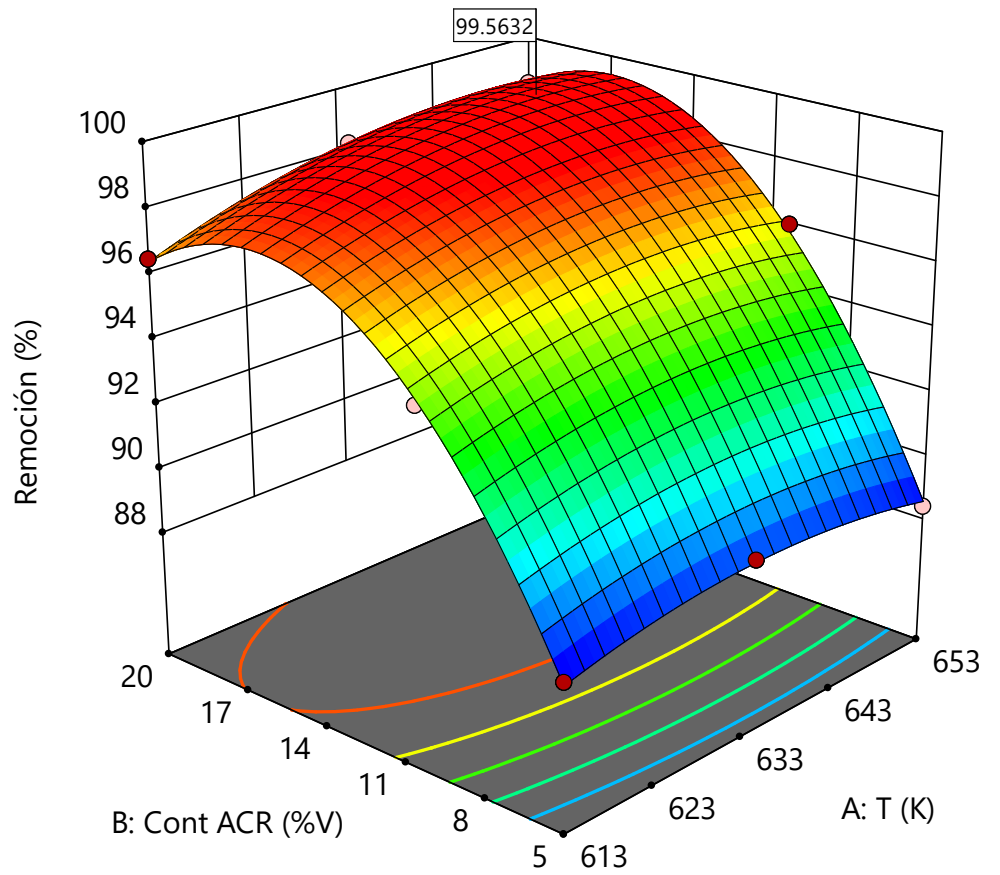


**Figura 3.7.** Superficie de respuesta para el contenido de azufre

88.39  98.49

X1 = A: T

X2 = B: Cont ACR



**Figura 3.8.** Superficie de respuesta para el porcentaje de remoción

De acuerdo con estas soluciones encontradas, las condiciones ideales para tener mejores resultados (respuestas) sería llevar a cabo la reacción a una temperatura de 643.7 K (373.7 °C) y con una mezcla que contenga 16.5%V de ACR. Además, estos resultados muestran que es posible obtener mejores resultados de los obtenidos de manera experimental. A pesar de que se logró una disminución notable en cuanto al contenido de azufre, la NOM-016-CRE-2016, indica que el contenido mínimo debería ser de 15 ppm correspondiente a las áreas metropolitanas de la Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey, y hasta 500 ppm para el resto del país, por lo cual se llevó a cabo una evaluación con esos límites, es decir entre 15 y 500 ppm, y un intervalo de remoción de entre 90 y 100 %. Esta evaluación encontró dos posibles soluciones reportadas en la Tabla 3.19.

