



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA
UNIDAD LEGARIA

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA DESARROLLAR
MODELOS CINÉTICOS DE REACCIONES DE
HIDRODESOXIGENACIÓN DE ACEITES VEGETALES”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA:

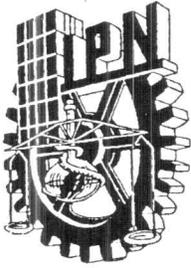
ING. ALEXIS KARIME NORIEGA GÓMEZ

Directores de tesis:

Dr. Jorge Ancheyta Juárez

Dr. Fernando Trejo Zárraga

Ciudad de México, julio de 2019



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

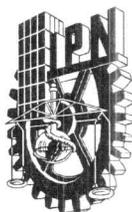
CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 22 del mes de mayo del año 2019, la que suscribe Alexis Karime Noriega Gómez, alumna del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro B170581, adscrita a CICATA Legaria, manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Jorge Ancheyta Juárez y Dr. Fernando Trejo Zárraga y cede los derechos del trabajo intitulado Metodología experimental para desarrollar modelos cinéticos de reacciones de hidroxilación de aceites vegetales, 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 kari_alexis@hotmail.com, jancheyt@imp.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Ing. Alexis Karime Noriega Gómez



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTORES DE TESIS

Ciudad de México, a 28 de enero del 2019

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA Legaria en su sesión ordinaria No. I celebrada el día 28 del mes de enero conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

Noriega

Apellido paterno

Gómez

Apellido materno

Alexis Karime

Nombre (s)

Con registro:

B	1	7	0	5	8	1
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de: Maestría en Tecnología Avanzada

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

Metodología experimental para desarrollar modelos cinéticos de reacciones de hidrodeshidrogenación de aceites vegetales

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

Antecedentes

Metodología experimental

Discusión de resultados y conclusiones

2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:

Dr. Jorge Ancheyta Juárez y Dr. Fernando Trejo Zárraga

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

CICATA Legaria

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 aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Directores de Tesis

Dr. Jorge Ancheyta Juárez

Aspirante



Dr. Fernando Trejo Zárraga

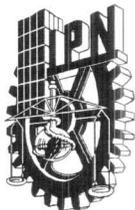
Presidente del Colegio

Karime Noriega

Ing. Alexis Karime Noriega Gómez

SEI
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA
CICATA - LEGARIA

Dra. Mónica Rosalía Jaime Fonseca



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de siendo las horas del día del mes de del se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis,

designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de:

para examinar la tesis titulada:

por el (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	Noriega	Apellido Materno:	Gómez	Nombre (s):	Alexis Karime
-------------------	---------	-------------------	-------	-------------	---------------

Número de registro:

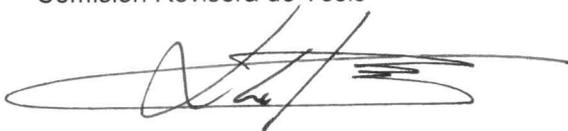
Aspirante del Programa Académico de Posgrado:

Después de la lectura y revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR** **NO APROBAR** la tesis, en virtud de los motivos siguientes:

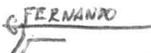
Cumplió con los objetivos propuestos en la tesis proponiendo una metodología experimental orientada a la obtención de modelos cinéticos de aceites vegetales a través de la eliminación de oxígeno. Estudió diferentes condiciones de reacción así como su influencia en el modelado cinético en la reacción de hidroxigenación.

Comisión Revisora de Tesis


Director de tesis
Dr. Jorge Anchevita Juárez
Profesor visitante

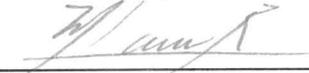

Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora
13903-EF-18
Profesor colegiado


Dra. María de los Ángeles Mantilla Ramírez
13266-EC-18
Profesor colegiado


2° director de tesis
Dr. Fernando Trejo Zárraga
12865-ED-17
Profesor colegiado


Dr. Silvano Rodríguez Salomón
Profesor visitante

Presidente del Colegio de Profesores


Dra. Mónica Rosalía Jaime Fonseca



AGRADECIMIENTOS

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

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, (CONACYT). Por todo el apoyo brindado durante el postgrado.

Al Instituto Politécnico Nacional (IPN), que a través del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA), Unidad Legaria, me permitió continuar con mi formación y desarrollo académico, para de esta manera seguir creciendo profesionalmente y como persona, en el área de la investigación.

Al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), por el apoyo técnico y las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

A mis directores de tesis el Dr. Fernando Trejo Zárraga (IPN) y al Dr. Jorge Ancheyta Juárez (IMP), por su amistad, paciencia, enseñanzas, apoyo y dedicación recibidos durante la realización de este trabajo, confiando en mi e impulsándome a nuevos retos y aprendizajes.

A mi familia que siempre está conmigo a la distancia apoyándome en cada paso. A cada uno de los doctores del Instituto Mexicano del Petróleo, quienes me apoyaron en este proyecto de manera intelectual, emocional, moral, espiritual, muchas gracias. Gracias a todos que han formado una parte fundamental en mi vida, y por ende han sido una gran inspiración para el logro y culminación de mis metas.

CONTENIDO

.....	1
ÍNDICE DE FIGURAS	I
ÍNDICE DE TABLAS	III
RESUMEN	V
ABSTRACT	VI
INTRODUCCIÓN	VII
JUSTIFICACIÓN	X
OBJETIVOS	XI
CAPÍTULO I	1
1. ANTECEDENTES	1
1.1 CALENTAMIENTO GLOBAL CAUSADO POR EL USO DE COMBUSTIBLES FÓSILES	1
1.1.1 La cumbre de Copenhague	4
1.2 HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO	4
1.2.1 Proceso de hidrotratamiento catalítico (HDT)	5
1.2.2 Reacciones químicas en el hidrotratamiento catalítico	6
1.2.3 Factores que influyen en el proceso de desoxigenación	7
1.3 DIÉSEL RENOVABLE	7
1.3.1 Aceite de palma	9
1.3.2 Refinado de aceite de palma	11
1.4 FUENTES RENOVABLES PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCMBUSTIBLES	13
1.5 CONVERSIÓN DE ACEITES VEGETALES EN DIÉSEL RENOVABLE	13
1.6 COMPOSICIÓN DE LOS ACEITES	13
1.6.1 Aceites vegetales que pueden usarse como materia prima	15
1.7 TRIGLICÉRIDOS	16
1.7.1 Combustibles verdes a partir de triglicéridos: ventajas tecnológicas	16
1.8 CATALIZADORES UTILIZADOS EN HIDROTRATAMIENTO DE ACEITES VEGETALES	17
1.8.1 Activación del catalizador	17
1.8.2 Desactivación catalítica	18
1.9 HIDROTRATAMIENTO DE ACEITES VEGETALES PARA LA PRODUCCIÓN DE DIESEL VERDE	18

1.10 QUÍMICA DEL HIDROTRATAMIENTO DE ACEITES VEGETALES	19
1.10.1 Reacciones principales para la producción de diésel verde.....	20
1.10.2 Condiciones de reacción.....	20
1.11 PROCESOS DE PRODUCCIÓN DEL DIESEL VERDE	22
1.11.1 Proceso por lotes o discontinuo	22
1.12 CINÉTICA QUÍMICA	23
1.12.1 Cinética química de la reacción	23
1.13 MODELOS CINÉTICOS PARA HIDROTRATAMIENTO CATALITICO DE ACEITES VEGETALES.....	23
1.13.1 Compuestos modelo y aceites vegetales	24
1.13.2 Esquema de la reacción para hidrotratamiento de aceite vegetal.....	25
CAPÍTULO II.....	28
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	28
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.....	28
2.2 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR.....	29
2.2.1 Trituración del catalizador.....	29
2.3 CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA EL ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE HIDRODESOXIGENACIÓN.....	29
2.4 DESCRIPCIÓN DEL REACTOR PARA PRUEBAS DE HIDROTRATAMIENTO ...	30
2.5 PRESULFHIDRACIÓN DEL CATALIZADOR.....	31
2.5.1 Etapa de secado	32
2.5.2 Etapa de activación	32
2.6 PREPARACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN.....	33
2.7 OPERACIÓN DEL REACTOR PARA HIDROTRATAMIENTO	34
2.7.1 Procedimiento para realizar las pruebas de hidrotratamiento en el reactor.....	34
2.7.2 Realización de las pruebas de hidrotratamiento	38
2.7.3 Descarga del gas y líquido producto en el reactor de hidrotratamiento	40
2.8 BALANCE DE MATERIA EN EL PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO.....	43
2.8.1 Balance general de masa.....	43
2.8.2 Consumo de hidrógeno	44
2.9 CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE HIDRODESOXIGENACIÓN Y COMBINACIÓN DESCARBOXILACIÓN/DESCARBONILACIÓN.....	45
2.10 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA LA CARGA Y PRODUCTOS	46
2.10.1 Densidad y Viscosidad	48

2.10.2 Gravedad API.....	49
2.10.3 Contenido de azufre	49
2.10.4 Cromatografía de gases/espectroscopia de masas (GC-MS)	49
2.10.5 Cromatografía de gases	50
2.11 MODELADO CINÉTICO.....	51
CAPÍTULO III.....	53
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	53
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE VEGETAL DE PALMA.....	53
3.1.1 Densidad y viscosidad del aceite de palma.....	53
3.1.2 Composición de los ácidos grasos libres en el aceite de palma.....	54
3.2 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR NiMo/Al₂O₃.....	54
3.3 BALANCE DE MATERIA	55
3.4 CÁLCULO DEL CONSUMO DE HIDRÓGENO	56
3.5 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO LÍQUIDO DE REACCIÓN DE CADA EXPERIMENTO.....	58
3.5.1 Análisis de densidad y viscosidad.....	58
3.5.2 Análisis de contenido de azufre.....	60
3.5.3 Análisis cromatográfico de los productos líquidos de reacción.....	60
3.5.4 Análisis cromatográfico de los gases de reacción	62
3.6 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL GENERAL DE LA REACCIÓN DE HIDRODESOXIGENACIÓN PARA OBTENER UN MODELO CINÉTICO	64
CONCLUSIONES.....	67
TRABAJO FUTURO.....	69
BIBLIOGRAFÍA.....	70
ANEXOS	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Racimo y corte transversal de un fruto de palma.	9
Figura 2. Visión general de las líneas de refinación química y física [17,18].	12
Figura 3. Composición de las grasas y aceites [25].	14
Figura 4. Rutas de reacción para la conversión de triglicéridos.	20
Figura 5. Reactor por lotes para hidrotratamiento catalítico de aceite vegetal.	23
Figura 6. Modelos cinéticos para hidrotratamiento de aceites vegetales	26
Figura 7. Modelo cinético general para hidrotratamiento de aceites vegetales.	26
Figura 8. Reacción de transesterificación.	28
Figura 9. Forma tetralobular del catalizador.	29
Figura 10. Etapas para la recuperación de catalizador a un tamaño de malla 60.	29
Figura 11. Reactor por lotes con canastilla catalítica.	31
Figura 12. Planta de presulfhidración.	32
Figura 13. Secuencia de la presulfhidración del catalizador para hidrotratamiento.	33
Figura 14. Proceso de preparación de alimentación.	33
Figura 15. Diagrama de cargado del reactor.	35
Figura 16. Diagrama de cierre del reactor.	36
Figura 17. Diagrama de prueba de hidrotratamiento.	39
Figura 18. Proceso de obtención de gas producto.	41
Figura 19. Proceso de obtención de producto líquido.	42
Figura 20. Variables para balance de masa total en reactor por lotes.	43
Figura 21. Proceso de centrifugación del producto líquido.	47
Figura 22. Proceso de destilación.	48
Figura 23. Equipo para medición de viscosidad y densidad.	49
Figura 24. Equipo para cromatografía de gases/espectroscopia de masas (GC-MS).	50
Figura 25. Cromatógrafo de gases.	51
Figura 26. Perfil de temperatura y presión de hidrógeno para el Exp-6.	57
Figura 27. Viscosidad cinemática y dinámica de productos líquidos.	58



Figura 28. Viscosidad cinemática y dinámica de producto líquido en modo semi-continuo.	59
Figura 29. Contenido de azufre.	60
Figura 30. Composición de los productos líquidos de reacción.	61
Figura 31. Rendimiento de fracciones en productos del hidrot ratamiento a 360°C.	62
Figura 32. Rendimiento de fracciones en productos del hidrot ratamiento a 380°C y en modo semi-continuo o semi-batch.....	62
Figura 33. Porcentaje molar de las reacciones HDO (barra azul) y DCO/DCO ₂ (barra verde).	64
Figura 34. Metodología experimental general de la reacción de hidrot desoxigenación para la realizar modelo cinético.....	66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Factor de emisión de CO ₂ de diferentes combustibles.	2
Tabla 2. Comparación de propiedades del diésel obtenido de diferentes procesos.....	8
Tabla 3. Ácidos grasos más frecuentes en los aceites vegetales.	15
Tabla 4. Principales ácidos grasos en aceites vegetales.	16
Tabla 5. Resumen de las condiciones de reacción durante el hidrotratamiento de compuestos modelo o aceites vegetales	24
Tabla 6. Condiciones de operación.....	30
Tabla 7. Propiedades físicas y químicas del aceite de palma.	53
Tabla 8. Composición de los ácidos grasos libres en el aceite de palma.	54
Tabla 9. Propiedades del catalizador.	55
Tabla 10. Balance de materia global.	56
Tabla 11. Cálculo del consumo de hidrógeno.	56
Tabla 12. Densidad de productos líquidos.....	59
Tabla 13. Gases producidos durante la reacción de hidrodesoxigenación.	63
Tabla 14. Datos experimentales ilustrativos para el ejemplo.	78
Tabla 15. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas para producto líquido (experimentación 360°C, 1 h, 80 kg/cm ²).	79
Tabla 16. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas agrupado por pseudocomponentes (experimentación 360°C, 1 h, 80 kg/cm ²).	81
Tabla 17. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas para producto líquido (experimentación 360°C, 1.5 h, 80 kg/cm ²).	82
Tabla 18. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas agrupado por pseudocomponentes (experimentación 360°C, 1.5 h, 80 kg/cm ²).	84
Tabla 19. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas para producto líquido (experimentación 360°C, 2 h, 80 kg/cm ²).	85
Tabla 20. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas agrupado por pseudocomponentes (experimentación 360°C, 2 h, 80 kg/cm ²).	87



Tabla 21. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas para producto líquido (experimentación 380°C, 1 h, 80 kg/cm ²).	88
Tabla 22. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas agrupado por pseudocomponentes (experimentación 380°C, 1 h, 80 kg/cm ²).	91
Tabla 23. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas para producto líquido (experimentación 380°C, 1.5 h, 80 kg/cm ²).	92
Tabla 24. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas agrupado por pseudocomponentes (experimentación 380°C, 1.5 h, 80 kg/cm ²).	95
Tabla 25. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas para producto líquido (experimentación 380°C, 2 h, 80 kg/cm ²).	96
Tabla 26. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas agrupado por pseudocomponentes (experimentación 380°C, 2 h, 80 kg/cm ²).	98
Tabla 27. Análisis de cromatografía de gases/ espectroscopia de masas para producto líquido (experimentación semi-lotes 360°C, 2 h, 80 kg/cm ²).	99
Tabla 28. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas agrupado por pseudocomponentes (experimentación semi-lotes 360°C, 2 h, 80 kg/cm ²).	101
Tabla 29. Análisis cromatográfico de producto gas (experimentación 360°C, 1 h, 80 kg/cm ²).	102
Tabla 30. Análisis cromatográfico de producto gas (experimentación 360°C, 1.5 h, 80 kg/cm ²).	103
Tabla 31. Análisis cromatográfico de producto gas (experimentación 360°C, 2 h, 80 kg/cm ²).	104
Tabla 32. Análisis cromatográfico de producto gas (experimentación 380°C, 1 h, 80 kg/cm ²).	105
Tabla 33. Análisis cromatográfico de producto gas (experimentación 380°C, 1.5 h, 80 kg/cm ²).	106
Tabla 34. Análisis cromatográfico de producto gas (experimentación 380°C, 2 h, 80 kg/cm ²).	107
Tabla 35. Análisis cromatográfico de producto gas (experimentación semi-lotes, 360°C, 2 h, 80 kg/cm ²).	108

RESUMEN

La producción de energía a partir de combustibles fósiles ha causado gran impacto durante los últimos años debido a la contaminación atmosférica generada por las emisiones de gases de efecto invernadero, así como la disminución de las reservas de crudo ligero y el aprovechamiento de crudos cada vez más pesados.

El hidrotratamiento catalítico es una de las alternativas para la transformación de aceites vegetales en combustibles renovables, sin embargo, debido a su composición, el procesamiento resulta complejo.

Este trabajo describe una metodología experimental detallada para producir diésel verde en los mismos reactores en que se sintetiza diésel a partir de petróleo logrando propiedades similares entre ambos combustibles. La generación de datos experimentales confiables en cualquier escala experimental requiere de procedimientos adecuados no solo para la etapa de reacción, sino también en la preparación de la alimentación, separación y caracterización de los productos, así como los cálculos de conversión y rendimientos de los productos, siendo el reactor por lotes el más usado para llevar a cabo estudios preliminares. En esta revisión se describe y discute una metodología detallada para realizar experimentos de hidrotratamiento catalítico de aceites vegetales.

La literatura reporta que la mayor parte del trabajo de investigación se ha llevado a cabo utilizando materias primas como aceite de palma, colza, jatropha y semillas de soya en un catalizador con soporte moderadamente ácido como Al_2O_3 y metales activos como níquel y molibdeno en condiciones de operación intermedias. La metodología experimental propuesta toma en consideración las diferentes experiencias reportadas en la literatura, que se ejemplifica con la hidroxigenación del aceite de palma en un reactor por lotes.

ABSTRACT

The production of energy from fossil fuels has caused an impact during the last years due to atmospheric pollution that arises by the large amount of greenhouse gas emissions as well as the declining of light crude reserves and the use of heavy crudes day to day.

Catalytic hydrotreating is one alternative process for transforming vegetable oils into renewable fuels; however, due to its composition, oil processing is hard to carry out.

This work describes a detailed experimental methodology to produce green diesel in the same facilities in which petrodiesel is obtained with the similar properties between both fuels. Procurement of reliable experimental data at any experimental scale requires of proper procedures not only for the reaction step, but also for the feed preparation, separation and characterization of products as well as calculations of conversion and products yields that is commonly carried out in a batch reactor. This review is focused on describing and discussing a step-by-step methodology for conducting experiments for catalytic hydrotreating of vegetable oils.

Literature reports that most of research work has been carried out using raw materials such as palm oil, rapeseed, jatropha, and soybeans using catalysts with moderately acidic support such as Al_2O_3 and active metals like nickel and molybdenum under mild operating conditions. The proposed experimental methodology takes into consideration different experiences reported in literature, which is exemplified with hydrodeoxygenation of palm oil in a batch reactor.

INTRODUCCIÓN

A medida que se agotan las reservas de petróleo, es cada vez más necesario contar con una fuente de combustible alternativa, y debido a la mayor demanda de hidrocarburos ecológicos, la producción de combustibles obtenidos a partir de materia prima de origen renovable ha aumentado para resolver, al menos parcialmente, este problema surgido en la última década. Dentro de los hidrocarburos de origen renovable se encuentra el diésel verde, que se obtiene a través de la hidroxigenación (eliminación de oxígeno) de materias primas de origen biológico como aceites vegetales y bioaceites. El uso del diésel verde puede ayudar a satisfacer los requerimientos de energía actuales [1].

Los combustibles verdes pueden clasificarse como naftas, queroseno y diésel. En el caso del diésel verde, el aumento en su demanda podría alcanzar 900 millones de toneladas para 2020 [2].

Por esta razón, existe un gran interés desde el punto de vista científico y tecnológico para diseñar nuevos procesos químicos que permitan la transformación de biomasa, un insumo renovable, en “combustibles verdes” con la finalidad de que tengan propiedades físicas y químicas muy similares a las que exhiben los combustibles de origen fósil, de tal forma que se puedan emplear en mezclas en los motores de combustión sin la necesidad de modificarlos.

Numerosos trabajos han documentado la conversión de aceites vegetales comestibles y no comestibles en una mezcla de alcanos en el intervalo del diésel (C_{16} - C_{18}), la cual se denomina “diésel verde”. Este producto es compatible con el diésel de origen fósil y el combustible que se comercializa es una mezcla de ambos productos, con proporciones creciente de este diésel, cuyo uso reduce significativamente las emisiones de gases de efecto invernadero a medida que se incrementa la proporción en la mezcla [3].

En el proceso de hidrotratamiento catalítico ocurren una serie de reacciones químicas para eliminar heteroátomos, y en el caso particular de aceites vegetales se elimina el átomo de oxígeno mediante la reacción de hidroxigenación de triglicéridos, lo que da como resultado un producto compatible con los motores actuales, con mayor número de cetano y bajo contenido de nitrógeno y azufre, así como nula presencia de aromáticos. Al diésel que se obtiene mediante hidrotratamiento catalítico se le conoce como diésel renovable, para

diferenciarlo del biodiesel que se obtiene mediante transesterificación alcalina principalmente [4].

Con base a las investigaciones desarrolladas por diferentes grupos, se ha propuesto un sistema de refinación de biomasa llamado “biorrefinería”, que es similar al de las refinerías de petróleo y que sirva para la producción de combustibles y productos químicos a partir de materia prima de origen renovable, en las que mediante la reacción de hidrogenación (HDO) se removería oxígeno en los aceites. Posteriormente, el aceite podría ser transformado en hidrocarburos líquidos con propiedades similares a las de los derivados de petróleo.

A pesar de la gran cantidad de estudios relacionados con el hidrotratamiento catalítico de aceites vegetales, muy pocos desarrollan o proponen modelos cinéticos capaces de describir el proceso en distintas condiciones de reacción y/o de operación. En nuestro país, este problema no es la excepción y en la última década los estudios relacionados con la conversión de aceites en biocombustibles han empezado a incrementarse, sin embargo, siguen pendientes en gran medida los estudios relacionados con el modelamiento cinético y de reactores químicos. Un modelo adecuado que represente la cinética química y el comportamiento del reactor puede ayudar posteriormente a diseñar y optimizar procesos a nivel industrial.

Por esta razón, en este trabajo se propone el desarrollo de una metodología detallada con la cual se pueda lograr el estudio de la cinética química cuando los productos de reacción se encuentren caracterizados y usar un modelo basado en pseudocomponentes que establezca la manera en que el aceite vegetal reacciona convirtiéndose en componentes similares a los combustibles de origen fósil.

El trabajo de investigación realizado en esta tesis se compone de 3 capítulos.

- El Capítulo 1 presenta las generalidades de los aceites vegetales, importancia del hidrotratamiento, así como la descripción de la reacción de hidrogenación y su modelado.
- El Capítulo 2 presenta el desarrollo experimental detallado en un reactor discontinuo mostrando los procedimientos y técnicas de caracterización.

- El Capítulo3 presenta los resultados y discusión de los mismos con base en el análisis de las propiedades del diésel renovable.
- Finalmente, en las conclusiones se resumen los aportes de la investigación y principales logros alcanzados.

JUSTIFICACIÓN

La economía mundial depende en gran medida de la explotación y aprovechamiento de los combustibles fósiles como el petróleo. La mayor parte de las reservas de crudo a nivel mundial son bitúmenes y petróleos extrapesados, que se caracterizan por sus elevados valores de viscosidad, heteroátomos y metales en su estructura química. Existen procesos bien establecidos que permiten el mejoramiento del crudo en etapas subsecuentes a la refinación y uno de ellos es el hidrotratamiento catalítico.

El hidrotratamiento catalítico es una de las tecnologías más importantes en la refinación del petróleo y constituye una alternativa para producir un crudo mejorado con propiedades físicas y químicas parecidas a las de un crudo ligero. Adicionalmente, su importancia aumenta debido a que puede usarse para sintetizar combustibles de origen renovable a partir de aceites vegetales, logrando obtener productos similares en composición y propiedades a los combustibles de origen no renovable. El aprovechamiento de la biomasa y su conversión por este proceso puede ayudar a disminuir la caída en las reservas petroleras al disponer de una fuente de materia prima renovable.

Para lograr optimizar la producción de biocombustibles y diseñar procesos más eficientes, hace falta profundizar en el desarrollo de una metodología experimental detallada con caracterización de carga y de todos los productos que resulten de la reacción, utilizando condiciones de operación óptimas para obtener mejores conversiones del producto principal, en este caso diésel renovable, que involucra el uso de un catalizador metálico soportado, y con ello lograr el modelamiento cinético de la hidrodeseoxigenación de aceites vegetales y el comportamiento de estos en el interior del reactor.

OBJETIVOS

Objetivo general

Implementar una metodología experimental para la reacción de hidrodeshidrogenación de aceite vegetal, en un reactor discontinuo a condiciones de operación moderadas.

Objetivos específicos

- Caracterizar el aceite vegetal utilizado en el estudio, así como el diésel renovable (producto) mediante distintas pruebas de laboratorio.
- Estudiar el efecto de las condiciones de reacción como temperatura y tiempo de reacción en un reactor por lotes para las pruebas de hidrotreatmento.
- Evaluar la metodología desarrollada para la hidrodeshidrogenación de aceites vegetales.