**Tabla 3.19.** Soluciones óptimas con base en los límites de la NOM-016

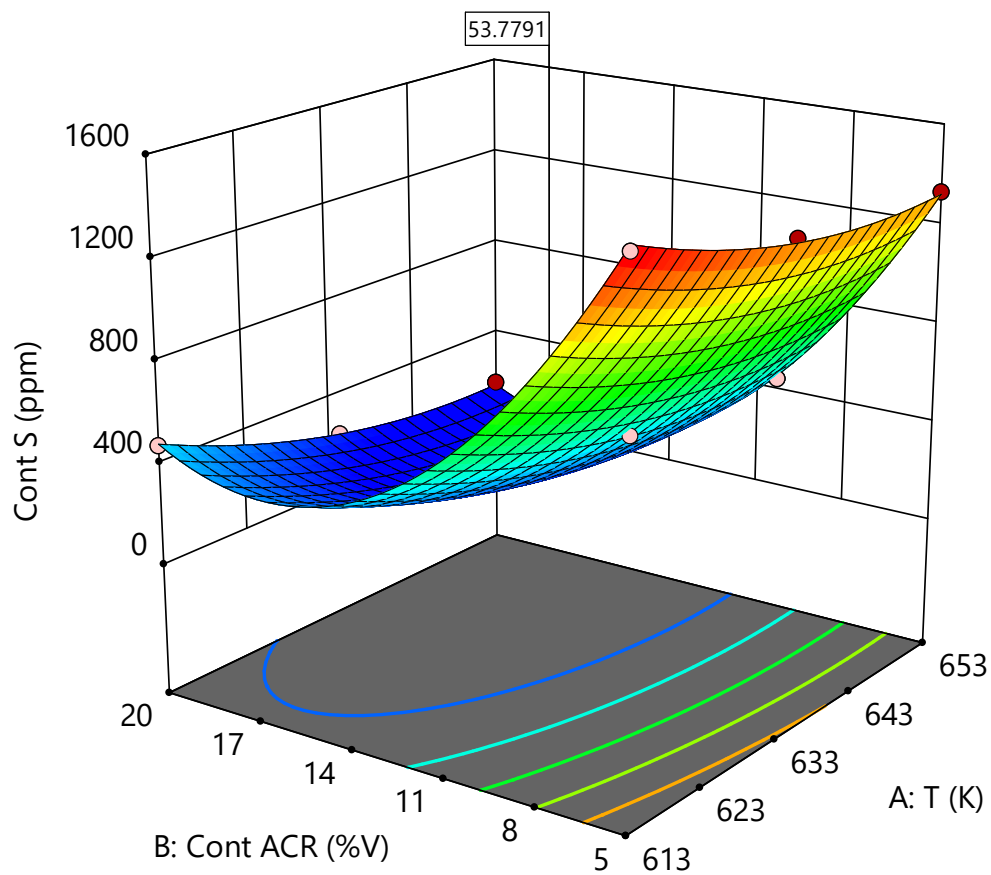
<b>Solución</b>	<b>T (K)</b>	<b>C<sub>ACR</sub> (%V)</b>	<b>S (ppm)</b>	<b>Remoción (%)</b>	<b>Deseable</b>
<b>1</b>	<b>647.736</b>	<b>16.583</b>	<b>53.770</b>	<b>99.533</b>	<b>0.937</b>
2	647.567	16.563	53.896	99.536	0.937

La solución que se tomó como referencia fue la primera, cuyos puntos graficados se muestran en las Figuras 3.9 y 3.10.

173.67  1566.38

X1 = A: T

X2 = B: Cont ACR

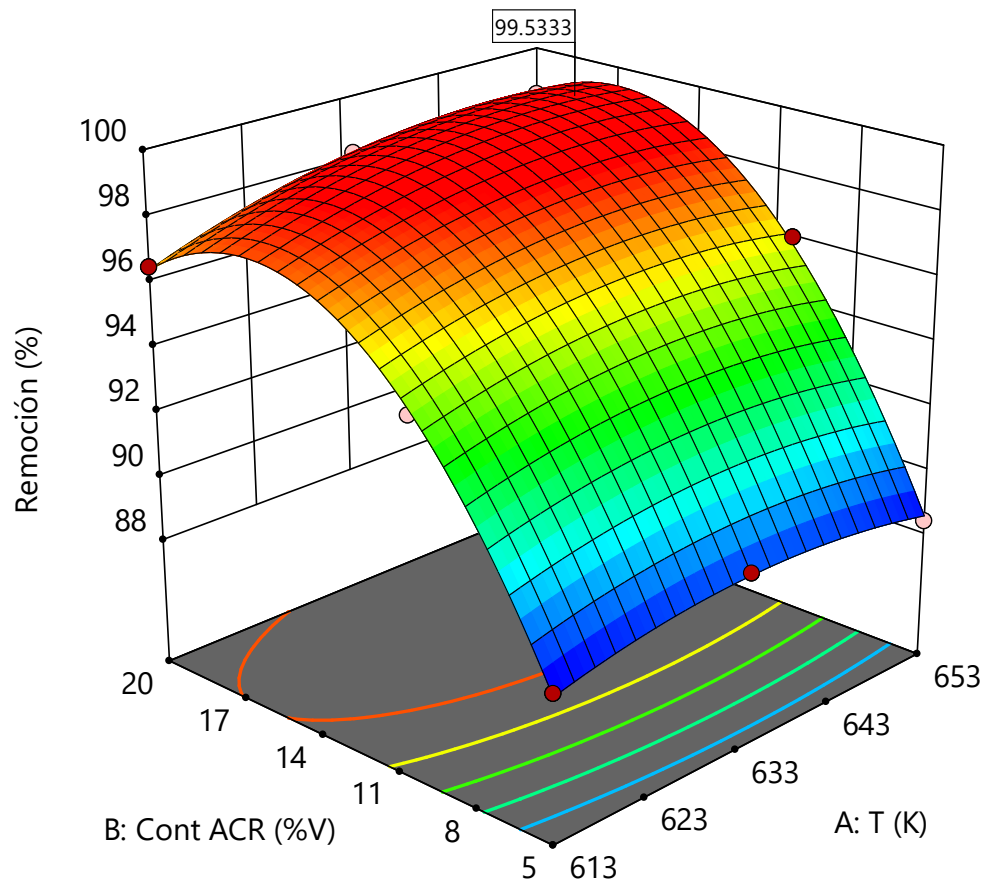


**Figura 3.9.** Superficie de respuesta para el contenido de azufre (solución ideal)

88.39  98.49

X1 = A: T

X2 = B: Cont ACR



**Figura 3.10.** Superficie de respuesta para porcentaje de remoción (solución ideal)



Es notable que considerando los límites establecidos en la NOM-016, que existe una disminución en cuanto al contenido de azufre, y por la tanto se logra un porcentaje de remoción mayor. Las condiciones ideales para llevar a cabo el co-hidroprocesamiento sería una temperatura de 647.7 K (377.6 °C) con una mezcla que contenga 16.58 %V de ACR, que logró una mayor remoción de azufre. La solución que se seleccionó es ligeramente mayor en cuanto a la temperatura de la solución 2, lo cual demuestra además que la mayor remoción se logra a una temperatura mayor, en este caso la temperatura se incrementa 0.2 °C, lo que es suficiente para tener un contenido de azufre menor.