CAPÍTULO I

1. ANTECEDENTES

Una de las preocupaciones de la sociedad actual se centra en la dependencia energética hacia los combustibles derivados del petróleo y la continua contaminación ambiental que genera su combustión. Ante la necesidad de contar con nuevas fuentes de energía menos contaminantes y de origen renovable, en los últimos años se ha sintetizado un tipo de diésel de origen renovable obtenido a partir de aceites vegetales que, por sus propiedades, puede denominarse diésel verde, teniendo el potencial de sustituir parcialmente el diésel fósil sin modificar los motores actuales.

1.1 CALENTAMIENTO GLOBAL CAUSADO POR EL USO DE COMBUSTIBLES FÓSILES

Hoy en día, la sociedad enfrenta múltiples problemas ambientales entre los que se encuentran el calentamiento global y la contaminación ambiental, ambos causados por la quema de combustibles fósiles. Históricamente, se ha considerado al CO_2 como el principal gas de efecto invernadero, sin embargo, existen otros no menos importantes como CH_4 cuyos efectos son incluso mayores que los que provoca el CO_2 , siendo el cambio climático una de las más grandes amenazas que enfrenta la humanidad [5]. La quema de combustibles fósiles genera aproximadamente 98% de las emisiones de CO_2 . En la Tabla 1 se presentan los factores de emisión de CO_2 de diferentes combustibles.

Tabla 1. Factor de emisión de CO₂ de diferentes combustibles.

Descripción del tipo de combustible		Factor de emisión de CO₂ (kg C/GJ)
Combustibles fósiles	Gas natural	15
	Petróleo crudo	20
	Carbón	25
	Coque de petróleo	27
	Gasolina	19
	Turbosina	19
	Diésel	21
Biocombustibles sólidos	Madera/desechos de madera	31
	Otra biomasa sólida primaria	27
	Carbón vegetal	31
Biocombustibles líquidos	Biogasolina	19
	Biodiesel	19
	Otros combustibles líquidos	22
Biomasa gaseosa	Gas de relleno sanitario	15
	Gas de digestión de lodos cloacales	15
	Otro biogás	15
Otros combustibles no fósiles	Residuos sólidos urbanos (fracción perteneciente a la biomasa)	27

La concentración de CO₂ en la atmósfera se ha incrementado 33% en los últimos cien años por lo que es necesario reducir las emisiones para frenar el aumento de su concentración. En una sociedad cuya transportación emplea combustibles líquidos derivados del petróleo (gasolina, turbosina, diésel), se debe buscar al menos la sustitución parcial de estos por combustibles más ecológicos cuya quema libere la menor cantidad posible de contaminantes

al ambiente. Adicionalmente, se pueden aprovechar otras fuentes de energía renovable, entre las que se pueden mencionar:

- Solar
- Hidroeléctrica
- Nuclear
- Eólica
- Geotérmica
- Energía proveniente de biomasa (combustibles verdes)

Debido a que la gran mayoría de transportes aéreos, terrestres y marítimos usan combustibles fósiles, lejos de sustituir sus motores, se debe procurar que con los actuales se aprovechen combustibles más ecológicos con menor generación de contaminantes mientras se logra una transición gradual hacia el uso de otras fuentes de energía más limpia. Por tal motivo, una contribución a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera es el uso de combustibles como diésel renovable.

Debido a la gran variedad de energías renovables que pueden aprovecharse, se calcula que la energía que generarían las fuentes anteriormente mencionadas sería tres órdenes de magnitud mayor a la que actualmente se consume en todo el planeta, por lo que energías renovables como la solar, hidroeléctrica, nuclear, eólica, geotérmica y proveniente de biomasa, jugarán un papel importante en los próximos años, ya que se estima que en el año 2040 la mitad de la energía utilizada en el mundo provendrá de fuentes renovables.

El calentamiento global provocado por la acumulación de CO₂ en la atmósfera, cuya emisión en gran medida proviene de la combustión de derivados del petróleo, ha dejado sentir sus efectos, siendo principalmente [6]:

- Ascenso del nivel del mar.
- Incremento de los fenómenos meteorológicos extremos tales como: lluvias torrenciales, sequías, deshielos, tormentas tropicales (huracanes y tsunamis), olas de calor y de frío.
- Extinción de especies y destrucción de ecosistemas.
- Acidificación de los océanos.

- Crisis sociales y económicas.

Sin duda, toda contribución para mitigar los efectos del cambio climático será bien recibida en la sociedad.

1.1.1 La cumbre de Copenhague

En la cumbre de Copenhague se buscó que los gobiernos de las naciones industrializadas aceptaran que sus países emitieran menos gases de efecto invernadero y que las potencias emergentes contuvieran su ritmo de producción. Así se evitaría un aumento en la temperatura de 2°C con respecto a los niveles preindustriales (1.2°C si se cuenta desde 2009), que es el umbral que indica un calentamiento asumible. Durante la XV Conferencia de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático (COP15) que se llevó a cabo del 7 al 18 de diciembre de 2009 en Dinamarca, se concluyó que la comunidad internacional debería evitar que la temperatura aumentara 2°C, a raíz de lo que la Organización de las Naciones Unidas calculó que los países desarrollados deberían emitir entre 25% y 40% menos contaminantes que en 1990.

El acuerdo también incluyó la puesta en marcha de un plan de ayuda para que los países más desfavorecidos económicamente pudieran enfrentar los estragos del cambio climático. Los países desarrollados aportarían 21,000 millones de euros en el trienio 2010-2012, aunque no se especificó qué países los aportarían y cuáles los recibirían. El texto se refiere a “una variedad de fuentes” para la obtención del dinero, por lo que dejó la vía libre al mercado de compraventa de emisiones o a la creación de nuevos impuestos. Las donaciones anunciadas por Japón (7,700 millones de euros), la Unión Europea (7,300 millones de euros) y Estados Unidos de América (2,500 millones de euros) han sido voluntarias. Las cantidades aumentarían hasta llegar a 72,000 millones de euros anuales en 2020 [7].

El protocolo de Kyoto de 1997 se convirtió en un intento por lograr la reducción de gases de efecto invernadero. Sin embargo, hubo discrepancias entre los países desarrollados y aquéllos en vías de desarrollo, reclamando estos últimos su derecho al desarrollo [8].

1.2 HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO

El hidrotreatmento catalítico se puede definir como un conjunto de reacciones en las cuales el hidrógeno se pone en contacto con hidrocarburos de alto peso molecular en presencia de

un catalizador para generar compuestos de menor peso molecular y mayor valor económico. Los elementos eliminados mediante hidrotratamiento catalítico son azufre, nitrógeno, oxígeno y trazas de metales (Ni, V, Cu, Fe). El hidrotratamiento catalítico tiene un papel importante en el pretratamiento de cargas que se alimentan a otros procesos en una refinería tales como reformación catalítica, desintegración catalítica fluida e hidrodeseintegración catalítica. Por lo tanto, se puede decir que el objetivo del hidrotratamiento catalítico es la eliminación de sustancias no deseadas con la presencia de hidrógeno.

El hidrotratamiento catalítico es una opción efectiva para cumplir con las legislaciones ambientales más estrictas en la disminución de contaminantes a la atmósfera, así como gases y partículas sólidas microscópicas. Los heteroátomos metálicos como Ni y V envenenan los catalizadores provocando su desactivación por lo que es altamente deseable eliminarlos de las cargas de alimentación [9,10] .

1.2.1 Proceso de hidrotratamiento catalítico (HDT)

En el hidrotratamiento catalítico se mezcla la carga líquida con hidrógeno y pasa a través de un lecho catalítico ocurriendo diferentes reacciones de HDT como hidrodeseulfuración (HDS), hidrodese nitrogenación (HDN), hidrodese oxigenación (HDO), hidrogenación de aromáticos (HDA), hidrogenación de olefinas (HGO), hidrodeseintegración (HDD) hidrodeseasfaltenización (HDA_{sf}) e hidrodese metalización (HDM).

Los procesos de hidrotratamiento catalítico pueden llevarse a cabo en un lecho fijo, lecho móvil, lecho ebulente y en fase dispersa. La combinación de condiciones de reacción y catalizador utilizado, conlleva a una remoción controlada de contaminantes presentes en la carga para producir productos más limpios. El hidrotratamiento de crudos pesados y de residuos requiere de condiciones más severas de reacción, además de un catalizador adecuado con actividad y estabilidad alta, ya que la desactivación del mismo puede ocurrir de manera temprana. Estos requerimientos podrían incrementar los costos de procesamiento y en muchos casos impedir la implementación del proceso de HDT. Por lo tanto, la eficiencia del proceso de hidrotratamiento depende en gran medida del diseño del catalizador y de las condiciones de la reacción.

1.2.2 Reacciones químicas en el hidrot ratamiento catalítico

Las principales reacciones del tratamiento con hidrógeno son las siguientes:

a) Hidrodesulfurización (HDS)

Este es uno de los procesos más importantes dentro de una refinería ya que elimina el azufre en el petróleo crudo y sus fracciones. El contenido de este elemento en el petróleo varía gradualmente dependiendo de su origen geográfico, desde aproximadamente 0.04 % peso en crudos ligeros hasta más de 5 % peso en los pesados. El petróleo crudo puede contener alrededor de 40 tipos diferentes de compuestos organosulfurados entre los que destacan mercaptanos, sulfuros, disulfuros, sulfuros cíclicos y tiofenos. Como productos de reacción se obtiene el hidrocarburo sin azufre y sulfuro de hidrógeno.

b) Hidrodesoxigenación (HDO)

En el hidrot ratamiento de aceites vegetales, el oxígeno es el componente más abundante y que se desea remover para mejorar la calidad del combustible obtenido. Los componentes oxigenados producen agua en presencia de hidrógeno, misma que puede afectar la actividad de los catalizadores.

c) Hidrodesnitrogenación (HDN)

El nitrógeno es uno de los heteroátomos más abundantes en el petróleo crudo, su presencia es indeseable ya que provoca el envenenamiento de los catalizadores empleados en los procesos de refinación, además de formar compuestos nocivos que contaminan el medio ambiente. Diversos estudios del proceso HDN han demostrado que la ruta de eliminación del nitrógeno en compuestos N-heterocíclicos es:

1. La hidrogenación de los anillos que contienen N.
2. El rompimiento de los enlaces de C-N, formando aminas intermedias.
3. La hidrogenólisis de la amina para formar hidrocarburos y amoniaco.

d) Hidrodesmetalización (HDM)

La hidrodesmetalización se refiere a la remoción de los componentes metálicos de los compuestos orgánicos. La naturaleza de los metales presentes en una carga depende del

origen geográfico del crudo. El crudo proveniente de las arenas bituminosas puede contener Ni, V, Ti y Fe, y arcillas [11]. Todos los materiales mencionados presentes en el petróleo se consideran contaminantes tanto para los equipos utilizados en el tratamiento de éste como para el ambiente, puesto que son materiales corrosivos para las tuberías y generan desactivación irreversible en los catalizadores utilizados.

e) Hidrogenación de aromáticos y olefinas

El proceso de hidrogenación de aromáticos se usa para saturar olefinas y diolefinas y evitar su polimerización. También se saturan los poli-aromáticos que tienden a formar coque en los poros de los catalizadores.

1.2.3 Factores que influyen en el proceso de desoxigenación

El objetivo principal de la desoxigenación de ácidos grasos y triglicéridos es lograr, en el producto líquido, un alto contenido de hidrocarburos similares a los del gasóleo ligero obtenido de la destilación primaria del petróleo crudo, a fin de evitar el uso de etapas posteriores de separación, como la destilación, para cumplir los estándares de calidad de combustible tipo diésel.

Las condiciones del proceso influyen de forma significativa en el rendimiento y la selectividad del hidrocarburo tipo diésel, así como en la composición del producto. Las condiciones del proceso reportadas en la literatura incluyen el tipo de catalizador de metal soportado, naturaleza de la carga, temperatura, atmósfera de reacción, tiempo de residencia, cantidad de catalizador y tipo de reactor [12].

1.3 DIÉSEL RENOVABLE

El diésel renovable se produce mediante el hidrotratamiento catalítico de grasas o aceites vegetales. También se le conoce como “diésel verde” y se utiliza por sí solo o mezclado con diésel de petróleo dadas sus similitudes con este último.

El diésel renovable utiliza la misma materia prima que el biodiesel. Sin embargo, mientras que el biodiesel se compone de ésteres mono alquílicos derivados de ácidos grasos de cadena larga, el diésel renovable tiene una composición similar al diésel de petróleo, al contener principalmente hidrocarburos saturados de cadena lineal (C₁₂-C₁₈).

Una de las definiciones del diésel verde es que es un combustible derivado de la biomasa, que cumple con las especificaciones de calidad del combustible diésel de acuerdo a la norma ASTM D-975, con características parecidas al diésel obtenido del petróleo pero que es obtenido de fuentes biológicas y que no está constituido por ésteres, esto último es lo que lo hace diferente al biodiésel. El diésel verde, también llamado diésel de segunda generación, es considerado como un combustible libre de aromáticos y de azufre que posee alto número de cetano [13].

Se han reportado las propiedades del diésel de petróleo, biodiesel, diésel renovable y diésel sintetizado a través del proceso de Fischer-Tropsch, observando que tanto el diésel renovable como el sintético tuvieron prácticamente 0% de oxígeno en su composición química. La gravedad específica de ambos fue similar mientras que el mayor valor lo presentó el biodiesel. Tanto el biodiesel, como el diésel renovable y el sintético no poseen azufre como se observa en la Tabla 2. El poder calorífico del biodiesel tiene el menor valor comparado con los demás combustibles. Por otro lado, la estabilidad durante el almacenamiento fue baja en el caso del biodiesel, debido a que ocurren reacciones de oxidación. El índice de cetano es mejor en todos los combustibles alternativos comparados con el diésel de petróleo de ultra bajo azufre (UBA) [14].

Tabla 2. Comparación de propiedades del diésel obtenido de diferentes procesos.

Propiedad	Diésel (UBA)	Biodiesel	Diésel renovable	Diésel sintético (Fischer-Tropsch)
Contenido de oxígeno, %peso	0	11	0	0
Gravedad específica	0.84	0.88	0.78	0.77
Azufre, ppm	<10	<1	<1	<1
Poder calorífico, MJ/kg	43	38	44	44
Punto de niebla, °C	-5	-5 a 15	-20 a 20	-
Índice de cetano	51-55	50-55	70-90	>75
Estabilidad	+++	+	+++	+++
H/C	0.162	0.176	0.176	-
Poliaromáticos	<8	0	0	-

1.3.1 Aceite de palma

El aceite de palma se consume desde hace más de 5000 años y se obtiene de la fruta del árbol *Elaeis guineensis* como se muestra en la Figura 1. Este árbol es originario de Guinea Occidental. A partir del siglo XV se introdujo en otras partes de África, sudeste asiático y Latinoamérica a lo largo de la zona ecuatorial.

La palma aceitera se introdujo en Malasia en 1870 como planta ornamental y se cultivó a nivel industrial después de la Primera Guerra Mundial aprovechando las experiencias obtenidas en las plantaciones de Sumatra. El cultivo se extendió rápidamente, aumentando de 5000 hectáreas sembradas en 1918 hasta 2.5 millones de hectáreas en 1996. Actualmente Indonesia, Malasia, Tailandia, Nigeria y Colombia son los mayores productores de aceite de palma en el mundo[15].

En el continente americano, las primeras plantaciones se llevaron a cabo en la década de 1940. En Colombia, en 1957 se inició su cultivo con fines ornamentales y luego dio paso a una industria que en 2008 registraba 350,000 hectáreas de área sembrada, con una tendencia a aumentar. Su producción de 800,000 toneladas en noviembre de 2009 ubica este país como quinto productor mundial de aceite de palma [16].

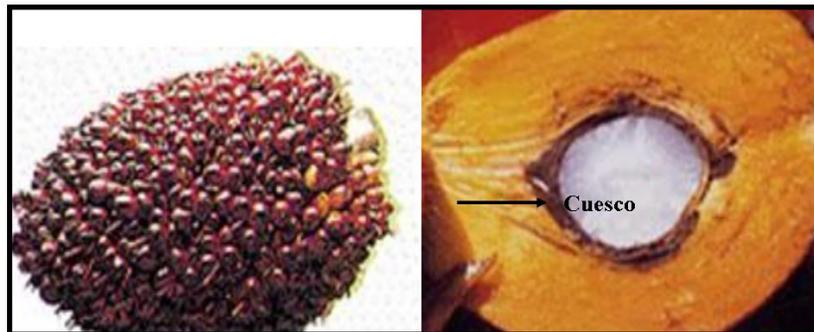


Figura 1. Racimo y corte transversal de un fruto de palma.

1.3.1.1 Taxonomía (Hutchinson)

Existen diversos géneros y especies oleaginosas de la familia de las palmáceas, éstas son plantas perennes. La clasificación de la palma de aceite en variedades se basa principalmente en la forma, color, composición del fruto y forma de la hoja. Los tipos más relevantes se

establecen de acuerdo al grosor del cuesco o endocarpio del fruto, característica directamente ligada con la producción del aceite. La especie tiene tres variedades: Dura, Tenera y Pisífera.

- Dura (Deli dura). Se cultivó comercialmente en el mundo hasta finales de la década de los sesenta. Su principal característica es la presencia de un gran cuesco de 2 a 8 mm de espesor en los frutos. Esto disminuye el porcentaje de pulpa en el fruto y por lo tanto su contenido de aceite. Aún existen algunas pequeñas plantaciones.
- Pisífera. No tiene endocarpio, es decir, no poseen cuesco sino más bien un cartílago blando. Esta variedad produce pocos frutos en el racimo. Por eso se emplea sólo para mejorar la variedad dura, mediante el cruzamiento.
- Tenera (Djongo Tenera). El cuesco del fruto es delgado y la proporción de pulpa bastante mayor, por lo cual el contenido de aceite es significativamente abundante. Se distingue de la variedad dura por sus fibras más oscuras, adyacentes al cuesco. Son las más empleadas a nivel comercial en el mundo. Sin embargo, también se cultiva la variedad dura (Deli dura).

1.3.1.2 Morfología

La morfología de la palma de aceite es la característica de las monocotiledóneas y sus raíces se originan del bulbo radical de la base del tronco. El tronco tiene un solo punto terminal de crecimiento con hojas jóvenes denominado palmito. Puede alcanzar hasta 30 m de longitud con crecimiento promedio de 35-75 cm/año dependiendo de la variedad. Con este crecimiento de las plantas, la cosecha de la fruta llega a ser muy difícil después de 15 años de edad y tarda entre 4 y 5 años para empezar a dar fruto. Las hojas son de color verde con un largo de 6 a 8 m. El tronco sostiene entre 40-56 hojas y deben podarse durante la cosecha.

1.3.1.3 Requerimientos agronómicos y edafológicos

El cultivo de palma es característico de climas tropicales y requiere de 1600 a 2000 mm de lluvia anual. También requiere aproximadamente 5 horas diarias de luz solar en promedio todos los días del año. La humedad relativa debe ser mayor a 75% y temperatura máxima promedio entre 29 y 33°C con una mínima promedio de 22 a 24°C [16].

1.3.1.4 Composición del aceite de palma

El aceite de palma se extrae de las semillas y su fruto sin necesidad de usar disolventes químicos. Su composición es en general de 50% de ácidos grasos saturados y 50% de ácidos grasos insaturados. Es semisólido normalmente y se usa en estado natural, sin necesidad de hidrogenar.

1.3.2 Refinado de aceite de palma

El aceite de palma se debe acondicionar antes de ser utilizado como materia prima para el proceso de hidrogenación, ya que contiene impurezas y contaminantes que pueden afectar al catalizador. El objetivo de refinar los aceites vegetales es eliminar los compuestos indeseables presentes en los aceites crudos, e incluye las siguientes operaciones unitarias [17]:

- a) Desgomado. Consiste en la eliminación de fosfolípidos, algunos carbohidratos, proteínas y trazas de metales.
- b) Blanqueo. Consiste en la reducción de pigmentos (carotenos, clorofila, etc.), además de restos de fosfolípidos no arrastrados en la etapa anterior, jabones, compuestos metálicos y productos de oxidación.
- c) Desodorización. Consiste en la reducción de los ácidos grasos libres (AGL) y otros componentes volátiles, a través de una operación de destilación de vapor mejorando la estabilidad.

La refinación puede ser química o física como se muestra en la Figura 2. El refinamiento físico requiere solo de tres etapas, mientras que el refinamiento químico puede requerir más de seis con separaciones de fase.

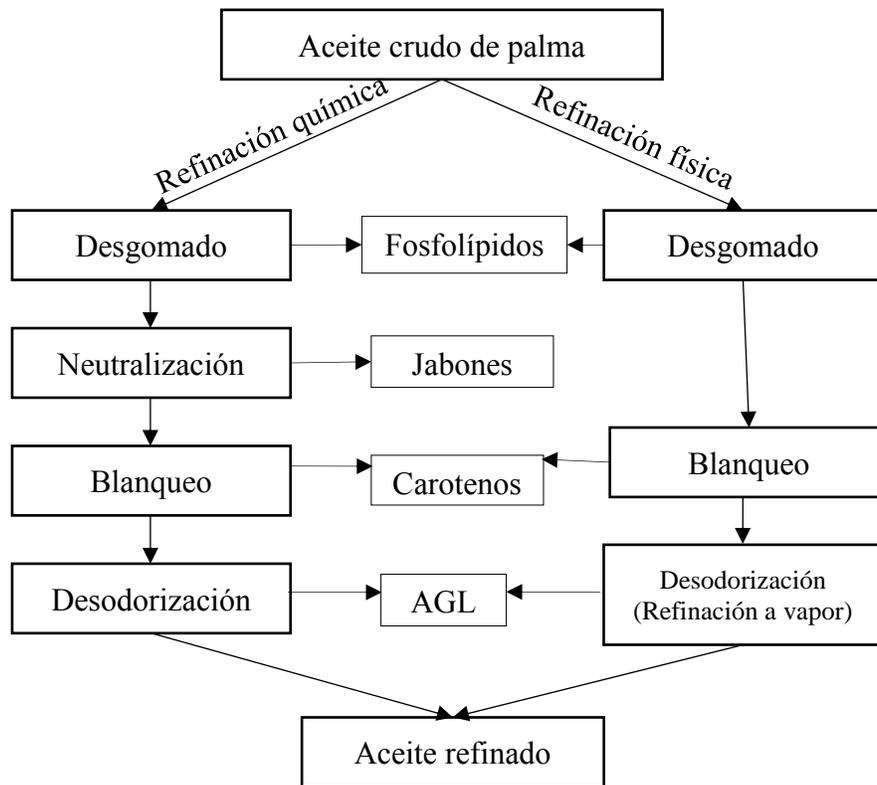


Figura 2. Visión general de las líneas de refinación química y física [17,18].

La refinación física ofrece importantes ventajas con respecto a la refinación química, como [17]:

- Mayor rendimiento general
- Recuperación de ácidos grasos libres de alta calidad como subproductos.
- Uso de menos productos químicos.
- Reducción del consumo de agua durante el proceso.
- El menor impacto ambiental al evitar la formación de aguas jabonosas.

La calidad del aceite de palma crudo es un parámetro crucial para seleccionar la ruta de refinación más adecuada y económica, el refinamiento físico es aplicable solo cuando la acidez del aceite de palma crudo no es alta ($AGL \leq 3.5\%$) y el contenido de fosfátidos es relativamente bajo [19].

Cuando se trata de un aceite de baja calidad, es decir, cuando la cantidad de productos indeseables que deben eliminarse o reducirse es considerable, es aconsejable llevar a cabo el refinado químico. La aplicación de refinamiento físico a aceites con una acidez muy alta

puede causar un efecto de interesterificación (modificación de los triglicéridos) en el aceite de palma refinado, por lo que es preferible que si el valor de AGL > 3.5%, se realice el refinado químico [20].

1.4 FUENTES RENOVABLES PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES

La biomasa puede ser madera, aserrín, cultivos herbáceos, bagazo, desperdicios provenientes de la agricultura, residuos sólidos municipales, plantas acuáticas y materiales similares con un valor energético aprovechable. Los constituyentes químicos de la biomasa son celulosa, hemicelulosa, lignina y dependiendo de la naturaleza de la materia prima, puede contener lípidos. Los aceites provenientes de la biomasa pueden ser obtenidos de varias fuentes, como animales, plantas y algas [21]. Dicha materia prima puede usarse después de su acondicionamiento e hidroconversión, para producir turbosina y diésel, ambos de origen renovable [22].

1.5 CONVERSIÓN DE ACEITES VEGETALES EN DIÉSEL RENOVABLE

A diferencia del biodiesel, el diésel renovable es un combustible cuya producción requiere de la presencia de un catalizador e hidrógeno para eliminar el oxígeno de las estructuras, obteniendo hidrocarburos parafínicos lineales o ramificados. La carencia de oxígeno hace que el poder calorífico del diésel renovable sea similar al del diésel de petróleo. Tanto los triglicéridos como los ácidos grasos contienen cadenas lineales alifáticas cuyo número de carbonos es similar al del diésel, por lo que constituyen fuentes de obtención de este combustible [23].

1.6 COMPOSICIÓN DE LOS ACEITES

El potencial de los aceites vegetales como combustible se remontan a los inicios del siglo XX cuando Rudolph Diesel usó aceite de cacahuate como tal. Aunque exitoso, el uso de aceites vegetales en motores se postergó debido a que los derivados del petróleo resultaron más económicos [24].

En general las grasas y aceites están formados principalmente por triglicéridos (95%), ésteres de glicerol tales como diglicéridos (0.1-2%), monoglicéridos (0.1-2%) y ácidos grasos (0.3-4%). Los términos mono-, di- y triglicéridos se refieren al número de ácidos grasos que están unidos al glicerol como se muestra en la Figura 3.

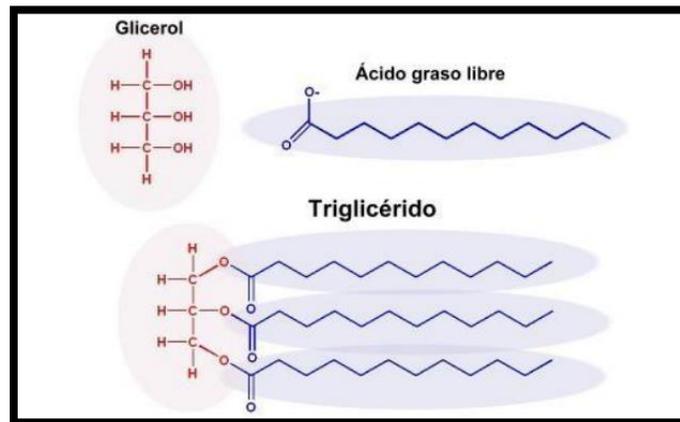


Figura 3. Composición de las grasas y aceites [25].

La naturaleza y la proporción de los ácidos grasos que están unidos a la glicerina determinan las propiedades físicas y químicas de las grasas y los aceites, cuyas diferencias principales están dadas por:

- El número de átomos de carbono

Comúnmente abarcan de C_{12} (láurico) a C_{18} (esteárico). Por su origen biológico los ácidos grasos naturales siempre tienen un número de átomos de carbono par, dado que el proceso de síntesis y degradación se basa en unir o hidrolizar unidades de dos carbonos en forma de radicales acetilos.

- La presencia de uno o más dobles enlaces en la molécula

Esto da lugar a la clasificación en ácidos saturados (“sebos” o “mantecas”, son sólidos a temperatura ambiente) y no saturados (grasas líquidas a temperatura ambiente, como es el caso de los “aceites”). Los ácidos grasos más comunes presentes en los aceites vegetales son el palmítico, esteárico, oleico y linoleico como se observa en la Tabla 3.

Tabla 3. Ácidos grasos más frecuentes en los aceites vegetales.

Ácido graso	Estructura	Fórmula condensada
Ácido láurico	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Ácido mirístico	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Ácido Palmítico	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Ácido esteárico	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Ácido araquidónico	20:4	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Ácido behénico	22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Ácido lignocérico	24:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
Ácido oleico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Ácido linoleico	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Ácido linolénico	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Ácido erúxico	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂

Aproximadamente 100 millones de toneladas de aceites y grasas se produjeron mundialmente en 2003 involucrando sebos de animales y aceites vegetales. Típicamente, un cultivo oleaginoso puede producir 100,000 kg_{aceite}/km² por lo que en la actualidad se están desarrollando cultivos con alta producción de aceite que crezcan en aéreas desérticas con cantidades mínimas de agua [26].

Existen diferentes fuentes de aceites vegetales que provienen de plantas que crecen en distintas zonas geográficas. A su vez, los aceites están constituidos por ácidos grasos que sirven finalmente como combustible [27,28]. En Europa, el aceite de colza es el más comúnmente usado, en Malasia, India e Indonesia se usa el aceite de palma y de piñón, mientras que en Estados Unidos el aceite de soya es el más abundante. En México, se ha encontrado que tanto el aceite de piñón como el de palma son fuentes adecuadas para la obtención de triglicéridos.

1.6.1 Aceites vegetales que pueden usarse como materia prima

La elección de la materia prima depende de las condiciones climatológicas de la región, los costos de producción y de transporte, además de la presencia de especies endémicas en el

país. En la Tabla 4 se presenta un resumen de las principales fuentes de ácidos grasos así como su composición promedio de acuerdo con una recopilación de información hecha de diversas referencias bibliográficas [27,29].

Tabla 4. Principales ácidos grasos en aceites vegetales.

Composición de ácidos grasos, %peso										
Aceite vegetal	14:0	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3
Maíz	0	11	2	0	0	0	28	0	58	1
Linaza	0	5	2	0	0	0	20	0	18	55
Colza	0	3	1	0	0	0	64	0	22	8
Soya	0	12	3	0	0	0	23	0	55	6
Girasol	0	6	3	0	0	0	17	0	74	0
Palma	0.7	36.7	6.60	0.4	0.1	0	46.10	0	8.6	0.3

1.7 TRIGLICÉRIDOS

Los triglicéridos conforman la estructura de todos los aceites y grasas vegetales que se encuentran en la naturaleza. Las cadenas laterales de triglicéridos son saturadas, monoinsaturadas o polinsaturadas. La porción ácida del enlace éster (ácidos grasos) generalmente contiene un número par de átomos de carbono en una cadena lineal de 12 a 24 átomos de carbono, con hasta tres enlaces insaturados usualmente en la posición 9, 12 y 15 con orientación *cis*, y prevalentemente en la posición 9 y 12, como en un aceite linoleico. Tanto las grasas como los aceites están conformadas por triglicéridos. La diferencia entre ellos es el punto de fusión: las grasas son sólidas a temperatura ambiente (20°C) mientras que los aceites son líquidos. Por lo tanto, las grasas y los aceites naturales se denominan triglicéridos en términos de ácidos saturados e insaturados y formas isométricas. Los aceites saturados tienen mejor estabilidad a la oxidación y puntos de fusión más altos que los insaturados. Un grado más alto de insaturación también significa una mayor reactividad.

1.7.1 Combustibles verdes a partir de triglicéridos: ventajas tecnológicas

El hidrotreamiento de triglicéridos implica la hidrogenación de los dobles enlaces de las cadenas laterales y la eliminación de oxígeno en los sitios metálicos de los catalizadores empleados para tal efecto. El hidrotreamiento de la mayoría de los aceites vegetales conduce

a la producción de hidrocarburos C_{15} - C_{18} , es decir, una mezcla líquida dentro del intervalo de destilación del diésel [30]. En comparación con el proceso para producir ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel), el hidrotratamiento de aceites vegetales para la producción de diésel verde tiene las siguientes ventajas [31]:

- El producto es compatible con motores existentes.
- Flexibilidad con la materia prima, por ejemplo, el contenido de ácidos grasos libres en el aceite vegetal no importa.
- Mayor número de cetano.
- Mayor poder calorífico.
- Estabilidad a la oxidación más alto (cero contenidos de O_2).
- No aumenta las emisiones de NO_x .
- No requiere agua.
- No hay subproductos que requieren tratamiento adicional (por ejemplo, glicerol).
- Puede transportarse a través de los mismos ductos que se usan actualmente para la distribución de petrodiesel.

1.8 CATALIZADORES UTILIZADOS EN HIDROTRATAMIENTO DE ACEITES VEGETALES

Los metales nobles como Ru, Rh, Pd y Pt son catalizadores potenciales para llevar a cabo la reacción de hidrosesoxigenación. Se ha observado que el catalizador de Pd es más activo que el catalizador de Pt y también más selectivo para la producción de diésel, sin embargo, el alto precio de estos los hace poco atractivos desde el punto de vista comercial. Como alternativas más económicas a estos catalizadores se encuentran aquellos a base de Mo promovidos con Ni o Co y soportados en γ - Al_2O_3 [30–35].

1.8.1 Activación del catalizador

El proceso de activación/estabilización para un catalizador a base de metales de transición involucra una etapa de secado (para eliminar el agua presente en los poros del material) y una etapa de activación conocida como sulfhidración que consiste en cambiar NiO o CoO y MoO_3 a sus respectivos sulfuros. Es el MoS_2 el metal activo responsable de la actividad catalítica del material. La sulfhidración ocurre a temperaturas de reacción altas ($>350^\circ C$)

para favorecer la ruptura de los enlaces de metal y oxígeno. Al final de la etapa de activación, es importante mantener el catalizador bajo una atmósfera inerte que evite la oxidación de los sitios activos.

1.8.2 Desactivación catalítica

Para estudiar la desactivación catalítica, se puede estudiar el comportamiento del catalizador a través de corridas consecutivas en el caso de un reactor por lotes, lo que debería proporcionar valores del rendimiento y composición de productos similares en cada corrida si la desactivación ha sido mínima. Si la prueba se realiza en un reactor continuo, entonces se debe analizar periódicamente el producto en distintos intervalos de tiempo.

Los análisis mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) realizados a catalizadores sulfhidrados, mostraron la presencia de NiMoS y MoS₂ siendo más evidentes cuando en el proceso de activación se empleó adicionalmente al sulfuro de hidrógeno, dimetil disulfuro (DMDS), cuya descomposición contribuye también al proceso de sulfhidración. De manera similar, los resultados obtenidos por medio de la oxidación programada por temperatura (TPO) mostraron que al aumentar la concentración de DMDS se reduce significativamente la cantidad de coque depositado.

Durante el hidrotratamiento catalítico de aceites vegetales, se producen gases como CO y CO₂ además de H₂O, que afectan la actividad del catalizador. Se ha reportado que el vapor de agua favorece que el soporte de óxido de aluminio en un catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ se recristalice en bohemita, disminuyendo su área superficial específica [36], además de la pérdida de actividad catalítica relacionada con la oxidación del sulfuro de níquel que forma sulfato de níquel.

1.9 HIDROTRATAMIENTO DE ACEITES VEGETALES PARA LA PRODUCCIÓN DE DIESEL VERDE

Debido a su bajo grado de funcionalización (el grupo carboxílico es el único grupo funcional presente en sus triglicéridos) y comparado con otros tipos de biomasa, la transformación de los aceites vegetales en biocombustibles es un proceso relativamente sencillo a través de la desoxigenación de los triglicéridos.

Durante el hidroprocesamiento catalítico de triglicéridos, el tipo de catalizador es uno de los factores más importantes para orientar el rendimiento y la composición de los productos líquidos, pudiendo ser nafta (C₅-C₁₀), queroseno (C₁₁-C₁₃) y el diésel (C₁₄-C₂₀), e incluso gas licuado de petróleo (GLP). Un catalizador para hidrodeseintegración severa conduciría a una alta producción de naftas y gases, mientras que un catalizador moderado produciría destilados intermedios (queroseno y diésel). La temperatura de reacción también juega un papel importante en el rendimiento y la calidad de productos. Se ha observado que la selectividad hacia el diésel disminuye al aumentar la temperatura de reacción, mientras que la selectividad hacia naftas aumenta debido a la desintegración térmica. Por lo tanto, se preferirán altas temperaturas y catalizadores ácidos fuertes si la nafta es el producto deseado. Por el contrario, se necesitan temperaturas moderadas y catalizadores moderadamente ácidos si los productos deseados son destilados intermedios [20].

Se ha reportado que el diésel verde tiene un número de cetano más alto que el petrodiesel y biodiesel, con valores de 65 a 104 [24-27]. Se ha estudiado la influencia de la temperatura de reacción en el índice de cetano. A medida que se incrementó la temperatura de reacción, se observó una disminución del índice de cetano del producto líquido, debido al mayor avance de la desintegración térmica que reduce la concentración de parafinas en el diésel. Si bien el diésel verde tiene calidad superior que le permite usarse como aditivo en el petrodiesel, es necesario mejorar su desempeño en climas fríos para que se pueda utilizar como combustible los combustibles [24,26]. Los destilados intermedios pueden aumentar el grado de ramificaciones utilizando un proceso de dos pasos; en el primero se elimina el oxígeno de los triglicéridos y en el segundo, las cadenas alquílicas lineales se isomerizan. Las cadenas ramificadas proporcionan mejor desempeño del queroseno y el diésel en climas fríos [21].

1.10 QUÍMICA DEL HIDROTRATAMIENTO DE ACEITES VEGETALES

La comprensión de la química del hidroprocesamiento de triglicéridos es esencial para formular un modelo cinético que podría conducir al diseño del reactor y su posterior simulación y optimización. Los triglicéridos se convierten en hidrocarburos lineales a temperaturas entre 300 y 450°C y presión parcial de hidrógeno superior a 3 MPa. La eliminación de oxígeno en los triglicéridos ocurre a través de diferentes reacciones tales como hidrodeseoxigenación, descarboxilación y descarbonilación [32]. La variedad de mecanismos

reportados en literatura nos permite concluir que existen varios factores que afectan la selectividad de las reacciones que se llevan a cabo en el hidrot ratamiento. Variables como el tipo de reactor, tiempo de reacción, presión, temperatura y tipo de catalizador favorecen una u otra reacción, por lo que es complicado establecer un mecanismo único en la desoxigenación de los triglicéridos y ácidos grasos.

1.10.1 Reacciones principales para la producción de diésel verde

Algunos autores [32–34], han planteado rutas de reacción para la eliminación de triglicéridos como se muestra en la Figura 4, en la que como primer etapa los enlaces C=C presentes en los triglicéridos se hidrogenan y posteriormente forman ácidos grasos libres, diglicéridos y monoglicéridos mediante la escisión de propano de la cadena principal de glicerol de los triglicéridos en presencia de hidrógeno. Estos posteriormente son convertidos en alcanos mediante tres rutas de reacción que son: la descarboxilación, descarbonilación y la hidrodesoxigenación.

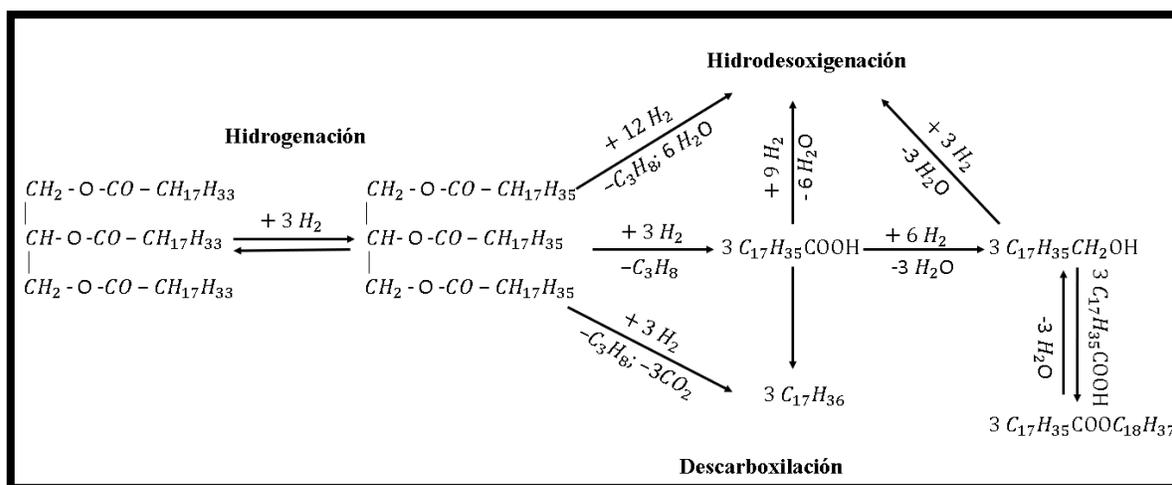


Figura 4. Rutas de reacción para la conversión de triglicéridos.

1.10.2 Condiciones de reacción

1.10.2.1 Efecto de la presión

El consumo de hidrógeno es uno de los factores económicos más importantes en el hidrot ratamiento. Los reactores continuos han mostrado que necesitan una presión de hidrógeno inferior a los reactores intermitentes, sin embargo, su consumo es mayor debido a

que la presión debe mantenerse durante todo el tiempo que dura la reacción. Analizando el impacto de la presión en la desoxigenación de aceite de colza en un reactor por lotes se encontró que las presiones iniciales entre 8-10 MPa eran apropiadas, ya que a presiones menores no se lograba una conversión adecuada de los ácidos grasos. Asimismo, se observó que el incremento de la presión favorece la reacción de hidrodeshidrogenación y baja presión favorece la descarboxilación [28]. Sin embargo, el aumento de la presión favorece la producción de una mayor cantidad de agua, provocando la desactivación del catalizador. Adicionalmente, la solubilidad de hidrógeno en la mezcla líquida aumenta con el aumento de presión de hidrógeno y temperatura [35]. Veriansyah y col. [39] reportaron que la presión de hidrógeno disminuyó cuando la temperatura de reacción alcanzó el intervalo de 100-130°C, que se atribuyó a la saturación de los dobles enlaces. Posteriormente, en el intervalo de 270-330°C hubo una segunda caída de presión ocasionada por la descomposición de triglicéridos y la conversión de productos intermedios oxigenados para formar hidrocarburos lineales.

1.10.2.2 Efecto de la temperatura

La temperatura tiene un papel primordial en la transformación de aceites vegetales y ácidos carboxílicos. A bajas temperaturas se promueven reacciones distintas a las de desoxigenación. A temperaturas menores de 350°C, el producto obtenido es parcialmente sólido como se ha reportado en la literatura [25]. Otros autores reportaron que la conversión de los ácidos carboxílicos se incrementó de 65 a 95% al aumentar la temperatura de 320 a 400°C. Sin embargo, el rendimiento líquido obtenido no varía significativamente a partir de 360°C debido a que la cantidad de alcanos C₁-C₄ aumenta a consecuencia de la desintegración producida en la reacción [41]. En general, las temperaturas típicas de operación en el hidrotratamiento abarcan de 300 a 400°C.

1.10.2.3 Efecto del catalizador

Comúnmente, el hidrotratamiento catalítico emplea un catalizador que contiene dos tipos de sitios catalíticos: metálicos y ácidos. Diversos estudios concuerdan en que las reacciones de desoxigenación, deshidrogenación y la formación de alcoholes, ésteres o aldehídos ocurren en la fase metálica, mientras que la isomerización y desintegración de los alcanos producidos ocurre en la fase ácida con base a la química del ion carbenio. El uso de Pt y Pd suele ser

ideal para la producción de hidrocarburos, sin embargo, es necesario realizar un análisis costo-beneficio para determinar si es rentable su uso. Otros reportes muestran que los metales de transición favorecen conversiones mayores a 98% al hidrotratar aceite de colza usando un catalizador NiMo/Al₂O₃ [28]. Este tipo de catalizador es selectivo a destilados intermedio y promueve en poca medida la isomerización y desintegración de aceites.

1.10.2.4 Uso de disolventes donadores de hidrógeno

Algunos estudios han evaluado el efecto del uso de donantes de hidrógeno como tetralina, 2-propanol, *m*-cresol, fenol, antraceno e isoquinolina en presencia de catalizadores de hidrotratamiento. La tetralina es un disolvente donador de hidrógeno que estabiliza los radicales libres formados durante la reacción [36]. Se ha investigado el uso de 2-propanol [43] y se reportó formación de residuo carbonoso produciendo menos cantidad de líquido en comparación con otros disolventes. El uso de antraceno favorece productos líquidos más viscosos, mientras que, con fenol, se puede obtener más de 80 % peso de líquido. Solo el fenol y parcialmente el *m*-cresol son sustitutos de la tetralina como donadores de hidrógeno.

1.10.2.5 Tasa de calentamiento

Algunos autores reportaron que el tiempo de calentamiento contribuye a la conversión de productos intermedios, pero no afecta los mecanismos de reacción ni cinética de reacción. Por otro lado, un aumento rápido en la velocidad de calentamiento puede generar radicales libres que conducen a reacciones de polimerización cuando no están adecuadamente saturados [36].

1.11 PROCESOS DE PRODUCCIÓN DEL DIESEL VERDE

La elección del proceso de producción de biocombustibles es función del tipo de alimentación, calidad de la misma, catalizador y velocidad de producción pudiendo ser: a) por lotes, o b) continuo.

1.11.1 Proceso por lotes o discontinuo

El proceso discontinuo es el método más simple para la producción de diésel verde. El reactor posee agitación magnética y condensador. Las condiciones de operación son establecidas previamente de acuerdo a la calidad de la materia prima. Es necesaria una agitación rápida para una correcta mezcla del aceite, catalizador e hidrógeno. En etapas posteriores se realiza

la separación de fases. El tiempo de reacción puede variar desde unos pocos minutos a algunas horas. Distintos autores han estudiado la cinética de la hidroconversión de aceites vegetales en biocombustibles usando un reactor por lotes, como el que se muestra en la Figura 5 [37].

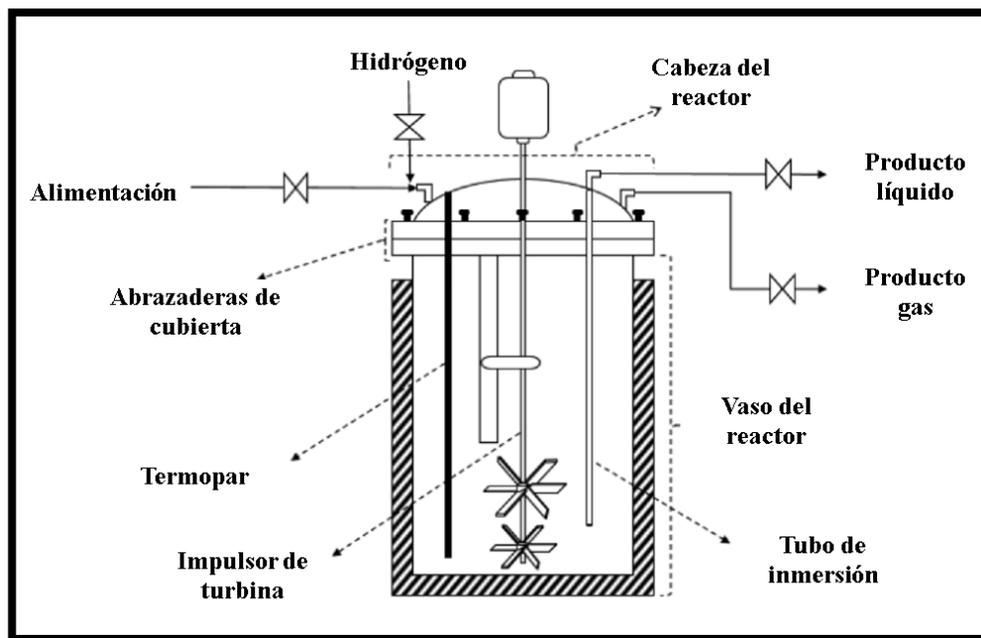


Figura 5. Reactor por lotes para hidrotratamiento catalítico de aceite vegetal.

1.12 CINÉTICA QUÍMICA

1.12.1 Cinética química de la reacción

Para el diseño de un reactor es necesario disponer de información como la termodinámica, cinética química, mecánica de fluidos, transporte de masa y energía. La ingeniería de las reacciones químicas es la síntesis de todos los conocimientos anteriores con el objeto de diseñar un reactor químico optimizando el proceso [38]. Los cálculos cinéticos se obtienen por medio de la interpretación de datos medidos en un reactor [39].

1.13 MODELOS CINÉTICOS PARA HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO DE ACEITES VEGETALES

Dado que el modelado de la producción de biocombustibles mediante hidrotratamiento catalítico es un área de investigación relativamente nueva, los reportes de la cinética y modelos de reactores son escasos, destacando en la mayoría de los informes la

experimentación con compuestos modelo. Sin embargo, la cinética y el modelo del reactor son necesarios si se desea diseñar y optimizar procesos a nivel industrial para producir biocombustibles, especialmente queroseno y diésel renovables. Contar con modelos de la reacción y reactor, permite simular un proceso, lo cual es útil durante todo el ciclo de vida de un proyecto, desde la investigación hasta la implementación del proceso de producción a gran escala [25].

1.13.1 Compuestos modelo y aceites vegetales

Los estudios experimentales del hidrotratamiento de compuestos modelo tales como ácidos grasos (FA) y triglicéridos (TG) se realizan normalmente para desarrollar mecanismos de reacción fiables, así como para evaluar la estabilidad del catalizador. De esta forma, cuando se hidrotratan sistemas complejos con varios tipos de compuestos tales como bioaceites, se pueden sugerir los pasos de las reacciones que ocurren en el reactor. Diferentes estudios se han enfocado en proponer los mecanismos de reacción que ocurren durante la hidrodesoxigenación (HDO) de bioaceite o compuestos modelo [27,40]. La Tabla 5 resume las condiciones de reacción reportadas en distintos estudios.