Algo que es importante mencionar que de acuerdo con esta optimización, la concentración de ACR en la mezcla es menor que la máxima utilizada de manera experimental que fue de 20 %V. Esto se debe a que la naturaleza del aceite contiene compuestos más saturados y aumentar su concentración en la mezcla estos muestran menor grado de remoción, como se observó en los resultados experimentales, que a pesar de que el contenido de azufre fue menor con 20 %V de ACR, al calcular el grado de remoción es menor que con una mezcla de 10 %V. Además, Tóth, Baladincz y Hancsók (2012) señalan que el utilizar mezclas con un porcentaje mayor a 15 afecta de manera significativa la conversión.

## 4. Conclusiones

En este trabajo de investigación se estudió la reacción de hidrodesulfuración de una mezcla gasóleo ligero primario y aceite comestible residual en una planta de microrreacción a condiciones similares a las que se lleva a cabo el proceso industrial de hidrodesulfuración de destilados intermedios, obteniéndose como producto un diesel híbrido con un contenido de azufre de 173.67 ppm lo que representa una remoción del 96.7% con respecto a la concentración de azufre inicial en el gasóleo ligero primario.

La caracterización previa del aceite residual comestible permitió conocer la calidad de esta materia prima. Las propiedades que sobresalen son el valor del poder calorífico y viscosidad. La viscosidad muestra que existe un alto grado de saturación en la materia prima utilizada al tener un valor de 143.97 mPa\*s. Esta condición se vio reflejada en la viscosidad del diesel híbrido al obtenerse resultados más altos de los esperados. El poder calorífico representó un valor aceptable para el uso de aceites vegetales como materia prima en la producción de combustibles la cual está dentro del rango del diésel comercial de PEMEX, obteniéndose un valor de 39.37 MJ/Kg.

La optimización de la reacción de hidrodesulfuración usando la metodología de superficie de respuesta permitió obtener teóricamente una mezcla (diesel híbrido) con un contenido de 53 ppm a una temperatura de 377 °C utilizando una mezcla con un contenido de 16.58 %V de aceite comestible residual. Esta mezcla

no cumple contenido establecido en la NOM-016-CRE-2016 que es de 15 ppm para el área metropolitana de la Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey.

En este trabajo las variables que favorecieron la conversión de azufre fueron la temperatura de reacción y la concentración de aceite comestible residual en la mezcla. El efecto de la temperatura muestra que a medida que está se incrementa, el contenido de azufre es menor. En el caso de la concentración de aceite en la mezcla se observó que el contenido de azufre disminuye respecto al valor inicial del gasóleo. La mayor remoción de azufre se obtuvo a 380 °C y con una mezcla con 20 %V de aceite comestible residual, a estas condiciones se obtuvieron 173.67 ppm de azufre en el diesel híbrido.

El diesel híbrido obtenido logró una buena conversión de azufre, sin embargo, no se logró llegar al contenido deseado de 15 ppm, aunque de acuerdo con la NOM-016-CRE-2016 el resultado obtenido cumple para zonas que no forman parte del área metropolitana de la Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey. Por lo tanto, para obtener resultados más favorables es necesario el control de las variables del proceso, es decir, la temperatura, la concentración de aceite en la mezcla, y adicionalmente el espacio velocidad, cuya variable fue constante para este estudio.

## Nomenclatura

**%V:** Porcentaje en volumen

**A:** Constante de Arrhenius

**ACR:** Aceite comestible residual

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Alúmina/Óxido de aluminio

**ASTM:** American Society for Testing and Materials

**Co:** Cobalto

**CoMo:** Sistema catalítico cobalto-molibdeno

**CoMoP:** Sistema catalítico cobalto-molibdeno adicionado con fósforo

**CRE:** Comisión Reguladora de Energía

**DMDS:** Disulfuro de dimetilo

**E<sub>a</sub>:** Energía de activación

**FTIR:** Fourier Transform Infrared (Espectroscopia de infrarrojo por la transformada de Fourier)

**GOLP:** Gasóleo ligero primario

**HCl:** Ácido clorhídrico

**HDO:** Hidrodeoxigenación

**HDS:** Hidrodesulfuración

**KOH:** Hidróxido de potasio

**LHSV:** Liquid Hourly Space Velocity (Espacio velocidad)

**Mo:** Molibdeno

**n:** Orden de reacción

**NaOH:** Hidróxido de sodio

**Ni:** Níquel

**NiMo:** Sistema catalítico níquel-molibdeno

**NOM:** Norma Oficial Mexicana

**NO<sub>x</sub>:** Óxidos de nitrógeno

**PEMEX:** Petróleos Mexicanos

**P:** Fósforo

**ppm:** Partes por millón

**R:** Constante de los gases ideales

**RSM:** Response Surface Methodology (Metodología de supercie de respuesta)

**S:** Azufre

**SO<sub>x</sub>:** Óxidos de azufre

## Glosario

**Aceite:** Líquido viscoso con una composición orgánica de lípidos, es decir, ácidos grasos de diferentes tipos. La proporción de esos ácidos grasos son los que le dan las propiedades principales a cada aceite. Generalmente se extraen de las semillas, plantas o incluso algas.