Tabla 5. Resumen de las condiciones de reacción durante el hidrotratamiento de compuestos modelo o aceites vegetales

Materia prima	Tipo de reactor	Condiciones de reacción	Catalizador	Conversión, %
Ácido esteárico	Semilotes	260–290°C, 13–14.5 bar, disolvente (dodecano) Atmósfera: Ar = 25 mL/min (5% H ₂), 6 h.	Ni/γ-Al ₂ O ₃ ^(O)	50-95
Ácido oleico	Semilotes	320–380°C, 20 bar (10% H ₂), 1 h, 2000 rpm	FMoOx/Zeol ^(R)	40-100
Ácido esteárico	Semilotes	300°C, 7–30 bar, disolvente (dodecano) 6 h, 1200 rpm	5Ni/γAl ₂ O ₃ ^(R) , 5Ni/Y–H-80 ^(R) , 5Ni/SiO ₂ ^(R) , Pd/C ^(R)	99

Aceite	Lotes	200–350°C, 20–80 bar, NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ ^(S)	83–85
		disolvente (tetralina)	
		1 h, 250–1000 rpm	
Aceite de Jatropha	Continuo	320–360°C, 80 bar, CoMo/Al ₂ O ₃ ^(S)	89-98
		LHSV = 1–8,	
		V _{catalizador} =2.5 mL,	
		H/HC=1500 ft ³ /bbl	
Aceite de palma	Continuo	335-365°C, 30-60 bar, t = NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ ^(S)	73-100
		15-45 min m _{catalizador} =1.5 g	

1.13.2 Esquema de la reacción para hidrotratamiento de aceite vegetal

El desarrollo de modelos cinéticos requiere datos experimentales extensos y el cálculo de los coeficientes de velocidad de reacción. Los valores de dichos parámetros cinéticos deben asegurar la diferencia mínima entre los datos experimentales y teóricos [41,42]. Durante la optimización, la convergencia al mínimo global produce el mejor conjunto de coeficientes de velocidad de reacción. Sin embargo, se consideran algunas suposiciones para simplificar el cálculo de los parámetros cinéticos ya que la gran variedad de moléculas en los aceites vegetales haría imposible describir la cinética de los compuestos individualmente. Por lo tanto, la agrupación de compuestos con propiedades similares en pseudocomponentes reduce el número de parámetros cinéticos a determinar y facilita su obtención [43,44].

Algunos autores [45] reportaron distintos modelos cinéticos para el hidrotratamiento de aceites vegetales, cuya representación gráfica se muestra en la Figura 6. A partir de triglicéridos, los pseudocomponentes se clasificaron como: ligeros obtenidos por desintegración (C₅-C₈), medios (C₉-C₁₄), pesados (C₁₅-C₁₈) y oligomerizados (>C₁₈). Con base en los pseudocomponentes propuestos, se asumió que las velocidades de reacción para cada pseudocomponente siguen una cinética de primer orden.

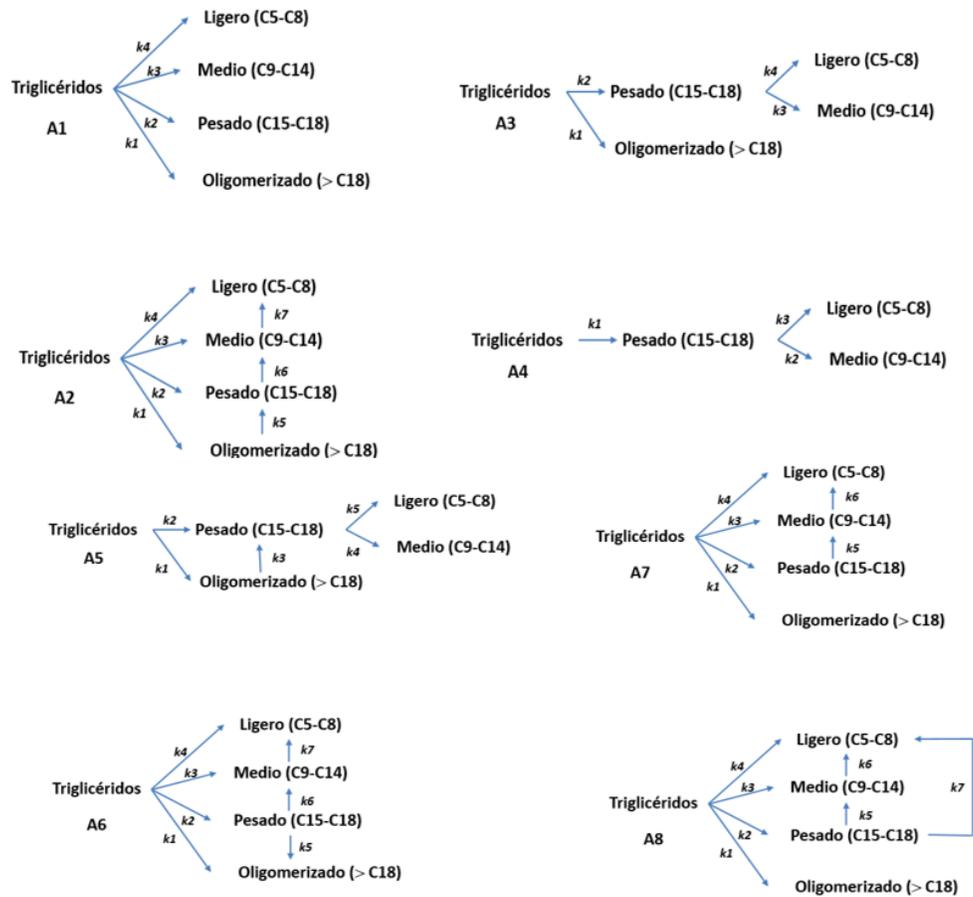


Figura 6. Modelos cinéticos para hidrotreatmento de aceites vegetales

En un trabajo recientemente publicado en la literatura para el hidrotreatmento de aceites vegetales, se propuso un modelo cinético como se muestra en la Figura 7 y demostró ser adecuado al obtener el mínimo global a través del análisis de sensibilidad [46].

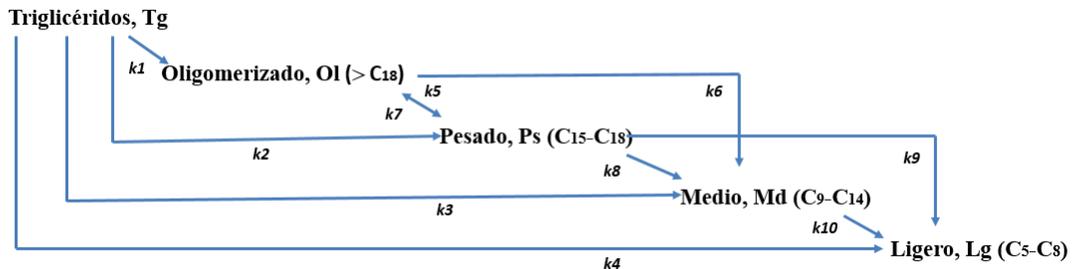


Figura 7. Modelo cinético general para hidrotreatmento de aceites vegetales.

Las ecuaciones cinéticas se muestran a continuación y toman en cuenta la carga (triglicéridos) que se descompone en productos más ligeros e incluyen productos oligomerizados, pesados, medios y ligeros:

$$\frac{dy_{Tg}}{d\tau} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)y_{Tg} \quad (1)$$

$$\frac{dy_{Ol}}{d\tau} = k_1y_{Tg} + k_7y_{Ps} - (k_5 + k_6)y_{Ol} \quad (2)$$

$$\frac{dy_{Ps}}{d\tau} = k_2y_{Tg} + k_5y_{Ol} - (k_7 + k_8 + k_9)y_{Ps} \quad (3)$$

$$\frac{dy_{Md}}{d\tau} = k_3y_{Tg} + k_6y_{Ol} + k_8y_{Ps} - k_{10}y_{Md} \quad (4)$$

$$\frac{dy_{Lg}}{d\tau} = k_4y_{Tg} + k_9y_{Ps} + k_{10}y_{Md} \quad (5)$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias se debe resolver mediante un método numérico, posteriormente optimizarlo mediante el algoritmo Levenberg-Marquardt y finalmente se le debe aplicar el análisis de sensibilidad para comprobar que se obtuvieron adecuadamente los parámetros cinéticos.

CAPÍTULO II

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se realizó la caracterización del catalizador comercial NiMo/Al₂O₃ utilizado en las reacciones de hidrotratamiento catalítico del aceite de palma.

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

El aceite de palma que se usó durante el hidrotratamiento catalítico, fue proporcionado por el Instituto Mexicano del Petróleo y se caracterizó por distintas técnicas con el fin de determinar su calidad aplicando métodos estandarizados por ASTM. Para conocer su composición, primeramente, se realizó la reacción de transesterificación como se muestra en la Figura 8. En esta reacción, un mol de triglicérido reacciona con tres moles de alcohol para formar un mol de glicerol y tres moles de los respectivos alquilésteres, en una secuencia de tres reacciones reversibles donde los triglicéridos se convierten en diglicéridos, monoglicéridos y finalmente glicerol. El glicerol y los ésteres son productos inmiscibles que forman dos fases después de la reacción. Estas fases se separan mediante decantación o centrifugación para analizarse en un cromatógrafo de gases acoplada a una columna diseñada especialmente para cuantificar metil ésteres de ácidos grasos (FAME).

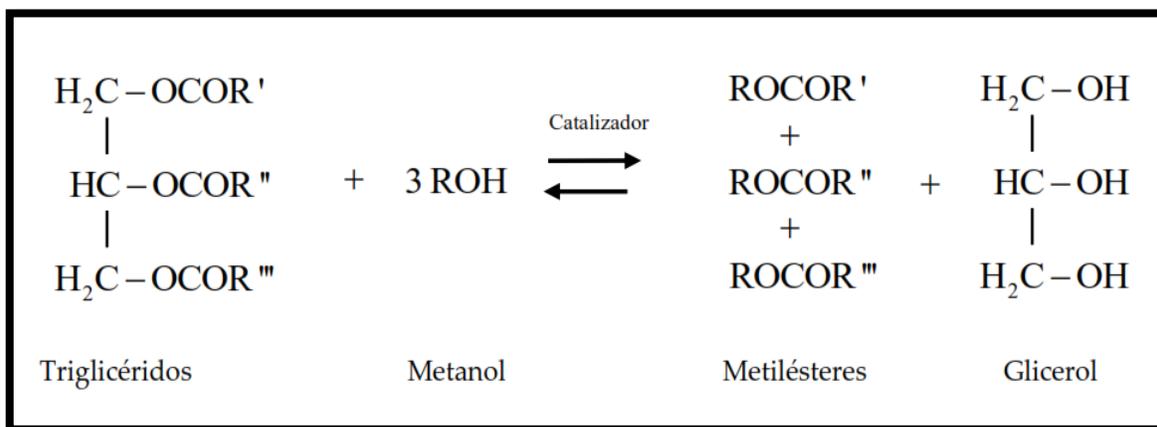


Figura 8. Reacción de transesterificación.

2.2 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Se utilizó un catalizador comercial NiMo/ γ -Al₂O₃ de forma tetralobular como se muestra en la Figura 9 y que aporta un área de contacto mayor entre todas las fases de la reacción

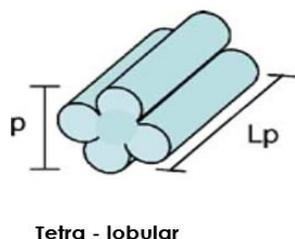


Figura 9. Forma tetralobular del catalizador.

2.2.1 Trituración del catalizador

Con el fin de minimizar los gradientes de difusión interna, el catalizador comercial se trituró en un mortero hasta obtener un tamaño de partícula de malla 60 (diámetro de 0.25mm). Para cada corrida experimental, se usó 1 g de catalizador triturado. El procedimiento de trituración del catalizador se muestra en la Figura 10.



Figura 10. Etapas para la recuperación de catalizador a un tamaño de malla 60.

2.3 CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA EL ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE HIDRODESOXIGENACIÓN

Se estudió la influencia de las siguientes variables de operación en un reactor por lotes:

- Presión de hidrogeno
- Temperatura de reacción

- Tiempo de reacción

La presión es una variable importante en el proceso de hidrotratamiento catalítico, ya que a mayor presión de hidrógeno aumenta la concentración de éste en la mezcla líquida, favoreciendo las reacciones de hidrogenación, por lo que se usó una presión de hidrógeno de 80 bar en todos los experimentos con velocidad de agitación constante de 1000 rpm.

Las reacciones se efectuaron durante 1.0, 1.5 y 2.0 horas. Una vez seleccionado el tiempo de reacción, se evaluó el efecto de la temperatura a 360 y 380°C. El reactor por lotes se cargó con 100 g de carga y 1 g de catalizador. En la Tabla 6 se muestran las condiciones de operación.

Tabla 6. Condiciones de operación.

Variable de operación	Valor
Presión, bar	80
Temperatura, °C	360-380
Tiempo, h	1.0, 1.5 y 2.0
Catalizador/carga, g	1:100
Agitación, rpm	1000
Relación H ₂ /carga, ft ³ /bbl	600

2.4 DESCRIPCIÓN DEL REACTOR PARA PRUEBAS DE HIDROTRATAMIENTO

El reactor por lotes que se usó para efectuar las pruebas de hidrotratamiento catalítico es de la marca Parr modelo 4575 de 0.5 L de capacidad como se observa en la Figura 11. El reactor posee control de agitación y temperatura para operar de forma isotérmica. El catalizador se adicionó al reactor en fase dispersa.



Figura 11. Reactor por lotes con canastilla catalítica.

2.5 PRESULFHIDRACIÓN DEL CATALIZADOR

Los catalizadores de hidrotratamiento se formulan con metales en forma de óxidos (de cobalto, níquel, molibdeno, etc.) los cuales se depositan en un soporte de alúmina. Estos óxidos se reducen fácilmente a metal en presencia de sulfuro de hidrógeno y DMDS para favorecer su sulfhidración.

El procedimiento para la sulfhidración del catalizador se realizó de manera *ex situ* con una mezcla H_2/CS_2 (agente sulfhidrante) que al reaccionar proporciona H_2S para llevar a cabo la sulfhidración de los óxidos metálicos a presión atmosférica. La presulfhidración del catalizador, que consta de una etapa de secado y otra de activación, se llevó a cabo a nivel banco como se presenta en la Figura 12.

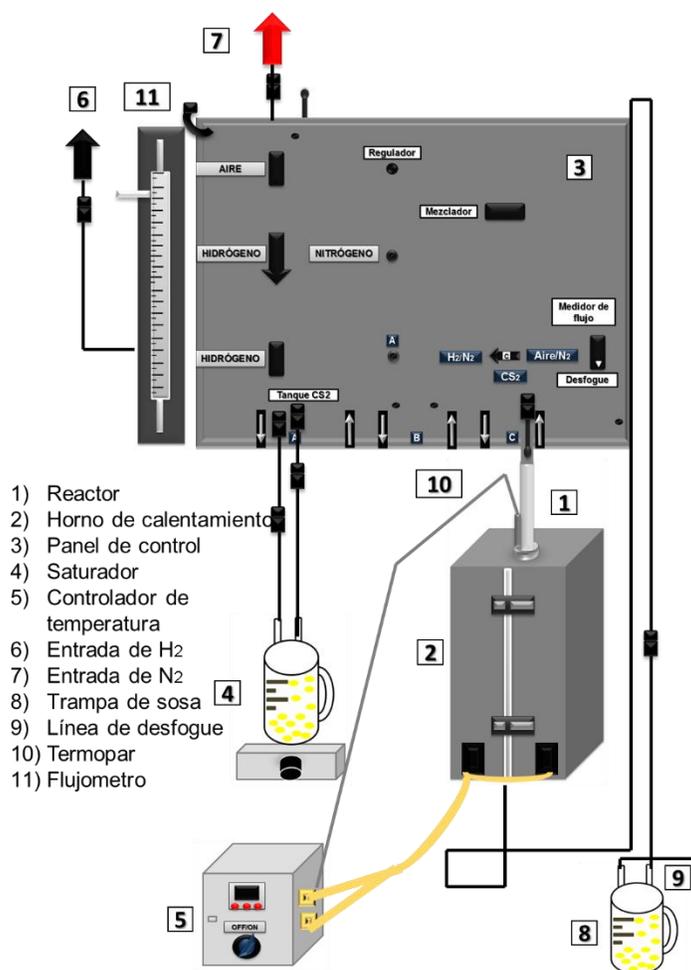


Figura 12. Planta de presulfhidración.

2.5.1 Etapa de secado

El catalizador se secó a una temperatura de 120°C, ya que así se asegura la eliminación del agua ocluida.

2.5.2 Etapa de activación

Se usó CS₂ como agente sulfhidrante siguiendo las etapas de calentamiento que se muestran en la Figura 13. Al finalizar la etapa de activación, se cambia el flujo de la mezcla H₂/CS₂ a una corriente de nitrógeno que mantendrá el catalizador en una atmosfera inerte evitando la oxidación de los metales nuevamente. Posteriormente, cuando se alcanza la temperatura ambiente se trasfiere el catalizador al reactor que se carga y cierra.

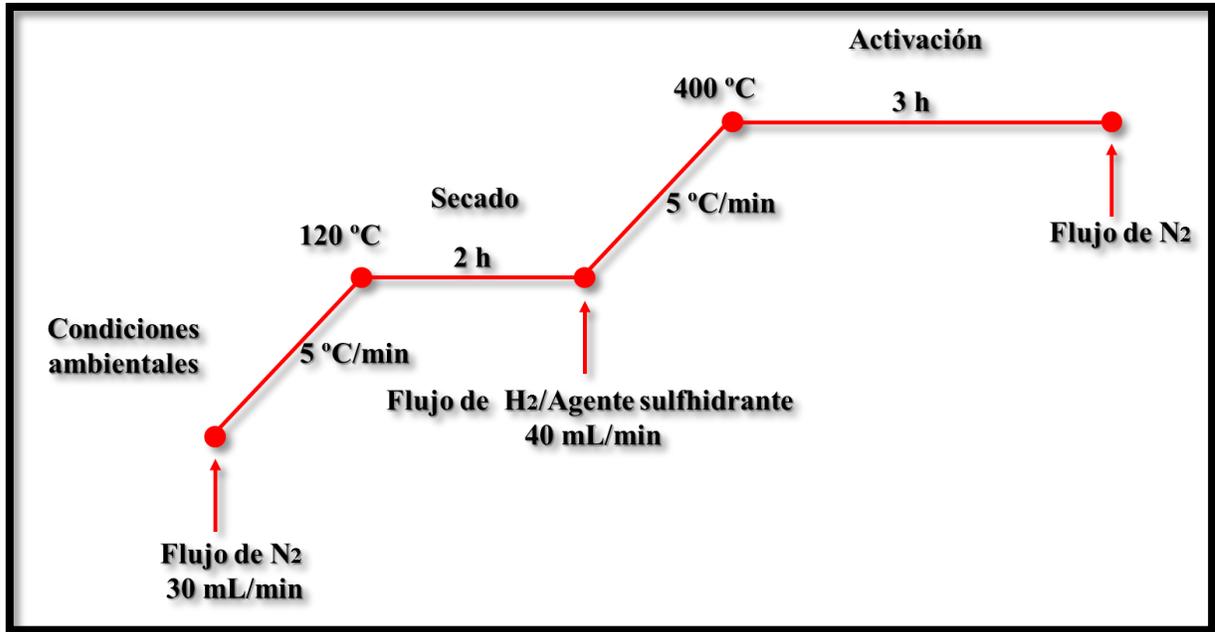


Figura 13. Secuencia de la presulfhidración del catalizador para hidrotratamiento.

2.6 PREPARACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN

El aceite de palma se calienta en un horno por 5 horas a 80°C, agitándolo recurrentemente para lograr que se homogenice. Posteriormente, el aceite se vacía en frascos de vidrio de 500 mL para su mejor manejo. En la Figura 14 se muestra la secuencia experimental seguida.



Figura 14. Proceso de preparación de alimentación.

2.7 OPERACIÓN DEL REACTOR PARA HIDROTRATAMIENTO

A continuación, se describe el procedimiento general para llevar a cabo las pruebas de hidrotratamiento en un reactor por lotes.

2.7.1 Procedimiento para realizar las pruebas de hidrotratamiento en el reactor

En la Figura 15 se muestra el procedimiento de carga del reactor por lotes y en la Figura 16 se observa el procedimiento de cierre del reactor, que constan de las siguientes etapas:

1. Carga del reactor.

- Antes de realizar cualquier experimento se debe verificar que el reactor este completamente limpio (en este caso por tratarse de un aceite vegetal se utiliza heptano como disolvente).
- El vaso, el cabezal con el sello de grafito y bridas se pesan por separado.
- El cabezal del reactor debe tener colocado un sello de grafito para formar un sello hermético. No debe estar roto o deformado y se verifica que el agitador esté ajustado al cabezal.
- El vaso lubricado se pesa en una báscula con tara. Se procede a pesar y cargar 1 g de catalizador previamente sulfhidrado y 100 g de aceite de palma
- Posteriormente, se procede a colocar el vaso sobre el soporte móvil del reactor.



Figura 15. Diagrama de cargado del reactor.

2. Cierre del reactor.

- Se procede a alinear el vaso del cabezal del reactor con ayuda del soporte móvil. Se acoplan las bridas de la tapa y se cierra con ayuda de un torquímetro aplicando un torque máximo de 15 lb-pie.
- Se pesa nuevamente el reactor, se coloca el agitador magnético al brazo mecánico del sistema, así como las líneas de carga de hidrógeno, desfogue de gases y desfogue de seguridad.

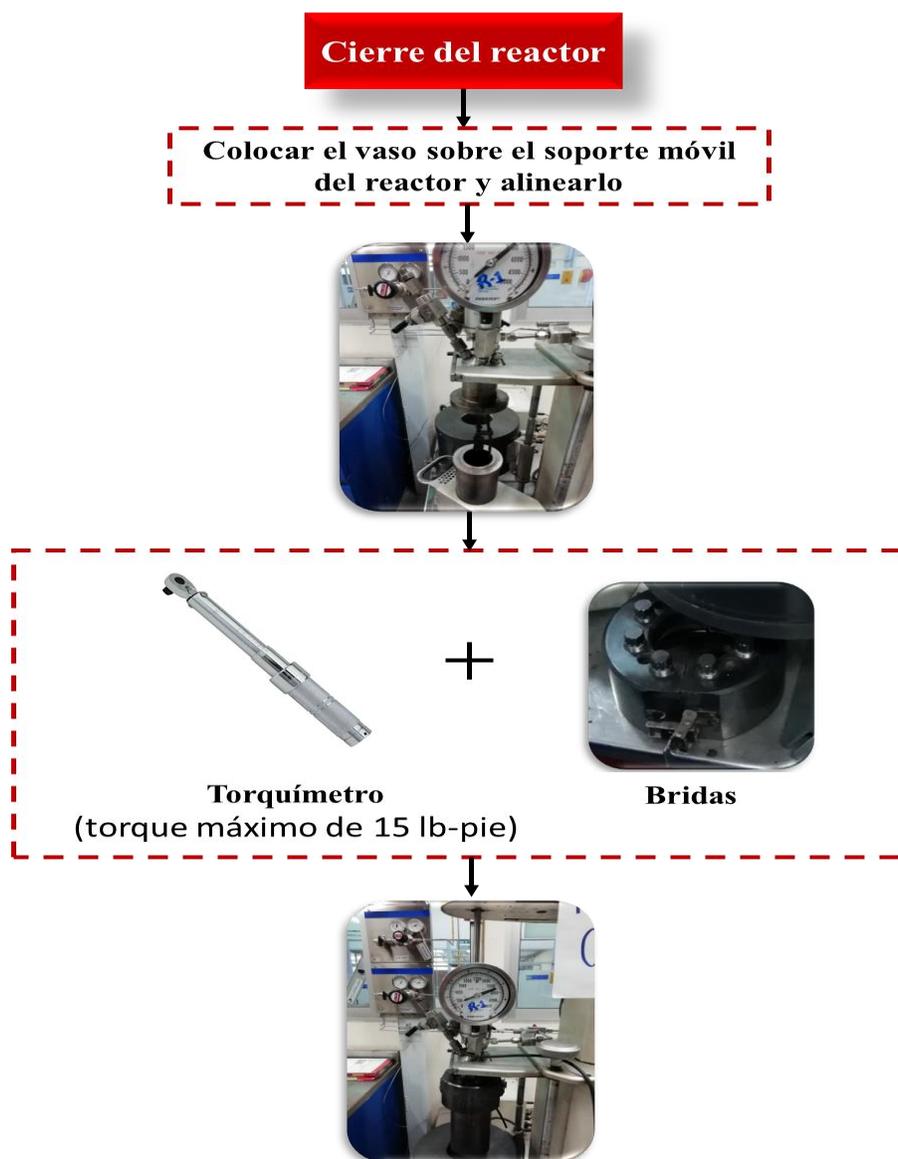


Figura 16. Diagrama de cierre del reactor.

3. Prueba de hermeticidad.

La prueba de hermeticidad se realiza con base al “INSTRUCTIVO PARA LA PRUEBA DE HERMETICIDAD, ARRANQUE, OPERACIÓN, PARO NORMAL, DE EMERGENCIA DE UN REACTOR MARCA PARR EN GENERAL”.

Antes de realizar las pruebas de hermeticidad se debe verificar la presión del cilindro de suministro de hidrógeno, la cual debe ser 1.2 veces mayor a la presión a la que se realizará la reacción.

- Se abren las válvulas de carga para introducir el gas lentamente al reactor revisando que no haya fugas. Subir lentamente la presión hasta 10 bar y se libera la presión mediante la válvula de desfogue de gases. Este procedimiento se debe de repetir al menos 2 veces. Se deja el reactor presurizado, 2 horas mínimo, a 1.2 veces la presión de reacción a la que se desee realizar la prueba. Si no se aprecia una caída de presión mayor a 1 bar se puede ajustar la presión inicial de hidrógeno al valor deseado para realizar las pruebas de hidrotratamiento, de lo contrario se deben corregir fugas y realizar las pruebas de hermeticidad nuevamente.

4. Ajuste de la presión inicial del reactor.

- Al finalizar las pruebas de hermeticidad, se ajusta la presión del reactor a la presión inicial de hidrógeno, la cual se calcula mediante la ecuación 6. A continuación, el reactor se pesa nuevamente (peso del reactor cargado más hidrógeno). Para finalizar, se conecta el agitador, las líneas de desfogue de gases y desfogue de seguridad.
- La presión inicial a la que se debe adecuar el reactor se calcula mediante la ecuación:

$$P_H = P_r \left(\frac{Z_A}{Z_R} \right) \left(\frac{T_A}{T_R} \right) \quad (6)$$

donde, P_H es la presión inicial de hidrógeno a la que se debe colocar el reactor correspondiente a la temperatura ambiente (T_A), P_r es la presión a la que se desea realizar la prueba de hidrotratamiento en el momento en que el reactor llegue a la temperatura de reacción (T_R), Z_A y Z_R son los factores de compresibilidad a las respectivas condiciones de carga y operación del reactor.

2.7.2 Realización de las pruebas de hidrotratamiento

Las pruebas de hidrotratamiento se realizaron de acuerdo al siguiente procedimiento, el cual se ilustra en la Figura 17:

1. Colocar el termopar en el termopozo del reactor y conectar las mangueras del sistema de enfriamiento.
2. Encender el sistema de control de temperatura y agitación para programar la temperatura de reacción deseada. Posteriormente, se inicia el calentamiento del reactor.
3. En el momento en el que se alcance la temperatura de reacción, se enciende el agitador del reactor a 1000 rpm e inicia el conteo del tiempo de reacción.
4. El controlador debe mantener la temperatura constante (desviación máxima de $\pm 5^{\circ}\text{C}$) durante el tiempo de reacción. Es recomendable anotar las condiciones a las que se encuentre operando el reactor durante el transcurso de la reacción. Normalmente se observan cambios significativos en la presión, debido a que la formación de gases de hidrogenación durante el proceso no compensa las pérdidas de presión causadas por el consumo de hidrógeno que provoca la reacción.
5. Al cumplirse el tiempo de reacción establecido se apagan los sistemas de calentamiento y agitación (es recomendable retirar la sección de calentamiento para acelerar el enfriamiento del reactor).



Figura 17. Diagrama de prueba de hidrotratamiento.

2.7.3 Descarga del gas y líquido producto en el reactor de hidrotratamiento

Para iniciar la descarga del reactor se verifica que se encuentre a temperatura ambiente. En las Figuras 18 y 19 se muestra gráficamente el proceso de descarga y que consta de las siguientes etapas:

1. Desconectar las líneas de desfogue de gases, de seguridad y el brazo de agitación. Posteriormente se retiran las mangueras de enfriamiento y el termopar.
2. Se retira el soporte fijo y se pesa el reactor cargado más los gases de producto.
3. Se procede a desfogar el gas producto ya sea midiendo su volumen mediante un émbolo o directamente inyectando una muestra en un recipiente de almacenamiento.
4. La medición de gas por émbolo se realiza conectando este a una válvula de desfogue evitando la presurización excesiva al llenarse. Se llena el émbolo por primera vez con 1000 mL y se inyecta a un cromatógrafo de gases mientras que con un gasómetro se mide el volumen de gas.
5. Pesar nuevamente el reactor. La diferencia de pesos antes y después de realizar el desfogue de gases corresponde a la masa del gas. El balance de materia involucra el volumen o masa del gas.

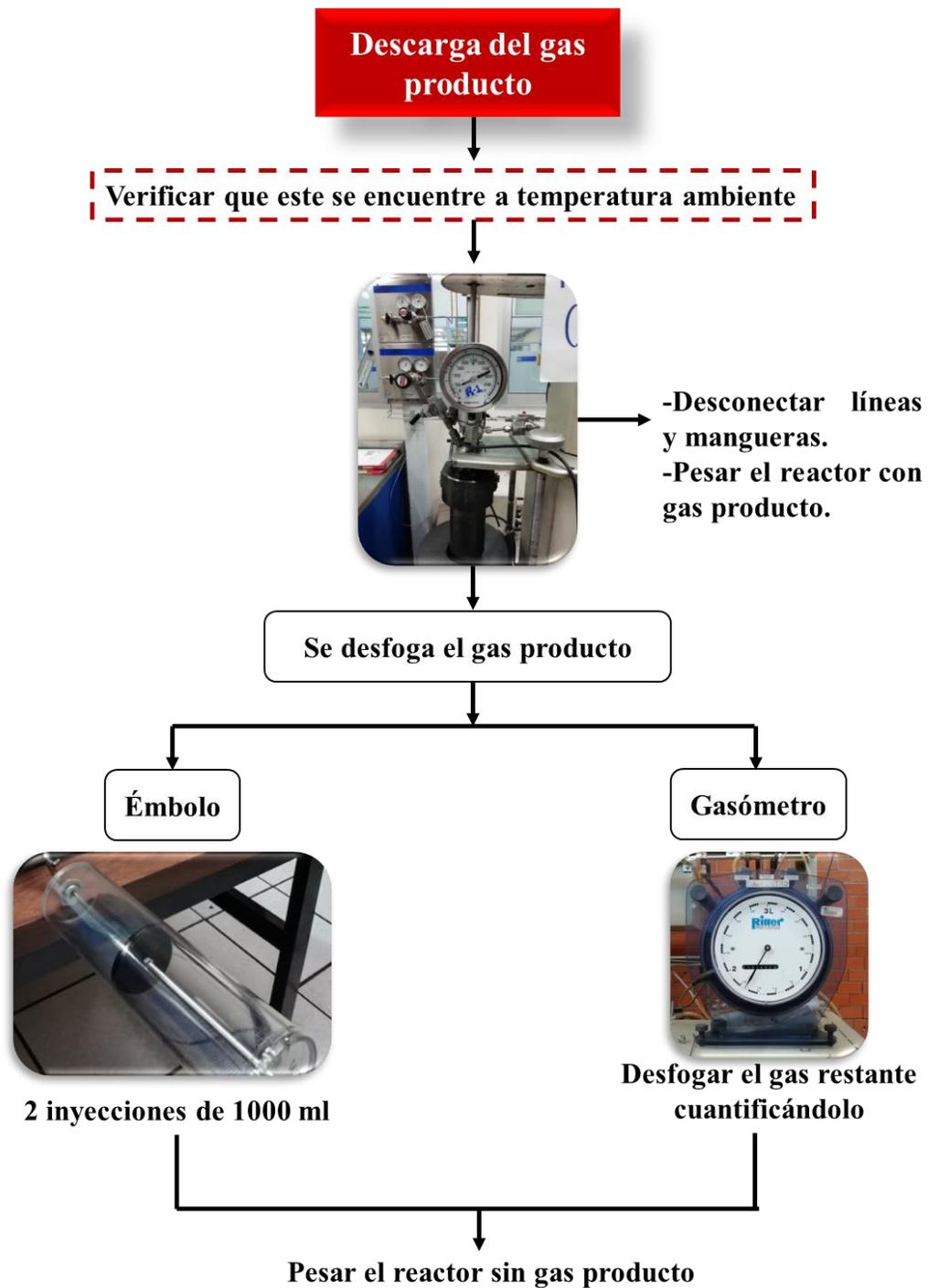


Figura 18. Proceso de obtención de gas producto.

6. Se abre el reactor quitando las bridas que sujetan al cabezal usando un torquímetro.
7. Se pesa el vaso y el cabezal por separado con el producto líquido y se vacía en un recipiente de vidrio. Se pesan nuevamente el vaso y el cabezal para conocer la cantidad de materia remanente en ambos.
8. El producto líquido del recipiente de vidrio se pesa el producto y se pone en un porta-muestras rotulado con el número de prueba y las condiciones de operación empleadas.

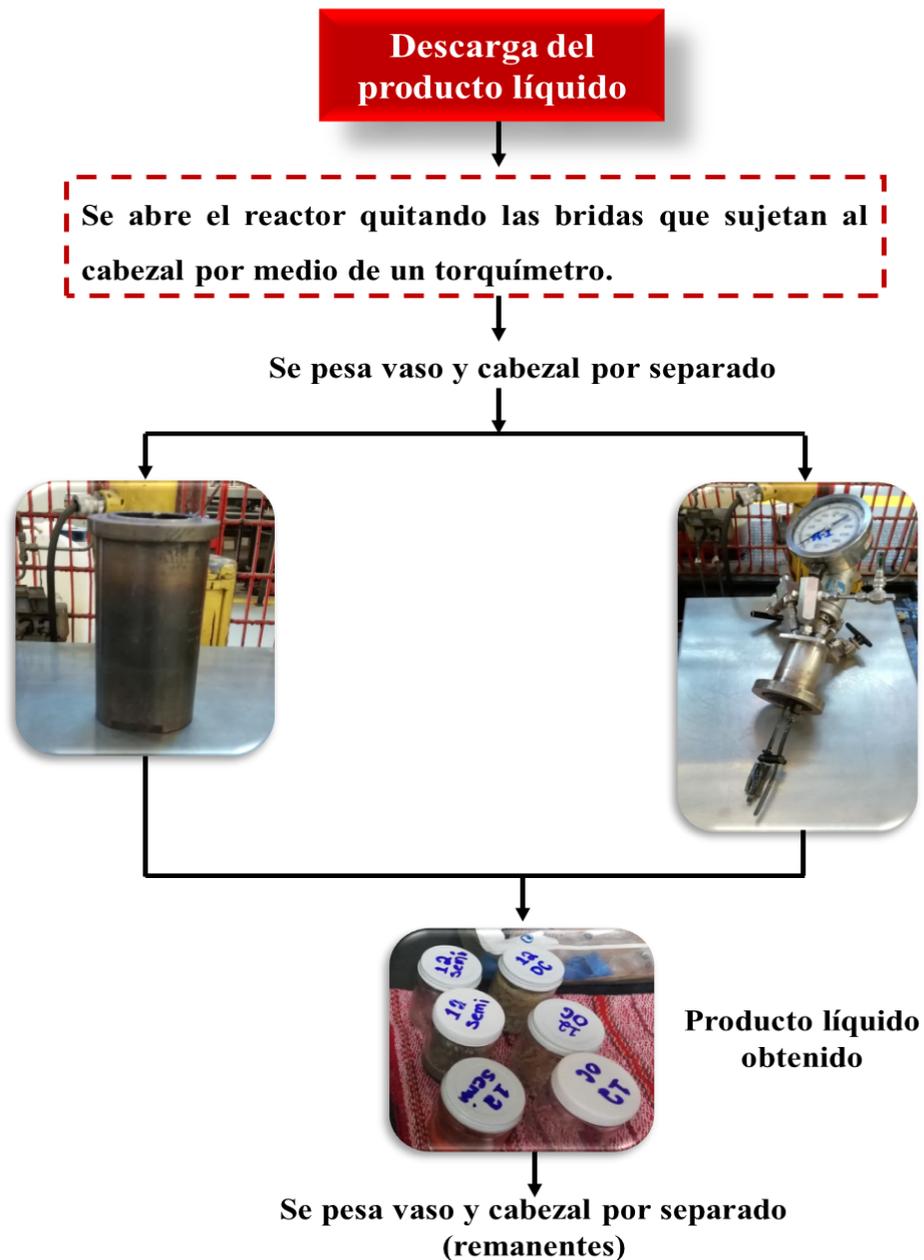


Figura 19. Proceso de obtención de producto líquido.

2.8 BALANCE DE MATERIA EN EL PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO

Con base a los datos recolectados durante las pruebas de hidrotratamiento y los análisis de caracterización para las cargas y los productos, se efectuó el balance de masa descrito a continuación para cada prueba de hidrotratamiento considerando las variables indicadas en la Figura 20.

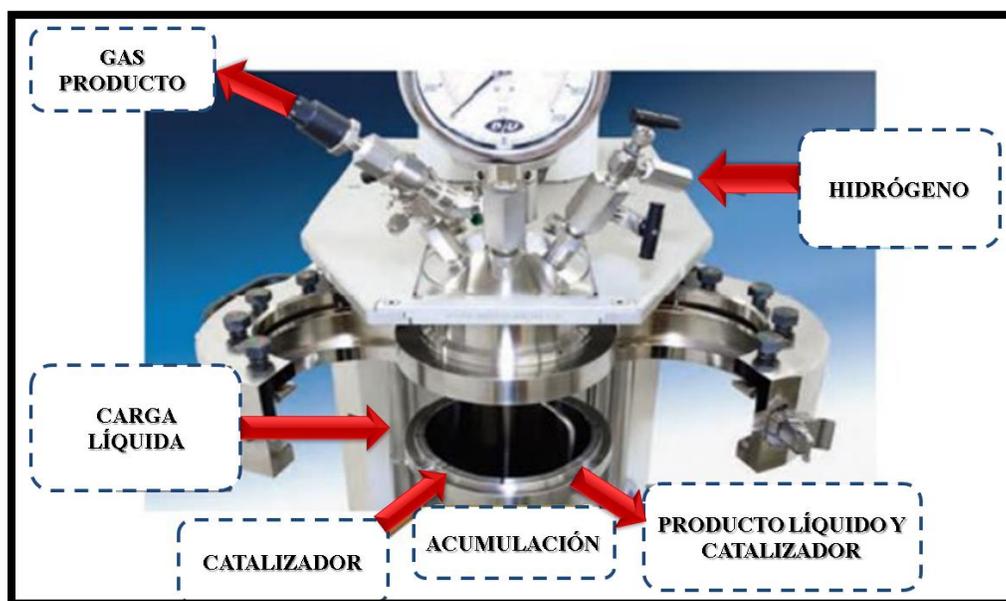


Figura 20. Variables para balance de masa total en reactor por lotes.

2.8.1 Balance general de masa

Los balances de masa se deben llevar a cabo con la información experimental disponible, a partir de la cual se pueden calcular el consumo de hidrógeno, la conversión y los rendimientos. El cierre de balance de masa (*MBC*) se obtiene con la siguiente ecuación:

$$MBC = \frac{OM}{IM} \times 100 \quad (7)$$

donde *OM* es la masa de salida y *IM* la masa de entrada. Los valores de *IM* y *OM* se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$IM = WF_0 + WH_0 \quad (8)$$

$$OM = WPG + WPL \quad (9)$$

donde WF_0 es el peso de la alimentación de aceite vegetal al comienzo de la reacción, WH_0 la cantidad de hidrógeno cargado en el reactor, WPG el peso del producto gaseoso y WPL el peso del producto líquido.

2.8.2 Consumo de hidrógeno

Los métodos utilizados para cuantificar la cantidad de gas al principio y al final de la reacción pueden ser: en peso, midiendo el volumen de gas con una jeringa de gas, midiendo el volumen de gas con un gasómetro y calculando el volumen de gas con una ecuación de estado (EoS).

El consumo de hidrógeno (HC) se calcula con la cantidad de hidrógeno cargado en el reactor WH_0 (considerando su pureza), el peso del producto gaseoso (WPG) y la composición de los gases después de la reacción utilizando la siguiente expresión:

$$HC = WH_0 - WPG \times H_{PG} \quad (10)$$

donde H_{PG} es la composición en peso de hidrógeno en el producto gaseoso. El cálculo del consumo de hidrógeno debe considerar la cantidad de hidrógeno que permaneció solubilizado en el producto hidrotratado líquido, que para las condiciones de este ejemplo experimental fue insignificante debido a que los productos se analizan a temperatura atmosférica, donde el hidrógeno solubilizado es mínimo. Usando la ecuación 10, es posible determinar el consumo de hidrógeno con las densidades del hidrógeno y del aceite a condiciones estándar (20°C, 1 atm), que generalmente se reporta en pies cúbicos estándar de hidrógeno por barril de materia prima (ft³/bbl).

Una forma de calcular el consumo de hidrógeno es medir el volumen de gas antes de realizar la reacción con la presión inicial y luego medirlo nuevamente una vez que se haya completado la reacción. El volumen total de gas (V_G) se calcula con la ecuación 11, considera la suma del volumen de gas en el sistema a una presión más alta que la atmosférica, que puede ser determinado por una jeringa de gas V_{GS} y el volumen que permanece en el reactor cuando el sistema y las presiones atmosféricas están en equilibrio (V_{EP}).

$$V_G = V_{GS} + V_{EP} \quad (11)$$

$$V_{EP} = V_R - V_0 \quad (12)$$

donde V_R es el volumen del reactor sin elementos internos y V_0 es el volumen de aceite cargado.

Después del final de la reacción, el volumen del producto gaseoso a la presión final se mide de la misma manera. Los pesos iniciales de los productos de hidrógeno y gas se calculan con las ecuaciones 13 y 14, respectivamente.

$$WH_0 = 2.016 \left(\frac{P_A V_G}{Z_H R T_R} \right) \quad (13)$$

$$WPG = MW_G \left(\frac{P_A V_G}{Z_G R T_R} \right) \quad (14)$$

donde P_A es la presión atmosférica, Z_H el factor de compresibilidad del hidrógeno, R la constante universal de los gases ideales, T_R la temperatura ambiente, MW_G el peso molecular del gas producto (que se calcula a partir de la composición del gas) y Z_G el factor de compresibilidad del gas calculado por EoS basado en la composición del gas.

2.9 CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE HIDRODESOXIGENACIÓN Y COMBINACIÓN DESCARBOXILACIÓN/DESCARBONILACIÓN

La eliminación de los átomos de oxígeno presentes en la alimentación puede llevarse a cabo simultáneamente a través de tres mecanismos de reacción que son hidrogenación, descarboxilación y descarbonilación, de los cuales se obtienen n-hidrocarburos en el rango del diésel como producto final.

El porcentaje de contribución de la hidrogenación (HDO) se calcula en función del número total de moles de n-alcenos con átomos de carbono iguales a los presentes en las cadenas alifáticas de los triglicéridos contenidas en la materia prima (HDO). Por otro lado, para las reacciones de descarboxilación / descarbonilación (DCO/DCO_2) se considera el número total de moles de n-hidrocarburos con un átomo de carbono menos que las cadenas alifáticas originales.

Las siguientes ecuaciones son un ejemplo para un tipo de materia prima que contiene solo triglicéridos con cadenas derivadas de ácidos grasos de solo 16 y 18 átomos de carbono, debido a que en la HDO se eliminan los átomos de oxígeno manteniendo la cantidad de átomos de carbono intactos a diferencia de la HDC

$$HDO (\%) = \left(\frac{\text{Total de moles } n\text{-alcanos } (n\text{-}C_{16} \text{ and } n\text{-}C_{18}) \text{ en producto}}{\text{Total moles de ácidos grasos } n\text{-alcanos } (C_{16} \text{ a } C_{18}) \text{ en carga}} \right) \times 100 \quad (15)$$

$$DCO/DCO_2 (\%) = \left(\frac{\text{Total de moles } n\text{-alcanos } (n\text{-}C_{15} \text{ and } n\text{-}C_{17}) \text{ en producto}}{\text{Total de moles de ácidos grasos } n\text{-alcanos } (C_{16} \text{ a } C_{18}) \text{ en carga}} \right) \times 100 \quad (16)$$

Con las ecuaciones anteriores se puede deducir cuál de las tres reacciones está dominando y qué tipo de compuestos se están obteniendo. Cuando predomina la hidrodeshidrogenación, se obtiene un mayor rendimiento de combustible debido a que no hay reacciones de rompimiento, sin embargo, esta ruta requiere un mayor consumo de hidrógeno. Aunque la descarbonilación/descarboxilación requiere una menor cantidad de hidrógeno, no se considera muy conveniente debido a la alta producción de CO y CO₂.

Para determinar el rendimiento en porcentaje peso de producto final se utiliza la siguiente ecuación.

$$\text{Rendimiento } y_i = \frac{m_i}{m_{T,0}} \times 100 \quad (17)$$

Donde $m_{T,0}$ es la masa inicial de triglicéridos, m_i es la masa del producto en el tiempo de reacción.

Estos parámetros juntos proporcionan una visión general de la extensión de la reacción, ya que permite conocer, además del rendimiento del proceso, la selectividad de este hacia la formación de cierto tipo de compuestos, lo cual afecta la calidad del producto líquido total.

2.10 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA LA CARGA Y PRODUCTOS

Para caracterizar los aceites y sus mezclas se emplearon diferentes normas ASTM estandarizadas. Previo a ello se efectuó la separación de fases del producto final (fase aceitosa y acuosa).

Primeramente, se pesa el producto final obtenido de la reacción de hidrodeshidrogenación que se encuentra en el recipiente de vidrio.

❖ Centrifugación

Se usa una centrífuga de 4 tubos de ensayo operando a 5000 rpm durante 30 min (Figura 21). Posteriormente se separan las fases, mediante filtración, decantación o

con ayuda de una pipeta. Este procedimiento es muy útil cuando el sólido que está disuelto en el líquido es muy fino y no sedimenta.

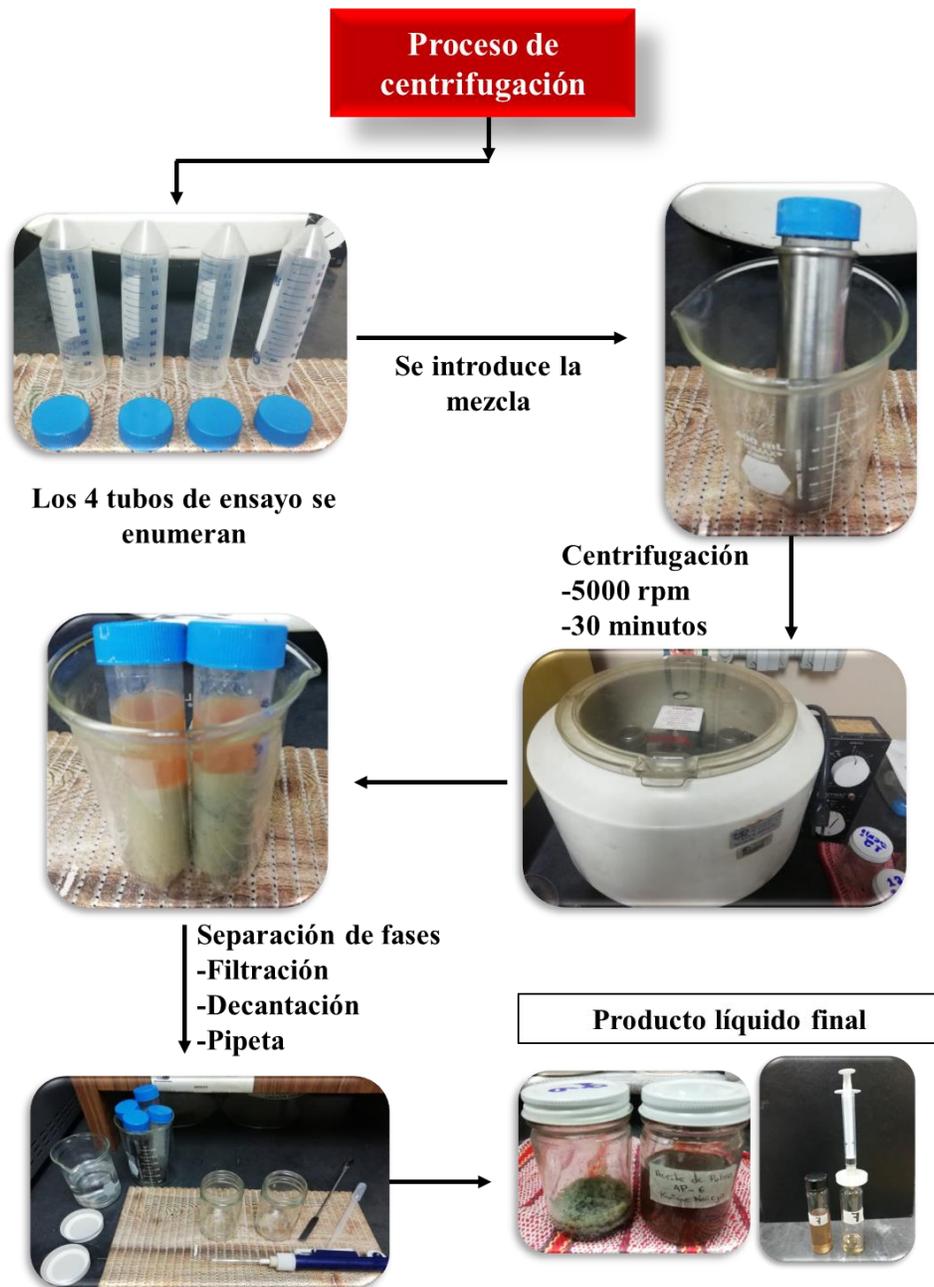


Figura 21. Proceso de centrifugación del producto líquido.