**Aceite residual:** Residuo a partir del uso de aceites de cocina (domésticos) o industriales, que ha sido sometido a calentamiento.

**Aceite virgen:** Aceite de origen vegetal fresco, es decir, que no ha sido sometido a ningún tratamiento o fuente de calor posterior a su obtención.

**Biorefinería:** Conjunto de procesos para la conversión de la biomasa en productos de mayor valor agregado. Este término es análogo al concepto de una refinería convencional de petróleo.

**Catalizador:** Sustancia que orienta la velocidad de una reacción química, pudiéndose recuperar sin cambios esenciales en su forma o composición al final de la reacción. Modifica la velocidad de la reacción al modificar el mecanismo por el cual transcurre, disminuyendo las barreras energéticas y favoreciendo una reacción frente a otras.

**Combustible:** Sustancia usada para proveer energía o calor al llevarse a cabo su proceso de combustión. Generalmente se asocian a compuestos orgánicos. Ejemplos de ellos son los que se obtienen en procesos de refinación como gasolina, turbosina y diesel.

**Combustible verde (biocombustible):** Combustibles obtenidos a partir de biomasa proveniente de actividades, agrícola, pecuaria, silvícola, acuicultura, algacultura, residuos de la pesca, domésticas, comerciales, industriales, de microorganismos, y de enzimas, así como sus derivados, producidos, por procesos tecnológicos sustentables que cumplan con las especificaciones y normas de calidad establecidas por la autoridad.

**Constante cinética de velocidad ( $k$ ):** La constante de proporcionalidad que expresa la relación que existe entre la velocidad de la reacción y la concentración de los reactivos que intervienen.

**Conversión ( $x_A$ ):** Es la relación entre la concentración del producto formado y la cantidad de reactivo que se alimenta, y está definida en función del reactivo limitante.

**Diesel:** Combustible obtenido en procesos de refinación a partir de fracciones intermedias de la destilación atmosférica. Su rango de destilación oscila entre 200 y 380 °C, con una viscosidad que no debe exceder 25 a 40 °C. Un contenido de azufre recomendado es de entre 10 y 15 ppm.

**Diesel híbrido:** Biocombustible producto de un co-hidroprocesamiento de una mezcla de un corte del petróleo y un aceite de origen diferente al fósil, que se lleva a cabo en una unidad convencional de refinación.

**Diesel verde:** Biocombustible producto del hidrotratamiento de aceites vegetales con características similares al diesel convencional.

**Energía de activación ( $E_a$ ):** Energía mínima requerida para iniciar una reacción química. La energía de activación representa la energía promedio que las moléculas deben adquirir para poder participar en la reacción. Este concepto fue introducido por Svante Arrhenius.

**Gasóleo:** Destilado intermedio del petróleo con cadenas de carbonos entre 12 y 18, y del cual se pueden obtener combustibles como el diesel y la turbosina. Se obtiene en un rango de temperaturas de 250 a 310°C.

**Gasóleo ligero primario (GOLP):** Es uno de los destilados intermedios provenientes de la unidad de destilación primaria (atmosférica).

**Hidrotratamiento:** Proceso que utiliza una corriente de hidrógeno y otra de hidrocarburo, cuya finalidad es la remoción de contaminantes como azufre, nitrógeno, oxígeno o metales que pudieran afectar la calidad de los productos o dañar los equipos del proceso.

**Hidrodesulfuración:** Se trata del hidrotratamiento utilizado para la remoción de azufre.



**Motor de combustión interna:** Motor térmico en el que parte de la energía liberada al quemar el combustible en el interior del cilindro se transforma en trabajo, mediante un desplazamiento relativo de un mecanismo pistón-cilindro.

**Óxidos de nitrógeno (NOx):** Cada uno de los compuestos formados por el oxígeno y el nitrógeno, como óxido nítrico (NO), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O),

**Óxidos de azufre (SOx):** Óxido procedente de la combustión del azufre contenido en los combustibles fósiles. Ejemplo de ellos son el trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>) y dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>).

**Química verde:** Diseño de productos y procesos menos dañinos al medio ambiente. También se conoce como química sustentable. Este proceso se aplica durante todo el ciclo de vida de un producto.

**Refinería:** Complejo con los principales procesos de refinación del petróleo para la obtención de productos como combustibles. Generalmente estos tipos de procesos requieren el uso de catalizadores y condiciones controladas de temperatura, presión y flujo.

**Velocidad de la reacción (r<sub>a</sub>):** La rapidez a la que se lleva a cabo una reacción química, generalmente se expresa en términos de las concentraciones del producto o reactivos consumidos por unidad de tiempo.

---

## Referencias Bibliográficas

Afshar Taromi, A. and Kaliaguine, S. (2018) 'Green diesel production via continuous hydrotreatment of triglycerides over mesostructured  $\Gamma$ -alumina supported NiMo/CoMo catalysts', *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V., 171, pp. 20–30. doi: 10.1016/j.fuproc.2017.10.024.

Aitani, A. M. (2004) 'Oil Refining and Products', in *Encyclopedia of Energy*. Elsevier, pp. 715–729. doi: 10.1016/B0-12-176480-X/00259-X.