❖ Destilación

Mediante vaporización y condensación se eliminan en el producto las impurezas como agua o gases disueltos. En la Figura 22 se muestra el equipo usado para la destilación.



Figura 22. Proceso de destilación.

2.10.1 Densidad y Viscosidad

Se utilizó un viscosímetro/densímetro de la marca Anton Paar modelo SVM 3000 (Figura 23), para determinar la viscosidad dinámica y densidad de aceites y combustibles según la norma ASTM D7042. Los análisis de viscosidad dinámica pueden realizarse en el intervalo de 0.2-20,000 mPa*s y los de densidad de 0.65 a 3 g/cm³. A partir de ambos resultados, el viscosímetro calcula automáticamente la viscosidad cinemática y produce resultados de medición análogos obtenidos bajo la norma ASTM D445.

Mediante una jeringa se tomó un volumen de 4 mL de muestra homogenizada y se introdujo en el viscosímetro. Se ajustó la temperatura a la cual se decidió determinar la viscosidad dinámica, cinemática y densidad de la muestra. El equipo permite mediciones a distintas temperaturas sobre una misma muestra.

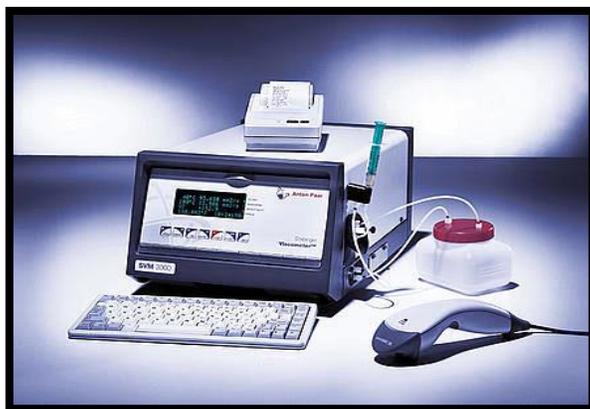


Figura 23. Equipo para medición de viscosidad y densidad.

2.10.2 Gravedad API

La gravedad API se emplea para magnificar la gravedad específica del petróleo y sus productos. Se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Gravedad API} = \frac{141.5}{sg_{60^{\circ}F}^{60^{\circ}F}} - 131.5 \quad (18)$$

Siendo $sg_{60^{\circ}F}^{60^{\circ}F}$ la gravedad específica de la muestra, la cual se puede determinar por el método ASTM D70 para muestras pesadas y por el método ASTM D7042 para ligeras.

2.10.3 Contenido de azufre

La determinación del contenido de azufre se llevó a cabo mediante el método ASTM D4294-08 para muestras líquidas con límite de detección de 5 ppm. El análisis no es destructivo y requiere 10 mL de muestra, la cual se coloca en un porta muestras en la cámara de análisis. El equipo se encuentra calibrado con distintas curvas basadas en el contenido de azufre de muestras estándar. Según el contenido de azufre de la muestra por analizar, se selecciona la curva de medición más apropiada. El análisis se realiza por triplicado y se reporta el valor promedio de dichas mediciones.

2.10.4 Cromatografía de gases/espectroscopia de masas (GC-MS)

La determinación de la composición del aceite producido en el HDT, se realizó por cromatografía de gases/ espectroscopía de masas empleando el equipo que se muestra en la Figura 24. Es una técnica que combina la capacidad de separación de la cromatografía de

gases con la sensibilidad y capacidad selectiva del detector de masas. Previo a su análisis, la muestra se filtra para eliminar las impurezas presentes.



Figura 24. Equipo para cromatografía de gases/espectroscopia de masas (GC-MS).

2.10.5 Cromatografía de gases

Para determinar la composición del gas producido en la reacción de hidrotratamiento se utilizó un cromatógrafo Hewlett Packard serie 6890 con aplicación de gases de refinería A-23 (Figura 25), provisto de un detector de ionización de flama (FID) y de conductividad térmica (TCD), usando helio como gas de arrastre.



Figura 25. Cromatógrafo de gases.

2.11 MODELADO CINÉTICO

Las ecuaciones diferenciales ordinarias se resuelven aplicando el método de Runge-Kutta de cuarto orden y la optimización de los coeficientes de velocidad de reacción se realizan con el algoritmo de Levenberg-Marquardt siendo estas las que se mencionan en el apartado 1.13.2. Los valores iniciales estimados se determinan con el método de Monte Carlo, que evalúa valores aleatorios para cada parámetro cinético a la vez y selecciona aquellos que proporcionan el valor más bajo de la función objetivo dada por la sumatoria del cuadrado de la diferencia entre los valores experimentales y calculados como se muestra a continuación:

$$SSE = \sum_{i=1}^{N \text{ data}} (y_{exp} - y_{calc})^2 \quad (19)$$

Finalmente, los parámetros cinéticos se someten a un análisis de sensibilidad, análisis de residuales y gráficos de paridad. Por medio del análisis de sensibilidad se hacen perturbaciones en cada uno de los parámetros cinéticos y luego la función objetivo se reevalúa para cada valor perturbado. Si el valor mínimo de la función objetivo está efectivamente en el nivel de perturbación del 0% para todos los parámetros cinéticos, los valores estimados son los óptimos, de lo contrario, los parámetros cinéticos se vuelven a calcular hasta que la minimización de la función objetivo garantice el mínimo global.

Por otro lado, mediante el análisis de residuales es posible observar el comportamiento de la diferencia entre los valores experimentales y calculados. Cuanto más cerca de cero estén los valores residuales, mejor será el ajuste del modelo.

La gráfica de paridad compara directamente los valores calculados con los valores predichos por lo que, si se observa un patrón, indicará que el modelo está subestimando o sobreestimando los valores experimentales. Además, mediante un análisis de regresión lineal se evalúa la precisión y la previsibilidad de cada conjunto de parámetros cinéticos: coeficiente de determinación, pendiente e intersección de las gráficas de paridad y número de valores residuales positivos y negativos, así como el rango de los valores residuales más distantes con el análisis residual.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados del hidrotratamiento catalítico utilizando un reactor por lotes. Se muestran y discuten los resultados de la caracterización de las muestras de gases y líquidos productos de la reacción, mencionando los cambios a los mecanismos de reacción y la cinética que se propone para representar el proceso de hidrotratamiento de aceites vegetales.

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE VEGETAL DE PALMA

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización de la materia prima realizada por distintas técnicas analíticas.

3.1.1 Densidad y viscosidad del aceite de palma

Se determinaron la densidad, viscosidad dinámica y cinemática del aceite de palma como se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Propiedades físicas y químicas del aceite de palma.

Propiedades	Unidades	
Densidad a 15.56°C	g/mL	0.918
Viscosidad cinemática a 40°C	mm ² /s	39.84
Gravedad API	°	22.63
Acidez	mgKOH/g _{aceite}	0.21

Se observa que el aceite utilizado posee un número de acidez relativamente alto y que su densidad es similar a la del gasóleo de petróleo.

3.1.2 Composición de los ácidos grasos libres en el aceite de palma

Se determinó la composición de los ácidos grasos presentes en el aceite mediante la derivatización a ésteres. Los resultados se muestran en la Tabla 8 en donde se puede observar que los ácidos palmítico y oleico se encuentran en mayor proporción, 39.35 y 45.38 % peso, respectivamente y que la cantidad de ácidos grasos saturados e insaturados es similar entre sí. En el caso de los ácidos grasos insaturados, representan un mayor consumo de hidrógeno en las reacciones de hidrotreamiento para saturar los dobles enlaces.

Tabla 8. Composición de los ácidos grasos libres en el aceite de palma.

Ácido graso	Número de carbonos	Composición % en peso
Ácido láurico	C12:0	0.12
Ácido mirístico	C14:0	0.86
Ácido palmítico	C16:0	39.35
Ácido esteárico	C18:0	3.25
Ácido oleico	C18:1	45.38
Ácido linoléico	C18:2	10.51
Ácido linolénico	C18:3	-
Ácido araquídico	C20:0	0.53
Ácido behénico	C22:0	-

3.2 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR NiMo/Al₂O₃

La determinación de las propiedades texturales del catalizador NiMo/Al₂O₃ triturado a un tamaño de malla número 60, tales como el área superficial específica, el diámetro y volumen promedio del poro se realizó mediante fisisorción con N₂ de acuerdo al método BET (Brunauer-Emmet-Teller). Mediante la técnica de absorción atómica, se obtuvieron las cantidades de metales presentes en los catalizadores. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Propiedades del catalizador.

Propiedades	Valores
Tamaño nominal, pulg	1/18
NiO/Ni, %peso	2.78/2.19
MoO ₃ /Mo, %peso	10.45/6.97
Propiedades físicas	
Densidad de bulto, g/mL	0.62
Área superficial específica, m ² /g	189
Volumen promedio de poro, mL/g	0.69
Diámetro promedio de poro, Å	147
Distribución tamaño de poro, Å	
<50	14.34
50-100	28.02
100-200	42.85
200-500	11.88
500-1000	2.18
>1000	0.73

3.3 BALANCE DE MATERIA

Se evaluó el proceso de hidrotratamiento catalítico de la reacción de hidrodesoxigenación para la producción de diésel verde a dos diferentes temperaturas y tres tiempos de corrida en un reactor por lotes manteniendo constante la presión en 80 bar. Los resultados obtenidos se presentan en las Tabla 10.

Se observa que el balance de materia global se cumple ya que la diferencia entre la carga y productos en cada corrida experimental, no excede de 1.5%.

Tabla 10. Balance de materia global.

Propiedad	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Exp-4	Exp-5	Exp-6	Semi-continuo
Presión, bar	80	80	80	80	80	80	80
Tiempo, h	1	1.5	2	1	1.5	2	2
Temperatura, °C	360	360	360	380	380	380	360
	Entradas (g)						
Aceite de palma	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100
Masa de H ₂	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.92
Catalizador	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Total	101.91	101.92	101.91	101.91	101.92	101.91	101.92
	Salidas (g)						
Líquido + catalizador	85.71	84.04	78.77	82.70	82.12	80.25	81.46
Agua	7.09	8.16	8.56	8.06	7.90	9.00	9.01
Gases	8.29	8.18	13.94	11.00	10.44	12.33	11.10
Total	101.09	100.38	101.27	101.76	101.29	101.58	101.57
Diferencia	0.8211	1.5374	0.6411	0.1511	0.6274	0.3311	0.3506
Error %	0.8057	1.5085	0.6291	0.1483	0.6156	0.3249	0.3439

3.4 CÁLCULO DEL CONSUMO DE HIDRÓGENO

El consumo de hidrógeno se calculó con base a la ecuación 10 y los resultados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Cálculo del consumo de hidrógeno.

Propiedad	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Exp-4	Exp-5	Exp-6	Semi-continuo
H ₂ cargado, g	0.9111	0.9174	0.9111	0.9111	0.9174	0.9111	1.3675
H ₂ en gas producto, g	0.21	0.42	0.13	0.36	0.25	0.30	0.37
Aceite de palma, bbl (@20°C 585mmHg)	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007
Densidad de H ₂ , g/cm ³	0.00009	0.00009	0.00009	0.00009	0.00009	0.00009	0.00009

Volumen H₂

consumido,	400.31	283.98	445.99	314.67	381.05	348.92	569.52
ft ³ /bbl							

En la Figura 26 se presenta el perfil de presión (punteado) y temperatura (lineal) para el experimento 6, ya que se realizó bajo las condiciones más severas. Se observó un consumo de hidrógeno que se aprovecha para la saturación de dobles enlaces. Cabe mencionar que el promotor de níquel en el catalizador favorece la hidrogenación y, en consecuencia, aumenta el consumo de hidrógeno en la reacción.

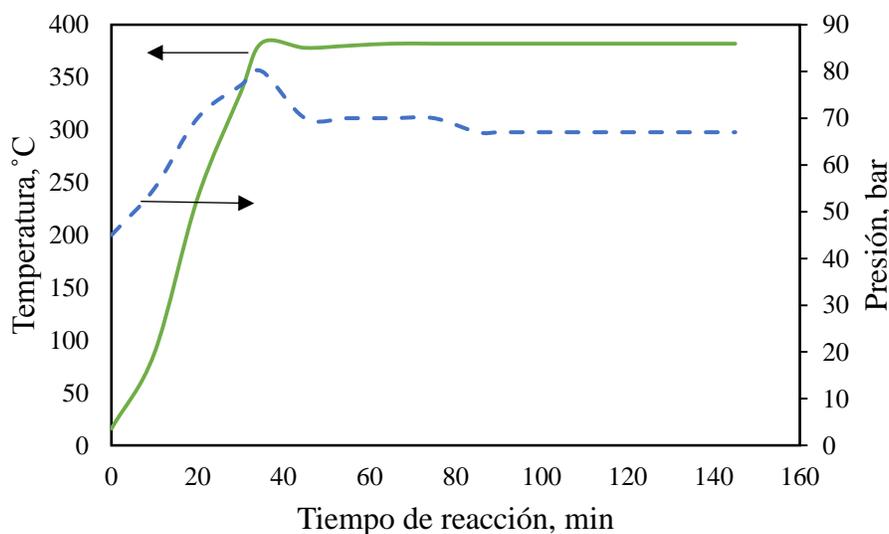


Figura 26. Perfil de temperatura y presión de hidrógeno para el Exp-6.

En la figura anterior al iniciar la reacción de hidrotratamiento, se presenta una caída de presión debida a la hidrogenación de los dobles enlaces de los triglicéridos en los ácidos grasos. Estas reacciones ocurren en los sitios metálicos del catalizador. En esta etapa, el enlace H-H se disocia y cada átomo es adherido a la superficie metálica del catalizador, formando un enlace metal-hidrógeno. Luego, la molécula del triglicérido es adsorbida también en la superficie y un átomo de hidrógeno es transferido a uno de los carbonos ligado al doble enlace. Después, el segundo hidrógeno es transferido formando otro enlace C-H y posteriormente a las reacciones de hidrogenación, ocurren las reacciones de hidrodeshidrogenación, descarboxilación y descarboxilación.

3.5 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO LÍQUIDO DE REACCIÓN DE CADA EXPERIMENTO

Cabe mencionar que los experimentos se realizaron considerando distintas variables como temperatura de reacción, presión inicial de hidrógeno, catalizador/aceite y tipo de catalizador, sin embargo, al realizar las reacciones se observó que la conversión obtenida fue baja, por lo que se estudió la influencia de la temperatura a 360 y 380°C con un catalizador comercial de NiMo/Al₂O₃ con presión inicial de hidrógeno de 80 bar y relación catalizador/aceite de 0.01.

3.5.1 Análisis de densidad y viscosidad

Se analizaron la densidad, viscosidad dinámica y cinemática de cada producto. Los resultados de viscosidad para los productos líquidos de las 6 reacciones se muestran en las Figura 27.

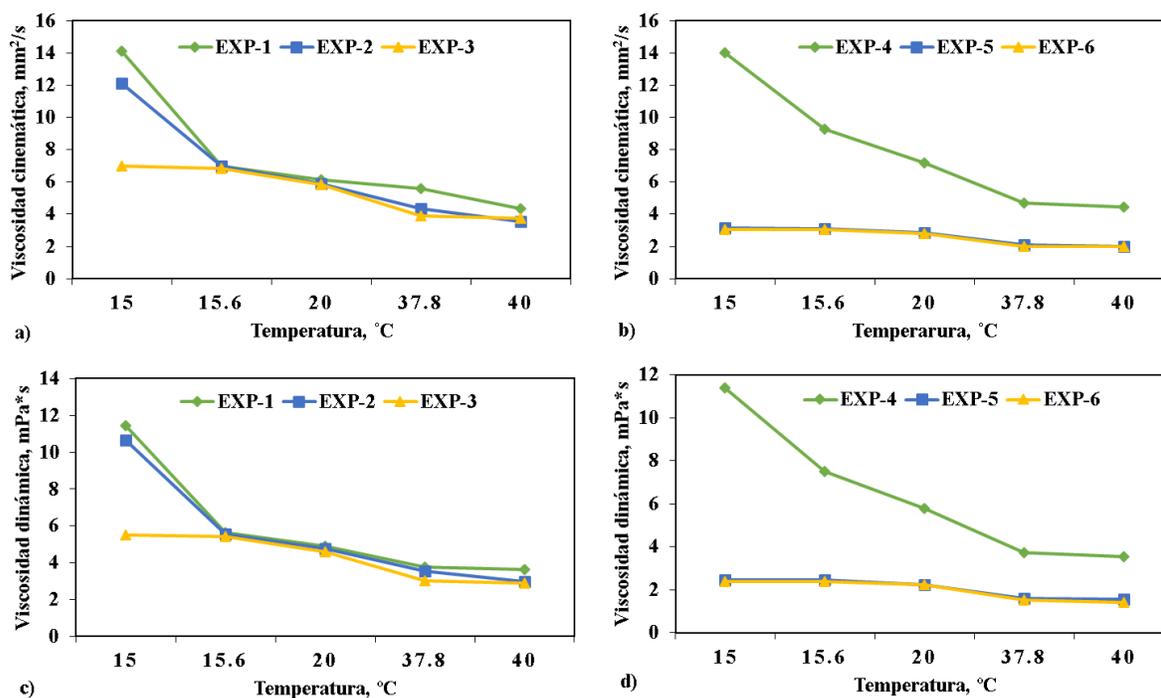


Figura 27. Viscosidad cinemática y dinámica de productos líquidos.

Las viscosidades cinemáticas y dinámicas obtenidas a 40°C en los 6 experimentos, se encuentran dentro de los intervalos establecidos en las especificaciones del diésel, la primera por Pemex que indica el intervalo de 1.9 a 4.01 mm²/s y la segunda por la norma ISO 3104, que establece el intervalo de 2 a 4.5 mPa*s.

También se realizó un experimento en modo semi-continuo en el cual se adicionó hidrógeno para compensar el consumo durante la reacción. Se obtuvieron resultados favorables al disminuir los valores de viscosidad como se muestra en las Figura 28. Este parámetro es de suma importancia ya que entre más alto sea su valor, disminuye la lubricidad y atomización del combustible lo que tiende a formar depósitos en el motor.

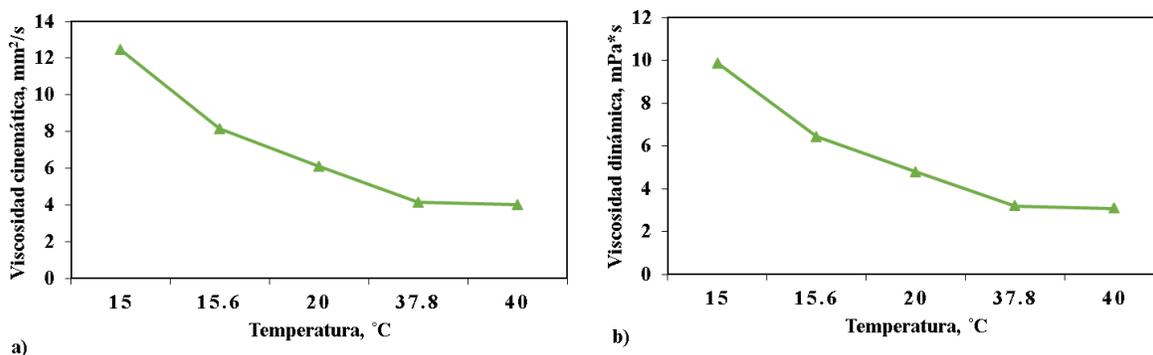


Figura 28. Viscosidad cinemática y dinámica de producto líquido en modo semi-continuo.

En la Tabla 12 se muestra la densidad de los productos de reacción con base en el método ASTM D7042.

Tabla 12. Densidad de productos líquidos.

Experimento	Densidad, g/cm ³				
	15°C	15.6°C	20°C	37.8°C	40°C
Exp-1	0.8124	0.8056	0.7967	0.786	0.7813
Exp-2	0.8022	0.8003	0.7923	0.7845	0.7798
Exp-3	0.7929	0.7926	0.7895	0.7768	0.7753
Exp-4	0.8109	0.8101	0.8065	0.7942	0.7926
Exp-5	0.7919	0.7915	0.7883	0.7754	0.7738
Exp-6	0.7899	0.7894	0.7809	0.7703	0.7713
Semi-Batch	0.7916	0.7885	0.7851	0.7729	0.7714

Un valor de densidad bajo indica una relación de H/C alta, lo que significa que el combustible presentara un buen punto de ignición.

3.5.2 Análisis de contenido de azufre

Se determinó la concentración de azufre de los productos. En la Figura 29 se observa que, a temperaturas altas de reacción, el contenido de azufre disminuye, lo que indica una menor concentración de contaminantes en el diésel verde.

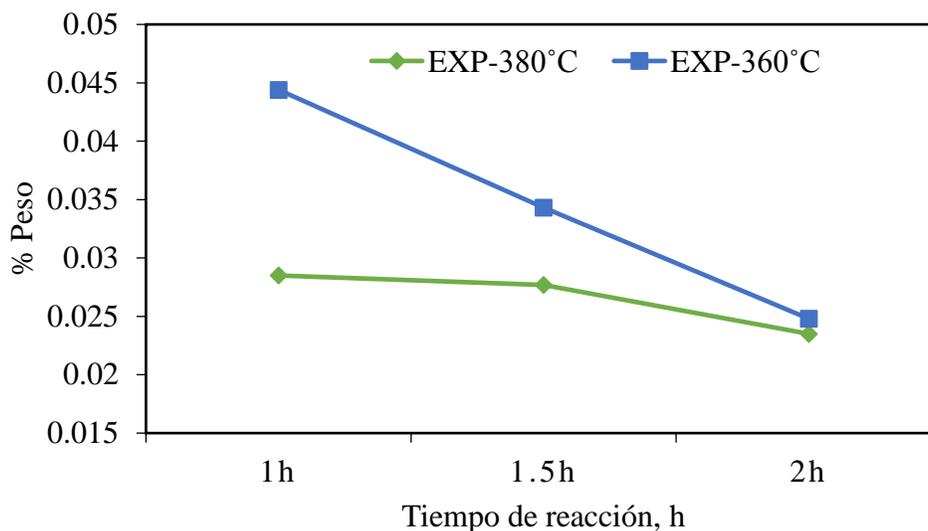


Figura 29. Contenido de azufre.

3.5.3 Análisis cromatográfico de los productos líquidos de reacción

Los productos líquidos se analizaron mediante cromatografía de gases/espectroscopia de masas.

En la Figura 30 se puede observar que en el experimento 4 se obtuvo un combustible con presencia de parafinas de tamaño menor de 9 carbonos (<C₉), en el que el mayor componente fue octano con una concentración de 5.73% peso. Los experimentos 5 y 6 presentaron composiciones similares de n-C₆ y n-C₇ lo que cualitativamente puede indicar que poseen una naturaleza similar.

También se observan los resultados de las composiciones de las parafinas comprendidas entre C₉-C₁₄. Como se muestra, la mayor proporción se obtuvo en el experimento 4, lo que indica que existen una mayor cantidad de parafinas de cadena corta en comparación con el diésel convencional. En los demás experimentos se obtuvo una menor o nula cantidad de C₉-C₁₄,

esto es debido a que la relación catalizador/aceite y el tiempo de reacción no fue suficiente para lograr una mayor desintegración catalítica.

Respecto a los hidrocarburos comprendidos en el intervalo de C₁₅-C₂₀, la prueba 3 proporcionó una mayor concentración con 90.43% peso, sin embargo, los demás experimentos presentan concentraciones también altas mostrando incrementos del experimento del 1 al 3 y del 4 al 6.

Finalmente, para compuestos con mas de 20 carbonos, la mayor concentración de estos se observo en el producto líquido del experimento 5 (21.11 %peso).

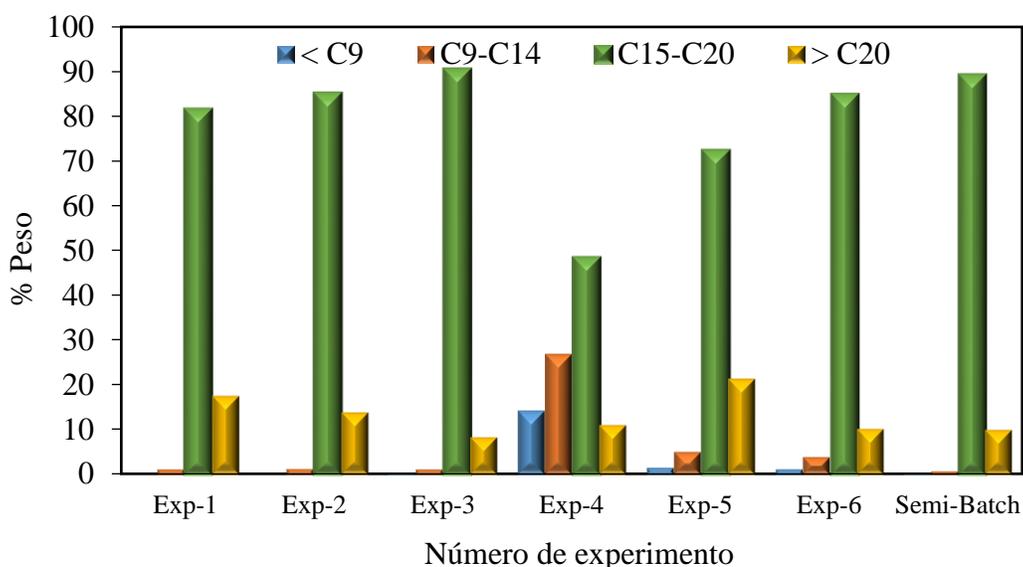


Figura 30. Composición de los productos líquidos de reacción.

En las Figuras 31 y 32 se observa que en los experimentos 3 y 6, el rendimiento en el intervalo de C₁₅-C₂₀ fue mayor comparado con los demás experimentos. Esto puede ser porque en estos dos experimentos se utilizaron condiciones más severas como para lograr rendimientos más altos. Por otro lado, comparando los seis experimentos con el que se realizó en modo semi-continuo o semi-batch se puede observar que con alimentación de hidrógeno se obtienen mayores rendimientos de producto final.

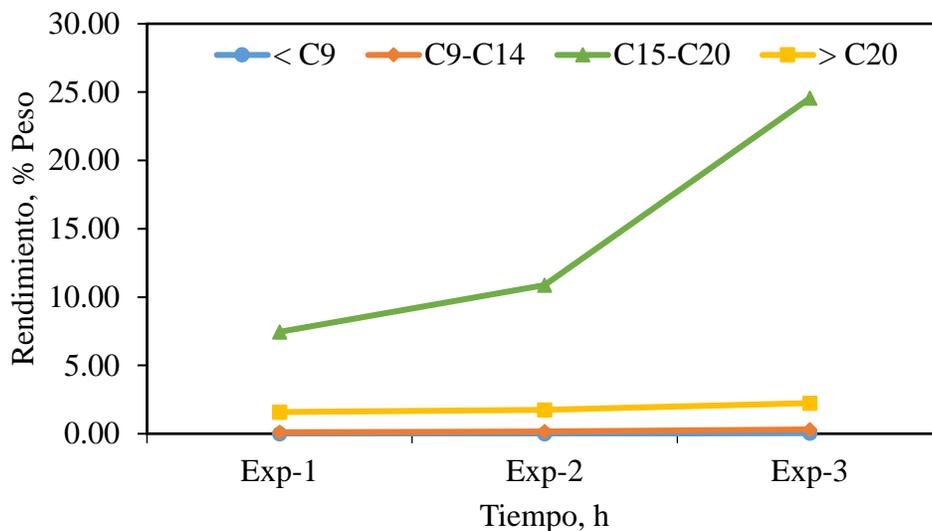


Figura 31. Rendimiento de fracciones en productos del hidrotratamiento a 360°C.

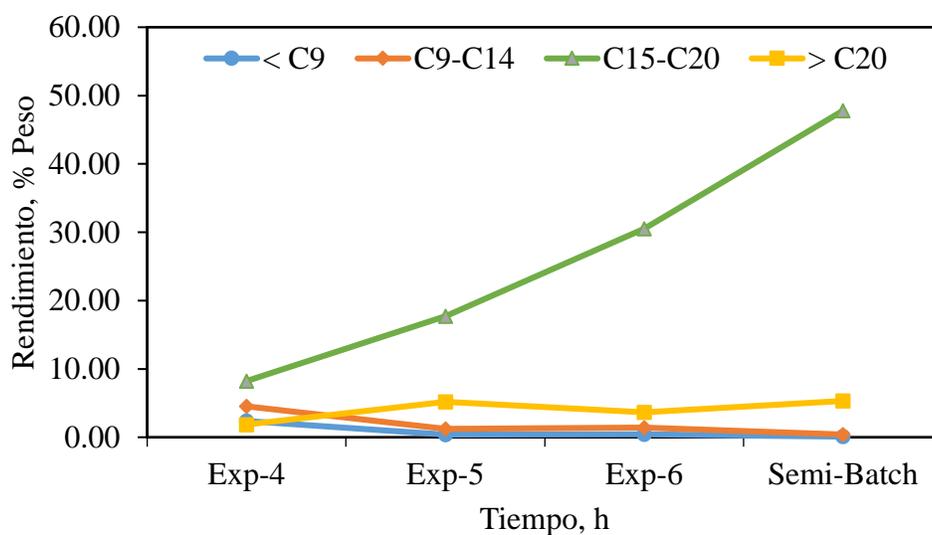


Figura 32. Rendimiento de fracciones en productos del hidrotratamiento a 380°C y en modo semi-continuo o semi-batch.

3.5.4 Análisis cromatográfico de los gases de reacción

Este análisis cromatográfico permitió conocer la composición de los gases que se generaron durante la reacción, los cuales se agruparon como se muestra en la Tabla 13.

Tabla 13. Gases producidos durante la reacción de hidrodesoxigenación.

Agrupaciones (% mol)	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Exp-4	Exp-5	Exp-6	Semi- continuo
H ₂	49.10	44.96	16.95	38.47	30.42	32.40	39.99
C ₁ -C ₂	2.77	2.99	22.82	3.48	4.14	3.61	22.09
C ₃ -C ₄	8.40	8.46	40.74	5.88	5.62	5.66	7.80
C ₅ +	0.47	0.44	1.39	0.50	0.57	0.50	0.55
H ₂ S	0.09	0.08	0.34	0.09	0.07	0.13	0.09
O ₂	0.14	0.12	0.16	0.11	0.08	0.08	0.07
N ₂	0.99	0.97	0.79	0.93	3.25	0.89	0.29
CO	19.69	20.10	-	22.12	26.40	17.89	-
CO ₂	18.36	21.88	16.81	28.42	29.46	38.83	29.12

En la tabla anterior se observa que los gases producidos en mayor concentración son: hidrógeno (que, al estar en exceso, no se consume completamente), monóxido y dióxido de carbono. En el caso del experimento 3, los contenidos de C₁-C₂ y C₃-C₄ son altos y no se cuantificó CO durante esta corrida. En este experimento en particular, la concentración de C₁-C₄ es 63.56 %peso, lo que indica que por el tiempo de reacción (2 h) y temperatura (360°C), se favoreció la desintegración de las cadenas de triglicéridos. En el experimento 6 que se llevó a cabo durante 2 h, también se observó una concentración alta de C₁-C₂, lo que implica que a mayor tiempo de reacción se favorece una mayor desintegración de las moléculas.

La producción de monóxido de carbono y dióxido de carbono indica que además de la reacción de hidrodesoxigenación, ocurren la descarboxilación (eliminación del grupo carboxilo) y descarbonilación (eliminación del grupo carbonilo) simultáneamente. Con el análisis de gas y líquido se puede conocer qué reacción es más selectiva con base en las ecuaciones 15 y 16.

En la Figura 33 se observa la selectividad de las reacciones en cada experimento. En todos los casos se favorecen las reacciones de descarbonilación/descarboxilación en mayor proporción que la hidrodesoxigenación, es decir, que de acuerdo a las condiciones

experimentales realizadas en este trabajo predominan los productos con número impar de átomos de carbono y la formación de gases como monóxido y dióxido de carbono. Por otra parte, conforme las condiciones de operación se vuelven más severas, la hidrodesoxigenación se favorece.

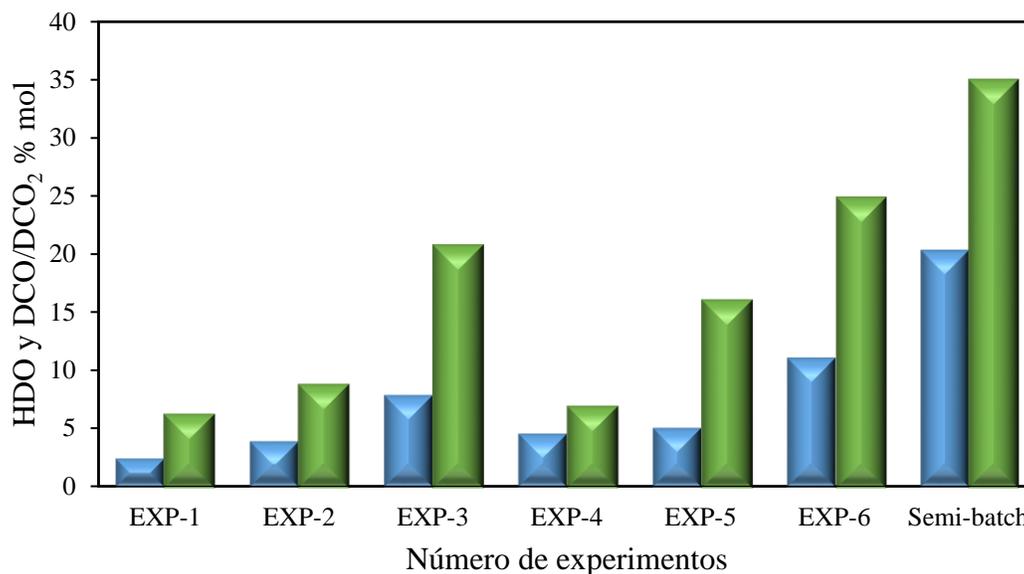


Figura 33. Porcentaje molar de las reacciones HDO (barra azul) y DCO/DCO₂ (barra verde).

En el caso de la prueba en modo semi-continuo o semi-batch, la adición de hidrógeno para compensar el consumo del mismo, favorece la reacción de hidrodesoxigenación. Esto sugiere que el aumento de presión parcial de hidrógeno incrementa la eliminación de oxígeno catalíticamente, lo que conjuntamente con la selección de un catalizador con propiedades texturales y la acidez adecuada, permitiría la obtención de combustibles con propiedades físicas y químicas similares a las que poseen los derivados del petróleo.

3.6 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL GENERAL DE LA REACCIÓN DE HIDRODESOXIGENACIÓN PARA OBTENER UN MODELO CINÉTICO

La metodología experimental para llevar a cabo la reacción de hidrodesoxigenación y realizar el modelo cinético se muestra en la Figura 34, en donde se describe de manera general los pasos que se tienen que realizar desde la caracterización de la carga, productos y finalizar

con la elaboración de la búsqueda por medio de optimización y análisis de sensibilidad los mejores parámetros obteniendo un proceso exitoso de optimización no lineal.

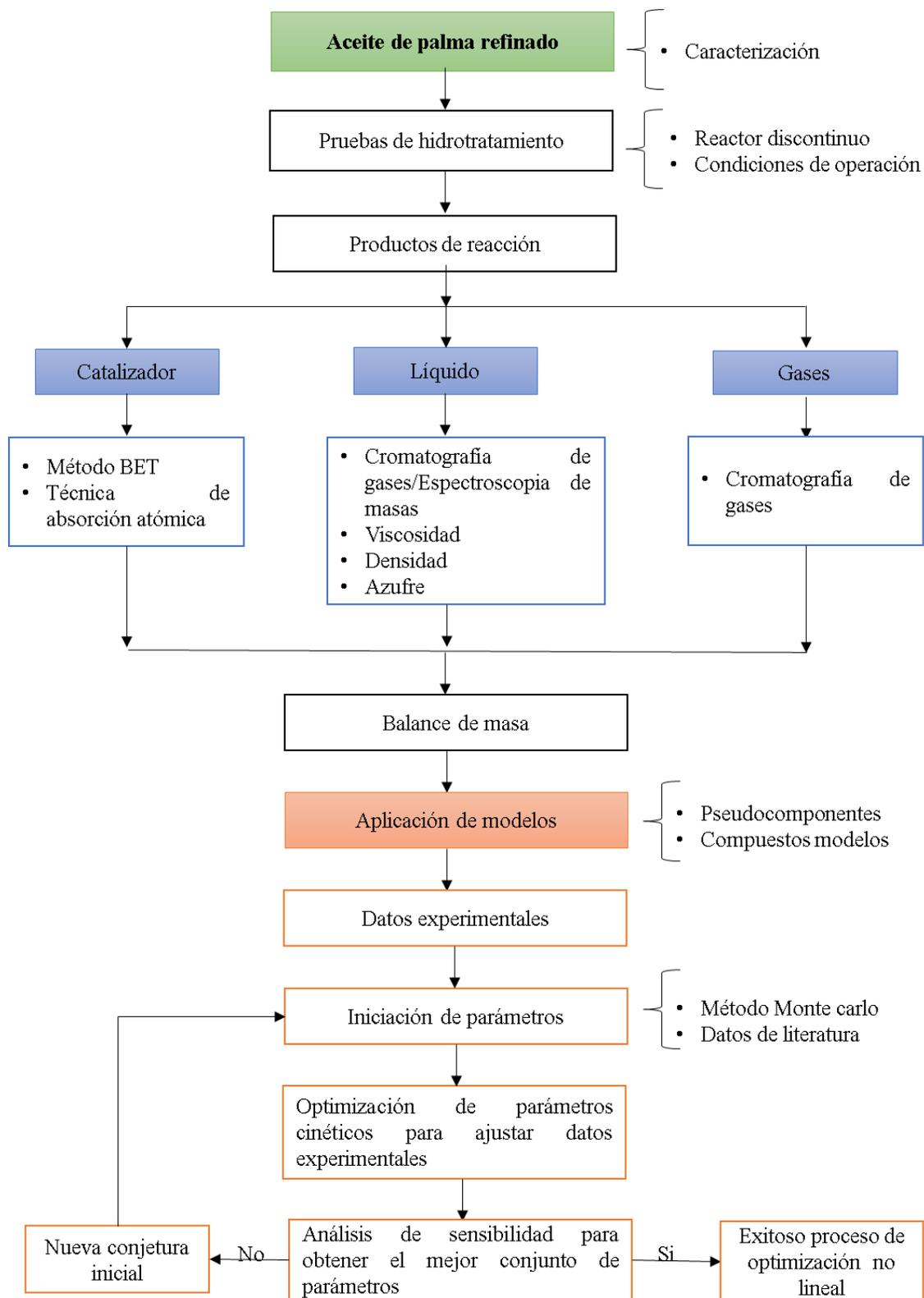


Figura 34. Metodología experimental general de la reacción de hidrodeshidrogenación para la realización de modelo cinético.

CONCLUSIONES

Existe una importante variedad de fuentes de aceite vegetal para producir combustibles renovables. Las propiedades de la materia prima juegan un papel importante durante el hidrotratamiento debido a su composición, condiciones de operación y el catalizador requerido. Los aceites vegetales deben someterse a un proceso de refinación para eliminar las impurezas y los contaminantes que consta de tres etapas: desgomado, blanqueo y desodorización, para obtener un aceite vegetal con propiedades adecuadas para su hidrotratamiento, el cual se puede llevar a cabo en reactores de tipo discontinuo.

Las condiciones de operación y el tipo de catalizador deben seleccionarse adecuadamente para aumentar la viabilidad del proceso, aumentar el rendimiento de los combustibles y reducir la formación de productos no deseados como ceras y compuestos oxigenados (CO_2 , CO , H_2O , etc.). La correcta manipulación y el análisis de la alimentación y los diferentes productos son esenciales en la recopilación de datos experimentales necesarios para calcular la conversión, los rendimientos de productos y el consumo de hidrógeno.

La conversión de aceite de palma refinado en un reactor discontinuo a una temperatura de reacción en el intervalo de $360\text{-}380^\circ\text{C}$, 80 kg/cm^2 de presión y 1, 1.5 y 2 horas de tiempo de reacción permitió sintetizar diésel renovable de buena calidad al no contener azufre en su composición y por presentar valores adecuados de viscosidad y densidad. Las propiedades del diésel mejoraron cuando las condiciones de reacción fueron más severas.

Para mejorar las propiedades del diésel renovable y aumentar tanto la conversión como selectividad se puede emplear un catalizador con mejores propiedades texturales y con la adecuada acidez del soporte para evitar desintegrar en exceso las cadenas de hidrocarburo y favorecer la isomerización de las mismas. La desintegración de las cadenas hidrocarbonadas aumenta conforme se incrementa el tiempo de reacción, por lo que los experimentos cuya duración fue 2 h favorecieron el incremento de gases ($\text{C}_1\text{-C}_4$).

Las reacciones que predominaron son la descarboxilación y descarbonilación ya que la producción de CO y CO_2 fue elevada. La reacción de hidroxigenación se favoreció cuando las condiciones de reacción se hicieron más severas como en el experimento 6.

En la realización del experimento en modo semi-continuo o semi-batch se observó que las propiedades del diésel renovable se asemejaron más a los combustibles convencionales (diésel de petróleo). Se observó también un incremento en la HDO cuyo valor fue de 20.32% mol, así como en la DCO Y DCO₂ que en conjunto sumaron un 34.94% mol, todo esto como resultado de una mayor adición de hidrógeno.

TRABAJO FUTURO

Del trabajo realizado en la presente tesis se recomienda como trabajo a futuro:

Utilizar distintos tipos de catalizadores que sean convenientes para usarse con cargas como aceites vegetales (aceite de palma), los cuales ayuden a hidrogenar y eliminar el oxígeno para que de esta manera, se mejore el rendimiento.

Aumentar la relación de hidrógeno/carga favoreciendo la reacción de hidrogenación de los dobles enlaces en el aceite vegetal.

Hidrotratar aceites vegetales no solamente puros para la obtención de combustibles renovables, sino co-procesarlos en mezcla con derivados del petróleo variando las condiciones de operación hasta encontrar las más adecuadas para obtener un producto con mejores propiedades físicas y químicas. Asimismo, realizar pruebas a nivel de planta piloto en reactores continuos para analizar sus productos y rendimientos.

Buscar las mejores técnicas de caracterización para productos cerosos que se producen durante la reacción y obtener un modelo cinético más robusto.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Arun N, Sharma R V., Dalai AK. Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;48:240–55. doi:10.1016/j.rser.2015.03.074.
- [2] Sotelo Boyás R, Trejo Zárrega F. Hydroconversion of triglycerides into green liquid fuels. *Hydrogenation*, n.d., p. 188–216. doi:http://dx.doi.org/10.5772/48710.
- [3] Kubic D, Kubic I. Utilization of triglycerides and related feedstocks for production of clean hydrocarbon fuels and petrochemicals: a review. *Waste and Biomass Valorization* 2010;1:293–308. doi:10.1007/s12649-010-9032-8.
- [4] Wongb A, Hogan E, Stumborg M. Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement. *Bioresour Technol* 1996;56:13–8.
- [5] Unidas N. Convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático. vol. 62301, 1992.
- [6] Greenpeace, Ojea L. Así nos afecta el cambio climático. 2018.
- [7] Of C, Parties THE. UNITED Draft decision - / CP . 15 2009.
- [8] López A. Biocombustibles sostenibles: “ no caben las medias verdades .” *Intituto Bolív Comer Exter* 2008;163:32.
- [9] Rizo Acosta P, Linares Vallejo MT, Muñoz Arrollo JA. Co-hydroprocessing of a mixture:vegetable oil/n-hexadecane/4,6-dimethyldibenzothiophene for the production of sustainable hydrocarbons. A kinetic modeling. *Catal Today* 2014;4–11. doi:10.1016/j.cattod.2014.03.008.
- [10] Mobil G. Mechanism of hydrocracking. *Ind Eng Chem Res Am Chem Soc* 1994;3:38–45. doi:10.1021/i260009a010.
- [11] Furimsky E, Massoth FE. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catal Today* 1999;52:381–495.
- [12] Madsen AT, Rozmys B, Simakova IL, Kilpi T, Er K, Murzin DY. Step changes and deactivation behavior in the continuous decarboxylation of stearic acid. *Ind Eng Chem Res Am Chem Soc* 2011;50:11049–58.
- [13] Kalnes T, Marker T, Shonnard DR, Kalnes T, Marker T, Shonnard DR. Green diesel : a second generation biofuel. *Int J Chem* 2007;5:1–11.
- [14] Kalnes TN, Koers KP, Marker T, Shonnard DR. A techno-economic and environmental life cycle comparison of green diesel to biodiesel and syndiesel. *Environ Prog Sustain Energy* 2009;28:111–20. doi:10.1002/ep.
- [15] Nishiura K. Foreign agricultural service global trade and acceptance of genetically engineered (GE) crops. 2014.
- [16] Fedepalma. El palmicultor. 555 2018:40.

- [17] Rodríguez PB. Diseño de una planta piloto de refinación de aceites vegetales. De Cádiz, 2007.
- [18] Ooi CK, Choo YM, Yap SC, Ma AN. Refinación del aceite rojo de palma. *Palmas* 1998;19:61–7.
- [19] Greyt W, Kellens M, Gibon V. Palm oil refining. *Eur Jounal Lipid Sci Technol* 2007;109:315–35. doi:10.1002/ejlt.200600307.
- [20] Swoboda PAT, Oil P, Box PO. Chemistry of Refining. *J Am Oil Chem Soc* 1985;62:287–92.
- [21] Vélez JF. Conceptual design of a palm oil hydrotreatment reactor for commercial diesel production. Universidad Nacional de Colombia, 2014.
- [22] Zhang H, Lin H, Wang W, Zheng Y, Hu P. Hydroprocessing of waste cooking oil over a dispersed nano catalyst: kinetics study and temperature effect. *Appl Catal B, Environ* 2014;150–151:238–48. doi:10.1016/j.apcatb.2013.12.006.
- [23] Furimsky E. Catalytic hydrodeoxygenation. *Appl Catal A Gen* 2000;199:147–90. doi:10.1016/S0926-860X(99)00555-4.
- [24] Freedman B, Butterfield RO, Pryde EH. Transesterification Kinetics of soybean oil. *J Am Oil Chem Soc Anal Soybean Oil by CGC* 1986;63:1375–80.
- [25] Hernández Sánchez Mirna Jimena. Implementación en Aspen de un modelo de reacción para la producción de diésel verde a partir de aceite de palma en un reactor de lecho fijo. Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [26] Kubic I, Ma P, Chichova D, Era K, Murzin DY. Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons. *Fuel* 2008;87:933–45. doi:10.1016/j.fuel.2007.06.006.
- [27] Liu Y, Sotelo Boyás R, Murata K, Minowa T, Sakanishi K. Hydrotreatment of jatropha oil to produce green diesel over trifunctional Ni–Mo/SiO₂–Al₂O₃ Catalyst. *Chem Lett* 2009;38:552–3. doi:10.1246/cl.2009.552.
- [28] Sotelo Boyas R, Yanyong L, Minowa T. Renewable diesel production from the hydrotreating of rapeseed oil with Pt / Zeolite and NiMo/Al₂O₃ catalysts. *Ind Eng Chem Res Am Chem Soc* 2011;50:2791–9.
- [29] Kubička D, Šimáček P, Žilkova N. Transformation of vegetable oils into hydrocarbons over mesoporous-alumina-supported CoMo catalysts. *Top Catal* 2009;52:161–8. doi:10.1007/s11244-008-9145-5.
- [30] Choudhary T V., Phillips CB. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Appl Catal A Gen* 2011;397:1–12. doi:10.1016/j.apcata.2011.02.025.
- [31] Knecht W. Diesel engine development in view of reduced emission standards. *Energy* 2008;33:264–71. doi:10.1016/j.energy.2007.10.003.
- [32] Huber GW, O'Connor P, Corma A. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil

- mixtures. *Appl Catal A Gen* 2007;329:120–9. doi:10.1016/j.apcata.2007.07.002.
- [33] Donnis B, Egeberg RG, Blom P, Knudsen KG. Hydroprocessing of bio-oils and oxygenates to hydrocarbons. Understanding the reaction routes. *Top Catal* 2009;52:229–40. doi:10.1007/s11244-008-9159-z.
- [34] Veriansyah B, Young J, Ki S, Hong S, Jun Y, Sung J, et al. Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil : Effect of catalysts. *Fuel* 2012;94:578–85. doi:10.1016/j.fuel.2011.10.057.
- [35] Cai HY, Shaw JM, Chung KH. Hydrogen solubility measurements in heavy oil and bitumen cuts. *Fuel* 2001;80:1055–63. doi:10.1016/S0016-2361(00)00171-X.
- [36] Grilc M, Likozar B, Levec J. ScienceDirect hydrotreatment of solvolytically liquefied lignocellulosic biomass over NiMo/Al₂O₃ catalyst : reaction mechanism , hydrodeoxygenation kinetics and mass transfer model based on FTIR. *Biomass and Bioenergy* 2014;63:300–12. doi:10.1016/j.biombioe.2014.02.014.
- [37] Félix G, Quitian A, Rodríguez E, Ancheyta J, Trejo F. Methods to calculate hydrogen consumption during hydrocracking experiments in batch reactors. *Energy & Fuels* 2017;31:11690–7. doi:10.1021/acs.energyfuels.7b01878.
- [38] H.Scott F. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Edición en. Cuarta Edición; 2006.
- [39] Zhan B, White MA, Lumsden M, Mueller-neuhaus J, Robertson KN, Cameron TS, et al. Control of Particle Size and Surface Properties of Crystals of NaX Zeolite. *Chem Mater* 2002:3636–42.
- [40] Solt H, Lo F. Catalytic hydroconversion of tricaprylin and caprylic acid as model reaction for biofuel production from triglycerides. *Appl Catal A Gen* 2010;374:158–69. doi:10.1016/j.apcata.2009.12.005.
- [41] Tirado A, Ancheyta J, Trejo F. Kinetic and Reactor Modeling of Catalytic Hydrotreatment of Vegetable Oils. *Energy & Fuels* 2018;32:7245–61. doi:10.1021/acs.energyfuels.8b00947.
- [42] Taylor P, Dudukovi MP, Larachi F, Mills PL. Multiphase catalytic reactors : a perspective on current knowledge and future trends. *Catal Rev Sci Eng* 2002;44:123–246.
- [43] Taylor P, Zhang S, Yan Y, Li T, Ren Z. Lumping Kinetic Model for Hydrotreating of Bio-oil from the Fast Pyrolysis of Biomass. *Energy Sources , Part A Recover , Util , Environ Eff* 2009;38:639–45. doi:10.1080/15567030701750523.
- [44] Rodri MA, Ancheyta J, Sa S. Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions : A review. *Catal Today* 2005;109:76–92. doi:10.1016/j.cattod.2005.08.015.
- [45] Anand M, Sinha AK. Temperature-dependent reaction pathways for the anomalous hydrocracking of triglycerides in the presence of sulfided Co – Mo-catalyst. *Bioresour Technol* 2012;126:148–55. doi:10.1016/j.biortech.2012.08.105.
- [46] Tirado A, Ancheyta J. Defining appropriate reaction scheme for hydrotreating of

vegetable oil through proper calculation of kinetic parameters. Fuel 2019;242:167–73.
doi:10.1016/j.fuel.2018.12.100.