Albahri, T. A. (2014) 'Specific Gravity, RVP, Octane Number, and Saturates, Olefins, and Aromatics Fractional Composition of Gasoline and Petroleum Fractions by Neural Network Algorithms', *Petroleum Science and Technology*, 32(10), pp. 1219–1226. doi: 10.1080/10916466.2011.647203.

American Society for Testing and Materials (ASTM) (2006) *D1959-97 Standard Test Method for Iodine Value of Drying Oils and Fatty Acids (Withdrawn 2006)*. West Conshohocken, PA, USA.

American Society for Testing and Materials (ASTM) (2014a) *D129-13 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (General High Pressure Decomposition Device Method)*. West Conshohocken, PA, USA.

American Society for Testing and Materials (ASTM) (2014b) *D7371-12 Standard Test Method for Determination of Biodiesel (Fatty Acid Methyl Esters) Content in Diesel Fuel Oil Using Mid Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR-PLS Method)*. West Conshohocken, PA, USA.

American Society for Testing and Materials (ASTM) (2015) *D7039-15a Standard Test Method for Sulfur in Gasoline, Diesel Fuel, Jet Fuel, Kerosine, Biodiesel, Biodiesel Blends, and Gasoline-Ethanol Blends by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*. West Conshohocken, PA, USA.

American Society for Testing and Materials (ASTM) (2016a) *D4294-16 Método de prueba estándar para determinación de azufre en petróleo y productos derivados del petróleo mediante espectrofluorimetría de rayos X por dispersión de energía*. West Conshohocken, PA, USA. Available at: [www.astm.org](http://www.astm.org).

American Society for Testing and Materials (ASTM) (2016b) *D6751-15 Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock*. West Conshohocken, PA, USA.

American Society for Testing and Materials (ASTM) (2016c) *D7945-16 Standard Test Method for Determination of Dynamic Viscosity and Derived Kinematic Viscosity of Liquids by Oscillating Piston Viscometer*. West Conshohocken, PA, USA.

American Society for Testing and Materials (ASTM) (2017a) *D4868-17 Standard Test Method for Estimation of Net and Gross Heat of Combustion of Hydrocarbon*

---

---

*Burner and Diesel Fuels*. West Conshohocken, PA, USA.

American Society for Testing and Materials (ASTM) (2017b) *D8045-17 Standard test method for acid number of crude oils and petroleum products by catalytic thermometric titration*. West Conshohocken, PA, USA.

American Society for Testing and Materials (ASTM) (2017c) *D94-07 (2017) Standard Test Methods for Saponification Number of Petroleum Products*. West Conshohocken, PA, USA.

American Society for Testing and Materials (ASTM) (2018) *ASTM D664-18 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*. West Conshohocken, PA, USA.

American Society for Testing and Materials (ASTM) (2019a) *D6370-99 Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*. West Conshohocken, PA, USA.

American Society for Testing and Materials (ASTM) (2019b) *D86-18 Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure*. West Conshohocken, PA, USA.

American Society for Testing and Materials (ASTM) (2019c) *D975-19b Standard Specification for Diesel Fuel*. West Conshohocken, PA, USA.

American Society for Testing and Materials (ASTM) (2020) *D7042-20 Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)*. West Conshohocken, PA, USA.

Anastas, P. T. and Warner, J. C. (1998) *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford, UK: Oxford University Press.

Aslam, M., Kothiyal, N. C. and Sarma, A. K. (2015) 'True boiling point distillation and product quality assessment of biocrude obtained from *Mesua ferrea* L. seed oil via hydroprocessing', *Clean Technologies and Environmental Policy*. Springer Verlag, 17(1), pp. 175–185. doi: 10.1007/s10098-014-0774-z.

Bender, T. A., Dabrowski, J. A. and Gagné, M. R. (2018) 'Homogeneous catalysis for the production of low-volume, high-value chemicals from biomass', *Nature Reviews Chemistry*. Springer US, 2(5), pp. 35–46. doi: 10.1038/s41570-018-0005-y.

Bezergianni, S., Dagonikou, V. and Sklari, S. (2016) 'The suspending role of H<sub>2</sub>O and CO on catalytic hydrotreatment of gas-oil; Myth or reality?', *Fuel Processing Technology*. Elsevier, 144, pp. 20–26. doi: 10.1016/j.fuproc.2015.12.007.

Bezergianni, S. and Dimitriadis, A. (2013a) 'Comparison between different types of renewable diesel', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 110–116. doi: 10.1016/j.rser.2012.12.042.

- Bezergianni, S. and Dimitriadis, A. (2013b) 'Temperature effect on co-hydroprocessing of heavy gas oil-waste cooking oil mixtures for hybrid diesel production', in *Fuel*, pp. 579–584. doi: 10.1016/j.fuel.2012.08.006.
- Bezergianni, S., Dimitriadis, A., Kikhtyanin, O. and Kubička, D. (2018) 'Refinery co-processing of renewable feeds', *Progress in Energy and Combustion Science*. Elsevier Ltd, pp. 29–64. doi: 10.1016/j.pecs.2018.04.002.
- Bezergianni, S., Dimitriadis, A. and Meletidis, G. (2014) 'Effectiveness of CoMo and NiMo catalysts on co-hydroprocessing of heavy atmospheric gas oil-waste cooking oil mixtures', *Fuel*, 125, pp. 129–136. doi: 10.1016/j.fuel.2014.02.010.
- Bungay, H. R. (1982) 'Biomass Refining', *Science*, 218(4573), pp. 643–646. doi: 10.1126/science.218.4573.643.
- Cao, N. Y. P., Celse, B., Guillaume, D., Guibard, I. and Thybaut, J. W. (2020) 'Stabilization time modeling for hydroprocessing: Identification of the dominant factors', *Chemical Engineering Science*. Elsevier Ltd, 213. doi: 10.1016/j.ces.2019.115392.
- Castañeda, L. C., Muñoz, J. A. D. and Ancheyta, J. (2011) 'Comparison of approaches to determine hydrogen consumption during catalytic hydrotreating of oil fractions', *Fuel*, 90(12), pp. 3593–3601. doi: 10.1016/j.fuel.2010.11.047.
- Chatterjea, M. N. and Shinde, R. (2012) *Textbook of Medical Biochemistry*. 8th Editio, *Medical Biochemistry*. 8th Editio. Edited by R. Saxena. New Delhi, India: Jaypee Brothers Medical Publishers (P) Ltd.
- Chrysikou, L. P., Dagonikou, V., Dimitriadis, A. and Bezergianni, S. (2019) 'Waste cooking oils exploitation targeting EU 2020 diesel fuel production: Environmental and economic benefits', *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd, 219, pp. 566–575. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.211.
- Dagonikou, V., Bezergianni, S. and Karonis, D. (2018) *Co-hydroprocessing of Light Cycle Oil with Waste Cooking Oil, Materials Today: Proceedings*. Available at: [www.sciencedirect.com/www.materialstoday.com/proceedings2214-7853](http://www.sciencedirect.com/www.materialstoday.com/proceedings2214-7853).
- Demirbas, A. (2008) *Biodiesel*. First Edit. London, UK: Springer London. doi: 10.1007/978-1-84628-995-8.
- Demirbas, A. (2009) *Progress and recent trends in biodiesel fuels, Energy Conversion and Management*. London, UK: Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.enconman.2008.09.001.
- Demirbas, A. and Demirbas, M. F. (2010) *Algae Energy: Algae as a New Source of Biodiesel, Green Energy and Technology*. doi: 10.1007/978-1-84996-050-2.
- Domínguez-Barroso, M. V., Herrera, C., Larrubia, M. A. and Alemany, L. J. (2016) 'Diesel oil-like hydrocarbon production from vegetable oil in a single process over Pt-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/C combined catalysts', *Fuel Processing Technology*. doi:

---

10.1016/j.fuproc.2016.02.032.

Dragone, G., Kerssemakers, A. A. J., Driessen, J. L. S. P., Yamakawa, C. K., Brumano, L. P. and Mussatto, S. I. (2020) 'Innovation and strategic orientations for the development of advanced biorefineries', *Bioresource Technology*. Elsevier, 302(January), p. 122847. doi: 10.1016/j.biortech.2020.122847.

Franco, Z. and Nguyen, Q. D. (2011) 'Flow properties of vegetable oil-diesel fuel blends', *Fuel*, 90(2), pp. 838–843. doi: 10.1016/j.fuel.2010.09.044.

Fraser, S. (2014) 'Distillation in Refining', in *Distillation*. Elsevier, pp. 155–190. doi: 10.1016/B978-0-12-386876-3.00004-1.

Galanopoulos, C., Kenkel, P. and Zondervan, E. (2019) 'Superstructure optimization of an integrated algae biorefinery', *Computers & Chemical Engineering*. Elsevier Ltd, 130, p. 106530. doi: 10.1016/j.compchemeng.2019.106530.

Gary, J. H., Handweck, G. E. and Kaiser, M. J. (2007) *Petroleum Refining: Technology and Economics*. 5th Editio, *Petroleum Refining: Technology and Economics*. 5th Editio. New York, NY, USA: CRC Press Taylor & Francis Group. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000925099487025X>.

Gousi, M., Andriopoulou, C., Bourikas, K., Ladas, S., Sotiriou, M., Kordulis, C. and Lycourghiotis, A. (2017) 'Green diesel production over nickel-alumina co-precipitated catalysts', *Applied Catalysis A: General*, 536, pp. 45–56. doi: 10.1016/j.apcata.2017.02.010.

Hajjari, M., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M. and Ghanavati, H. (2017) 'A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, pp. 445–464. doi: 10.1016/j.rser.2017.01.034.

Hingsamer, M. and Jungmeier, G. (2019) 'Biorefineries', in *The Role of Bioenergy in the Bioeconomy*. Elsevier, pp. 179–222. doi: 10.1016/B978-0-12-813056-8.00005-4.

Huber, G. W., O'Connor, P. and Corma, A. (2007) 'Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures', *Applied Catalysis A: General*, 329, pp. 120–129. doi: 10.1016/j.apcata.2007.07.002.

Hussein, K. A.-A. and Mohammed, A. A. (2013) *Petroleum Economics and Engineering*. Third edit, *Petroleum Economics and Engineering*. Third edit. Edited by T. & F. Group. Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group. doi: 10.1201/9781482277029.

IEA-Bionergy Task 42 (2019) *Biorefining in a Circular Economy*. Available at: <http://task42.ieabioenergy.com> (Accessed: 4 February 2020).

Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) (2019) *Parque vehicular*.

---

- Available at:  
[https://www.inegi.org.mx/temas/vehiculos/default.html#Informacion\\_general](https://www.inegi.org.mx/temas/vehiculos/default.html#Informacion_general)  
(Accessed: 10 June 2019).
- De Jong, E. and Jungmeier, G. (2015) 'Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries', in *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*. London, UK: Elsevier, pp. 3–33. doi: 10.1016/B978-0-444-63453-5.00001-X.
- Karagölge, Z., Gür, B., Üniversitesi, I., Bilimleri, F. and Dergisi, E. (2016) 'Sustainable Chemistry: Green Chemistry Sürdürülebilir Kimya: Yeşil Kimya', *J. Inst. Sci. & Tech. Chemistry Education*, 6(62), pp. 89–96. doi: .21597/jist.2016218851.
- Karakoulia, S. A., Heracleous, E. and Lappas, A. A. (2019) 'Mild hydroisomerization of heavy naphtha on mono- and bi-metallic Pt and Ni catalysts supported on Beta zeolite', *Catalysis Today*. Elsevier, (February), pp. 1–11. doi: 10.1016/j.cattod.2019.04.072.
- King, A. G. and Wright, M. W. (2007) 'Rudolph Diesel Meets the Soybean: "Greasing" the Wheels of Chemical Education', *Journal of Chemical Education*, 84(2), p. 202. doi: 10.1021/ed084p202.
- Lappas, A. A., Bezergianni, S. and Vasalos, I. A. (2009) 'Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes', *Catalysis Today*, 145(1–2), pp. 55–62. doi: 10.1016/j.cattod.2008.07.001.
- Liu, J., Liu, C., Zhou, G., Shen, S. and Rong, L. (2012) 'Hydrotreatment of Jatropha oil over NiMoLa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst', *Green Chemistry*, 14(9), pp. 2499–2505. doi: 10.1039/c2gc35450k.
- Liu, Y., Sotelo-Boyás, R., Murata, K., Minowa, T. and Sakanishi, K. (2012) 'Production of Bio-Hydrogenated Diesel by Hydrotreatment of High-Acid-Value Waste Cooking Oil over Ruthenium Catalyst Supported on Al-Polyoxocation-Pillared Montmorillonite', *Catalysts*, 2(1), pp. 171–190. doi: 10.3390/catal2010171.
- Marafi, A., Al-Barood, A., AlBazzaz, H. and Rana, M. S. (2019) 'Effect of operating conditions on HDS of CGO blended middle distillate', *Catalysis Today*. Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.cattod.2019.10.029.
- Mehlberg, R. L., Pujadó, P. R. and Ward, D. J. (2015) *Handbook of Petroleum Processing*. Second Edi, *Handbook of Petroleum Processing*. Second Edi. Edited by S. A. Treese, P. R. Pujadó, and D. S. J. Jones. Cham: Springer International Publishing. doi: 10.1007/978-3-319-14529-7.
- Moncada B, J., Aristizábal M, V. and Cardona A, C. A. (2016) 'Design strategies for sustainable biorefineries', *Biochemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 116, pp. 122–134. doi: 10.1016/j.bej.2016.06.009.
- Mott, R. L. and Untener, J. A. (2015) *Applied Fluid Mechanics*. 7th Editio. London, UK: Pearson.

---

Ortega-Niño, C. and Ortega-Corona, R. (2018) *Efecto del ácido trimésico en la preparación de catalizadores CoMoP/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para hidrodeshulfuración de gasóleo ligero primario*. Instituto Politécnico Nacional. Available at: <http://tesis.ipn.mx/handle/123456789/26921>.

Pacheco-Jiménez, H. O. (2017) *Pruebas de envejecimiento acelerado del convertidor catalítico y su impacto sobre su eficiencia en el control de emisiones de escape*. Instituto Politécnico Nacional.

Pérez-Trejo, L., Méndez Sánchez, A. and Paniagua Mercado, A. (2010) 'Determinación de la viscosidad de fluidos newtonianos y no newtonianos (una revisión del viscosímetro de Couette)', *Latin-American Journal of Physics Education*, 4(1), p. 36.

Ramirez-Corredores, M. M. (2017) 'Unconventional Oils', in *The Science and Technology of Unconventional Oils*. Elsevier, pp. 1–40. doi: 10.1016/B978-0-12-801225-3.00001-2.

Ramírez, L. F., Escobar, J., Galván, E., Vaca, H., Murrieta, F. R. and Luna, M. R. S. (2004) 'Evaluation of diluted and undiluted trickle-bed hydrotreating reactor with different catalyst volume', *Petroleum Science and Technology*, 22(1–2), pp. 157–175. doi: 10.1081/LFT-120028530.

Riazi, M. R. (2005) *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. First Edit. Edited by M. R. Riazi. Philadelphia, PA, USA: ASTM International.

Rizo-Acosta, P., Linares-Vallejo, M. T. and Muñoz-Arroyo, J. A. (2014) 'Co-hydroprocessing of a mixture: Vegetable oil/n-hexadecane/4,6-dimethyldibenzothiophene for the production of sustainable hydrocarbons. A kinetic modeling', *Catalysis Today*. Elsevier, 234, pp. 192–199. doi: 10.1016/j.cattod.2014.03.008.

Sadhukhan, J., Ng, K. S. and Martínez, E. (2014) *Biorefineries and Chemical Processes*. First Edit. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. doi: 10.1002/9781118698129.

Santolalla-Vargas, C. E., Santes, V., Ortega-Niño, C., Hernández-Gordillo, A., Sanchez-Minero, F., Lartundo-Rojas, L., Borja-Urby, R., López-Curiel, J. C., Goiz, O. and Padilla-Martinez, I. I. (2020) 'Effect of trimesic acid as chelating agent in sulfided CoMoP/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for hydrodesulfurization of straight-run gas oil', *Catalysis Today*. Elsevier B.V., 349, pp. 244–255. doi: 10.1016/j.cattod.2018.02.010.

Santos, J. C. O., Santos, I. M. G. and Souza, A. G. (2005) 'Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils', *Journal of Food Engineering*, 67(4), pp. 401–405. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2004.05.007.

Da Silva Oliveira, W., Neves, D. A. and Ballus, C. A. (2019) 'Mature chemical analysis methods for food chemical properties evaluation', in *Evaluation*

---

*Technologies for Food Quality*. Elsevier Inc., pp. 63–90. doi: 10.1016/B978-0-12-814217-2.00005-6.

Sotelo-Boyás, R., Liu, Y. and Minowa, T. (2011) 'Renewable diesel production from the hydrotreating of rapeseed oil with Pt/zeolite and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts', in *Industrial and Engineering Chemistry Research*, pp. 2791–2799. doi: 10.1021/ie100824d.

Speight, J. G. (2011) *The Refinery of the Future*. First Edit, *The Refinery of the Future*. First Edit. Edited by J. G. Speight. Oxford, UK: William Andrew Publishing. doi: 10.1016/C2009-0-20064-X.

Speight, J. G. (2019) 'Upgrading by Hydrotreating', in *Heavy Oil Recovery and Upgrading*, pp. 423–465. doi: 10.1016/b978-0-12-813025-4.00010-6.

Speight, J. G. and El-Gendy, N. S. (2018) 'Biocatalytic Desulfurization', in *Introduction to Petroleum Biotechnology*. Laramie, WY, United States: Elsevier, pp. 165–227. doi: 10.1016/B978-0-12-805151-1.00006-0.

Stanislaus, A., Marafi, A. and Rana, M. S. (2010) 'Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production', *Catalysis Today*, 153(1–2), pp. 1–68. doi: 10.1016/j.cattod.2010.05.011.

Templis, C., Vonortas, A., Sebos, I. and Papayannakos, N. (2011) 'Vegetable oil effect on gasoil HDS in their catalytic co-hydroprocessing', *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(3–4), pp. 324–329. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.03.012.

Tiefenbacher, K. F. (2017) *Technology of Main Ingredients—Sweeteners and Lipids, Wafer and Waffle*. doi: 10.1016/b978-0-12-809438-9.00003-x.

Tóth, C., Baladincz, P. and Hancsók, J. (2012) 'Production of bio gas oil containing diesel fuel with upgraded cold flow properties by co-processing', in *Chemical Engineering Transactions*. Italian Association of Chemical Engineering - AIDIC, pp. 613–618. doi: 10.3303/CET1229103.

Trejo, F., Rana, M. S. and Ancheyta, J. (2008) 'CoMo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts: An alternative approach to prepare HDS catalysts', *Catalysis Today*, 130(2–4), pp. 327–336. doi: 10.1016/j.cattod.2007.10.105.

U.S. EPA (2017) *Basics of Green Chemistry*. Available at: <https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry#bookmarks> (Accessed: 14 April 2020).

Venkata Mohan, S., Nikhil, G. N., Chiranjeevi, P., Nagendranatha Reddy, C., Rohit, M. V., Kumar, A. N. and Sarkar, O. (2016) 'Waste biorefinery models towards sustainable circular bioeconomy: Critical review and future perspectives', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 215, pp. 2–12. doi: 10.1016/j.biortech.2016.03.130.

Vonortas, A., Kubička, D. and Papayannakos, N. (2014) 'Catalytic co-



hydroprocessing of gasoil-palm oil/AVO mixtures over a NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst', *Fuel*, 116, pp. 49–55. doi: 10.1016/j.fuel.2013.07.074.

Wang, X. long, Zhao, Z., Chen, Z. tao, Li, J. mei, Duan, A. jun, Xu, C. ming, Gao, D. wei, Cao, Z. kai, Zheng, P. and Fan, J. yuan (2017) 'Effect of synthesis temperature on structure-activity-relationship over NiMo/ $\Gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the hydrodesulfurization of DBT and 4,6-DMDBT', *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V., 161, pp. 52–61. doi: 10.1016/j.fuproc.2017.03.003.

Wauquier, J. P. (2004) *El Refino del Petroleo: Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas de Fabricación*. Spanish Ed. Madrid, Spain: Ediciones Diaz De Santos.

Wilson, K. and Lee, A. F. (2016) 'Catalyst design for biorefining', *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2061), p. 19. doi: 10.1098/rsta.2015.0081.

Yamakawa, C. K., Kastell, L., Mahler, M. R., Martinez, J. L. and Mussatto, S. I. (2020) 'Exploiting new biorefinery models using non-conventional yeasts and their implications for sustainability', *Bioresource Technology*. Elsevier, 309(April), p. 123374. doi: 10.1016/j.biortech.2020.123374.

Ziaei-Azad, H. and Semagina, N. (2016) 'Iridium addition enhances hydrodesulfurization selectivity in 4,6-dimethyldibenzothiophene conversion on palladium', *Applied Catalysis B: Environmental*. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.03.023.