ANEXOS

EJEMPLO DE LA REALIZACIÓN DE UN EXPERIMENTO

La metodología anterior se ilustra con los datos presentados en las Tablas 14 y 25 utilizando un catalizador de NiMo/Al₂O₃ comercial y aceite de palma como materia prima. Primeramente, el balance de masa se realiza con el cálculo de V_{EP} y V_G . Teniendo en cuenta que el volumen disponible para la reacción es 10 cm³ menos que el volumen total (500 cm³) debido al espacio que ocupan los accesorios internos. Por otro lado, V_0 se calcula a través de la masa del aceite cargado y su densidad.

Datos:

$$V_R = 490 \text{ cm}^3$$

$$V_0 = 109.27 \text{ cm}^3$$

De la ecuación 12:

$$V_{EP} = 490 \text{ cm}^3 - 109.27 \text{ cm}^3 = 380.73 \text{ cm}^3$$

V_G se calcula con la ecuación 11. V_{GS} se obtuvo al medir el volumen de gas ocupado a la presión de operación con una jeringa.

Datos:

$$V_{GS} = 13750.33 \text{ cm}^3$$

$$V_{EP} = 380.73 \text{ cm}^3$$

$$V_G = 13750.33 \text{ cm}^3 + 380.73 \text{ cm}^3 = 14131.06 \text{ cm}^3$$

V_G al final de la reacción también se calcula con la misma ecuación, pero en este caso se usa el volumen total del producto de gas, V_{GS} también se mide con una jeringa al final de la reacción y a temperatura ambiente.

Datos:

$$V_{GS} = 13560 \text{ cm}^3$$

$$V_{EP} = 380.73 \text{ cm}^3$$

$$V_G = 13560 \text{ cm}^3 + 380.73 \text{ cm}^3 = 13940.73 \text{ cm}^3$$

Para calcular WH_0 y WPG con las ecuaciones 13 y 14 se requieren parámetros como la presión atmosférica en la Ciudad de México ($P_A = 585 \text{ mmHg}$), el peso molecular (MW_G) y el factor de compresibilidad del gas (Z_G), que se calculan con la composición del gas.

Datos al inicio de la reacción:

$$V_G = 14.13106 \text{ L}$$

$$WH_0 = 2.016 \left(\frac{585 \text{ mmHg} \times 14.13106 \text{ L}}{1.0005 \times 62.36367 \frac{\text{mmHg} \times \text{L}}{\text{mol} \times \text{K}} \times 293.15 \text{ K}} \right) = 0.91 \text{ g}$$

Datos al final de la reacción:

$$V_G = 13.94073 \text{ L}$$

$$WPG = 26.52 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \left(\frac{585 \text{ mmHg} \times 13.94073 \text{ L}}{0.9670 \times 62.36367 \frac{\text{mmHg} \times \text{L}}{\text{mol} \times \text{K}} \times 293.15 \text{ K}} \right) = 12.33 \text{ g}$$

Una vez que se calculan WH_0 y WPG , el cierre de balance de masa se obtiene con la ecuación 7 tomando como base 100 g de aceite de palma y la salida de masa con la ecuación 9 donde se conoce el peso del producto líquido.

Datos:

$$WF_0 = 100 \text{ g}$$

$$WH_0 = 0.91 \text{ g}$$

Entrada de masa

$$IM = 101.0 \text{ g} + 0.91 \text{ g} = 101.91 \text{ g}$$

Datos:

$$WPG = 12.33 \text{ g}$$

$$WPL = 89.25 \text{ g}$$

Salida de masa

$$OM = 12.33 \text{ g} + 89.25 \text{ g} = 101.58 \text{ g}$$

Finalmente, el cierre de balance de masa se calcula con la ecuación.

$$MBC = \frac{101.58 \text{ g}}{101.91 \text{ g}} \times 100 = 99.67 \%$$

A continuación, el consumo de hidrógeno se calcula con la ecuación 10 usando la composición en peso del hidrógeno en el producto gaseoso, que se obtiene del peso del hidrógeno y la suma de los pesos del producto gaseoso.

Datos:

$$WH_0 = 0.91 \text{ g}$$

$$WPG = 12.33 \text{ g}$$

$$H_{PG} = 0.024 \text{ wt } \%$$

$$HC = 0.91 \text{ g} - 12.33 \text{ g} \times 0.024 = 0.61 \text{ g}$$

La cantidad de hidrógeno que permaneció solubilizado en el líquido es 3.339×10^{-3} g, que es despreciable comparado con el valor de HC . El consumo de hidrógeno generalmente se reporta en pies cúbicos estándar por barril. Es posible determinar el consumo de hidrógeno (V_{CH}) en estas unidades con las densidades de hidrógeno y aceite en condiciones estándar como se muestra a continuación:

$$V_{CH} = 348.92 \frac{\text{scf}}{\text{bbl}}$$

Este valor es bajo en comparación con el consumo típico de hidrógeno reportado en la literatura para HDO de aceite vegetal, ya que se obtuvo en condiciones de baja severidad de reacción. Una vez que se ha calculado el consumo de hidrógeno y el balance de masa, el producto líquido convertido se analiza mediante cromatografía de gases/espectroscopia de masas como se muestra en la Tabla 20, donde la composición en peso de cada uno de los compuestos se agrupa por número de carbono, obteniendo así el número de moles y peso. Con los datos resultantes, el rendimiento en peso de diésel verde producido se puede calcular con las concentraciones de los componentes C_{15} - C_{20} y la materia prima con la ecuación siguiente:

$$m_i = \frac{\text{Composition } \%}{100} \times \text{mass of liquid product} \quad (20)$$

$$m_i = \frac{84.78 \%}{100} \times 35.99 \text{ g} = 30.5123 \text{ g}$$

Datos:

$$m_{T,0} = 100 \text{ g}$$

$$\text{Rendimiento } y_{C_{15}-C_{20}} = \frac{30.5123 \text{ g}}{100 \text{ g}} \times 100 = 30.5123 \%$$

Los rendimientos de los otros componentes son: ($<C_9$) = 0.4391%, (C_9-C_{14}) = 1.4072%, y ($>C_{20}$) = 4.6175%.

Con base en las ecuaciones 15 y 16, se obtiene una aproximación de la ruta de reacción que predomina durante la desoxigenación para la producción de hidrocarburos. Por ejemplo, en la Tabla 14 se muestra la composición de un aceite vegetal que contiene solo ácidos grasos con un número de carbonos uniforme. Por lo tanto, las ecuaciones para determinar el rendimiento de la reacción son:

Datos:

Moles totales de todos los n – hidrocarburos ($n-C_{12}$ to $n-C_{20}$) en el producto = 0.0409 moles

Moles totales de n – hidrocarburos impares ($n-C_{11}$ to $n-C_{19}$) en el producto = 0.0963 moles

Moles totales de ácidos grasos ($n-C_{12}$ to $n-C_{20}$) en la alimentación = 0.3691 moles

$$HDO (\%) = \left(\frac{0.0409 \text{ moles}}{0.3691 \text{ moles}} \right) \times 100 = 11.10 \%$$

$$DCO/DCO_2 (\%) = \left(\frac{0.0963 \text{ moles}}{0.3691 \text{ moles}} \right) \times 100 = 26.10 \%$$

Los resultados muestran que la eliminación de oxígeno se realiza principalmente por reacciones DCO/DCO_2 . Por otro lado, los compuestos presentes en la Tabla 20 como hexano y pentacosano indican que los hidrocarburos formados están sujetos a reacciones de desintegración y polimerización, respectivamente.

Tabla 14. Datos experimentales ilustrativos para el ejemplo.

Características del reactor	Valor
Volumen total del reactor (cm ³)	500
Volumen del reactor disponible (cm ³)	490
Condiciones de operación	
Presión, bar	80
Temperatura, °C	380
Tiempo de reacción, h	2
Catalizador/carga, w/w	1:100
Agitación, rpm	1000
H ₂ /carga, $\frac{\text{ft}^3}{\text{bbl}}$	600
Parámetros del sistema	
P _A , mmHg	585
R, $\frac{\text{mmHg} \times \text{L}}{\text{mol} \times \text{K}}$	62.36367
Z _H	1.0005
Z _G	0.9670
M _{WG} , $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	26.52
T _R , K	293.15
WPL, g	88.38
H _{PG} , % peso	0.024
Ácidos grasos	Composición (% peso)
Ácido láurico, C12:0	0.12
Ácido mirístico, C14:0	0.86
Ácido palmítico, C16:0	39.35
Ácido esteárico, C18:0	3.25
Ácido oleico, C18:1	45.38
Ácido linoleico, C18:2	10.51
Ácido araquidónico, C20:0	0.53

Tabla 15. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas para producto líquido (experimentación 360°C, 1 h, 80 kg/cm²).

EXP-1						
N.º de muestra	Nombre del compuesto	N.º de carbonos	Composición (% peso)	Aceite, g	Moles	Rendimiento Base Carga (% peso)
1	Dodecano	12	0.12	0.0110	0.0001	0.0110
2	Tridecano	13				
3	E-5-Trideceno	13	0.66	0.0604	0.0003	0.0604
4	Tetradecano	14				
5	E-7-Tetradeceno	14	0.39	0.0357	0.0002	0.0357
6	E-2-Tetradeceno	14				
7	Pentadecano	15				
8	1-Pentadeceno	15				
9	Ciclopentadecano	15	23.99	2.1951	0.0103	2.1951
10	1-Pentadeceno	15				
11	Hexadecano	16				
12	7-Metil-Pentadecano	16				
13	Z-7-Hexadeceno	16	10.04	0.9187	0.0041	0.9187
14	Z-8-Hexadeceno	16				
15	Heptil-Ciclodecano	17				
16	2-Octil,1-Butil, Ciclopentano	17				
17	1,1-Pentil-Cicloheptano	17				
18	Heptadecano	17	33.21	3.0387	0.0126	3.0387
19	Heptadecano	17				
20	8-Heptadeceno	17				
21	2-Metil-E-7-Hexadeceno	17				
22	Octadecano	18				
23	E-7-Octadeceno	18	12.68	1.1602	0.0046	1.1602
24	Nonadecano	19				
25	Nonadecano	19	0.96	0.0878	0.0003	0.0878
26	Z-5-Nonadeceno	19				

27	2-Nonadecano	19				
28	Eicosano	20				
29	n-Propil-Tetradecanoato	20	0.59	0.0540	0.0002	0.0540
30	Heneicosano	21	0.35	0.0320	0.0001	0.0320
31	Tricosano	23	0.22	0.0201	0.0001	0.0201
32	Tetracosano	24	0.23	0.0210	0.0001	0.0210
33	Pentacosano	25				
34	Pentacosano	25	0.42	0.0384	0.0001	0.0384
35	Hexacosano	26	0.40	0.0366	-	0.0366
36	Heptacosano	27	0.25	0.0229	-	0.0229
37	Eicosanona	28	0.10	0.0092	-	0.0092
38	No identificados	NI	15.39	1.4082	-	1.4082

Tabla 16. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas agrupado por pseudocomponentes (experimentación 360°C, 1 h, 80 kg/cm²).

EXP-1			
Pseudocomponente	Composición (% Peso)	Aceite (g)	Rendimiento Base Carga (% Peso)
Ligero (<C ₉)	0	0.0000	0.0000
Medio (C ₉ -C ₁₄)	1.17	0.1071	0.1071
Pesado (C ₁₅ -C ₂₀)	81.47	7.4545	7.4545
Oligomerizado (>C ₂₀)	17.36	1.5884	1.5884
No convertidos	0	75.7100	75.7100
% Total	100	84.8600	84.8600

Tabla 17. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas para producto líquido (experimentación 360°C, 1.5 h, 80 kg/cm²).

EXP-2						
N.º de muestra	Nombre del compuesto	N.º de carbonos	Composición (% peso)	Aceite, g	Moles	Rendimiento Base Carga (% peso)
1	Dodecano	12	0.15	0.0192	0.0001	0.0192
2	Tridecano	13				
3	5-Trideceno	13	0.70	0.0896	0.0005	0.0896
4	Tetradecano	14				
5	2-Tetradeceno	14	0.40	0.0512	0.0003	0.0512
6	Pentadecano	15				
7	Ciclopentadecano	15	24.38	3.1206	0.0147	3.1206
8	1-Pentadeceno	15				
9	Hexadecano	16				
10	Hexadecano	16				
11	3-Hexadeceno (Z)	16				
12	7-Hexadeceno (Z)	16	11.44	1.4643	0.0065	1.4643
13	Decil-Ciclohexano	16				
14	3-Hexadeceno (Z)	16				
15	1-Heptadeceno	17				
16	Heptadecano	17				
17	8-Heptadeceno	17	33.51	4.2893	0.0178	4.2893
18	8-Heptadeceno	17				
19	Octadecano	18				
20	E-7-Octadeceno	18	14.37	1.8394	0.0073	1.8394
21	Nonadecano	19				
22	Octadecano-2-Metil	19	0.50	0.0640	0.0002	0.0640
23	Eicosano	20				
24	3-Eicosano, E	20	0.84	0.1075	0.0004	0.1075
25	Eicosano	20				
26	Docosano	22	0.20	0.0256	0.0001	0.0256

27	Tricosano	23	0.19	0.0243	0.0001	0.0243
28	Tetracosano	24	0.21	0.0269	0.0001	0.0269
29	Pentacosano	25	0.10	0.0128	0.0000	0.0128
30	Hexacosano	26	0.31	0.0397	-	0.0397
31	Heptacosano	27	0.27	0.0346	-	0.0346
32	No identificados	NI	12.43	1.5910	-	1.5910

Tabla 18. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas agrupado por pseudocomponentes (experimentación 360°C, 1.5 h, 80 kg/cm²).

EXP-2			
Pseudocomponente	Composición (% Peso)	Aceite (g)	Rendimiento Base Carga (% Peso)
Ligero (<C ₉)	0	0.0000	0.0000
Medio (C ₉ -C ₁₄)	1.25	0.1600	0.1600
Pesado (C ₁₅ -C ₂₀)	85.04	10.8851	10.8851
Oligomerizado (>C ₂₀)	13.71	1.7549	1.7549
No convertidos	0	70.3900	70.3900
% Total	100	83.1900	83.1900

Tabla 19. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas para producto líquido (experimentación 360°C, 2 h, 80 kg/cm²).

EXP-3						
N.º de muestra	Nombre del compuesto	N.º de carbonos	Composición (% peso)	Aceite, g	Moles	Rendimiento Base Carga (% peso)
1	Ciclopropano	3	0.09	0.0244	0.0006	0.0244
2	Ciclopentano	5	0.07	0.0190	0.0003	0.0190
3	Dodecano	12	0.15	0.0407	0.0002	0.0407
4	Tridecano	13	0.63	0.1710	0.0009	0.1710
5	Tetradecano	14				
6	Tetradecano	14	0.38	0.1032	0.0005	0.1032
7	Pentadecano	15				
8	Ciclopentadecano	15	26.96	7.3196	0.0345	7.3196
9	1-Pentadeceno	15				
10	Hexadecano	16				
11	Hexadecano	16	10.90	2.9594	0.0131	2.9594
12	Ciclohexadecano	16				
13	Z-7-Hexadeceno	16				
14	Heptil, Ciclododecano	17				
15	Cicloheptadecano	17				
16	Heptadecano	17	37.43	10.1622	0.0423	10.1622
17	8-Heptadeceno	17				
18	Z-3-Heptadeceno	17				
19	Octadecano	18	13.91	3.7766	0.0150	3.7766
20	Nonadecano	19				
21	Nonadecano	19	0.78	0.2118	0.0008	0.2118
22	Nonadecano	19				
23	Eicosano	20	0.45	0.1222	0.0004	0.1222
24	Heneicosano	21	0.33	0.0896	0.0003	0.0896
25	Docosano	22	0.10	0.0272	0.0001	0.0272
26	Tricosano	23	0.35	0.0950	0.0003	0.0950

27	Tetracosano	24	0.35	0.0950	0.0003	0.0950
28	Pentacosano	25	0.2	0.0543	0.0001	0.0543
29	Hexacosano	26	0.27	0.0733	-	0.0733
30	Octacoseno	28	0.17	0.0462	-	0.0462
31	No identificados	NI	6.48	1.7593	-	1.7593

Tabla 20. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas agrupado por pseudocomponentes (experimentación 360°C, 2 h, 80 kg/cm²).

EXP-3			
Pseudocomponente	Composición (% Peso)	Aceite (g)	Rendimiento Base Carga (% Peso)
Ligero (<C ₉)	0.16	0.0434	0.0434
Medio (C ₉ -C ₁₄)	1.16	0.3149	0.3149
Pesado (C ₁₅ -C ₂₀)	90.43	24.5517	24.5517
Oligomerizado (>C ₂₀)	8.25	2.2399	2.2399
No convertidos	0	50.7500	50.7500
% Total	100	77.9000	77.9000

Tabla 21. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas para producto líquido (experimentación 380°C, 1 h, 80 kg/cm²).

EXP-4						
N.º de muestra	Nombre del compuesto	N.º de carbonos	Composición (% peso)	Aceite, g	Moles	Rendimiento Base Carga (% peso)
1	Pentano	5	0.75	0.1274	0.0018	0.1274
2	Hexano	6				
3	Hexeno	6	3.02	0.5128	0.0060	0.5128
4	Heptano	7				
5	Metil-Ciclohexano	7	4.50	0.7641	0.0077	0.7641
6	3-Hepteno	7				
7	Octano	8				
8	3-Octeno	8	5.73	0.9730	0.0086	0.9730
9	4-Octeno	8				
10	Nonano	9				
11	E-2-Noneno	9	6.47	1.0986	0.0086	1.0986
12	Decano	10				
13	4-Deceno	10	4.54	0.7709	0.0055	0.7709
14	Undecano	11				
15	5-Undeceno	11	3.75	0.6368	0.0041	0.6368
16	Dodecano	12				
17	Z-3-Dodeceno	12	3.62	0.6147	0.0036	0.6147
18	Tridecano	13				
19	Tridecano	13				
20	1-Trideceno	13	4.21	0.7149	0.0039	0.7149
21	Z-3-Trideceno	13				
22	Heptilciclohexano	13				
23	Tetradecano	14				
24	1-Tetradeceno	14	4.03	0.6843	0.0035	0.6843
25	Z-3-Tetradeceno	14				

26	Z-7-Tetradeceno	14				
27	Octil-Ciclohexano	14				
28	Ciclopentadecano	15				
29	Pentadecano	15	17.57	2.9834	0.0140	2.9834
30	1-Pentadeceno	15				
31	Ciclopentadecano	15				
32	Hexadecano	16				
33	Hexadecano	16				
34	Hexadecano	16	7.55	1.2820	0.0057	1.2820
35	Z-7-Hexadeceno	16				
36	Ciclopropano, 1-Metil	16				
37	2-Metil-E-7-Hexadeceno	16				
38	Heptadecano	17	16.23	2.7559	0.0115	2.7559
39	8-Heptadeceno	17				
40	Octil-Ciclodecano	18				
41	Octadecano	18	5.64	0.9577	0.0038	0.9577
42	1-Octadeceno	18				
43	E-7-Octadeceno	18				
44	Nonadecano	19	0.82	0.1392	0.0005	0.1392
45	Eicosano	20	0.65	0.1104	0.0004	0.1104
46	n-Pentadecilciclohexano	21				
47	Heinecosano	21	1.43	0.2428	0.0008	0.2428
48	8-Hexil, Pentadeceno	21				
49	Docosano	22	0.55	0.0934	0.0003	0.0934
50	Tricosano	23	1.88	0.3192	0.0010	0.3192
51	9-Hexil, Heptadecano	23				
52	Tetracosano	24	0.8	0.1358	0.0004	0.1358
53	2-Metil, Tricosano	24				
54	Pentacosano	25				
55	9-Octil, Heptadecano	25	0.71	0.1206	0.0003	0.1206
56	Hexacosano	26	0.27	0.0458	-	0.0458

57	Heptacosano	27	0.26	0.0441	-	0.0441
58	No identificados	NI	5.02	0.8524	-	0.8524

Tabla 22. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas agrupado por pseudocomponentes (experimentación 380°C, 1 h, 80 kg/cm²).

EXP-4			
Pseudocomponente	Composición (% Peso)	Aceite (g)	Rendimiento Base Carga (% Peso)
Ligero (<C ₉)	14	2.3772	2.3772
Medio (C ₉ -C ₁₄)	26.62	4.5201	4.5201
Pesado (C ₁₅ -C ₂₀)	48.46	8.2285	8.2285
Oligomerizado (>C ₂₀)	10.92	1.8542	1.8542
No convertidos	0	64.8300	64.8300
% Total	100	81.8100	81.8100

Tabla 23. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas para producto líquido (experimentación 380°C, 1.5 h, 80 kg/cm²).

EXP-5						
N.º de muestra	Nombre del compuesto	N.º de carbonos	Composición (% peso)	Aceite, g	Moles	Rendimiento Base Carga (% peso)
1	Hexano	6	0.36	0.0883	0.0010	0.0883
2	Heptano	7	0.55	0.1349	0.0013	0.1349
3	Octano	8	0.67	0.1643	0.0014	0.1643
4	Nonano	9	0.32	0.0785	0.0006	0.0785
5	Undecano	11	0.96	0.2354	0.0015	0.2354
6	Dodecano	12				
7	Dodeceno	12				
8	HexilCiclohexano	12	1.09	0.2673	0.0016	0.2673
9	Tridecano	13				
10	6-Trideceno	13				
11	3-Trideceno	13				
12	2-Trideceno	13				
13	Heptilciclohexano	13	1.47	0.3604	0.0020	0.3604
14	Tetradecano	14				
15	6-Tetradeceno	14				
16	Ciclotetradecano	14				
17	7-Tetradeceno	14				
18	5-Tetradeceno	14				
19	3-Tetradeceno	14	1.17	0.2869	0.0015	0.2869
20	1-Pentadeceno	15				
21	Ciclopentadecano	15				
22	Decil-Ciclopentano	15				
23	Pentadecano	15				
24	Ciclopentadecano	15				
25	1-Pentadeceno	15				
26	Decil-Ciclopentano	15				

27	Decil-Ciclopentano	15	25.98	6.3703	0.0300	6.3703
28	Ciclohexadecano	16				
29	Decil-Ciclohexano	16				
30	Hexadecano	16				
31	1-Hexadeceno	16				
32	Z-8-Hexadeceno	16				
33	7-Hexadeceno	16	7.8	1.9126	0.0084	1.9126
34	8-Heptadeceno	17				
35	Z-3-Heptadeceno	17				
36	2-Metil -E-7-Hexadeceno	17				
37	8-Heptadeceno	17				
38	8-Heptadeceno	17	28.82	7.0667	0.0294	7.0667
39	Octil-Ciclodecano	18				
40	3-Octadeceno	18				
41	E-7-Octadeceno	18				
42	5-Octadeceno	18	6.63	1.6257	0.0064	1.6257
43	1-Nonadeceno	19				
44	Nonadecano	19				
45	1-Nonadeceno	19				
46	2-Nonadecano	19	2.1	0.5149	0.0019	0.5149
47	Eicosano	20				
48	3-Eicosano	20	0.97	0.2378	0.0008	0.2378
49	Heneicosano	21	0.41	0.1005	0.0003	0.1005
50	Heneicosano,11-(1-Metil)	22	0.36	0.0883	0.0003	0.0883
51	Tricosano	23	0.75	0.1839	0.0006	0.1839
52	Tetracosano	24	1.06	0.2599	0.0008	0.2599
53	Pentacosano	25	0.41	0.1005	0.0003	0.1005
54	9-Hexacoseno	26				
55	1-Hexacoseno	26	0.71	0.1741	-	0.1741
56	Octacosano	28	0.6	0.1471	-	0.1471
57	Nonacosano	29	0.42	0.1030	-	0.1030

58	No identificados	NI	16.39	4.0188	-	4.0188
----	------------------	----	-------	--------	---	--------

Tabla 24. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas agrupado por pseudocomponentes (experimentación 380°C, 1.5 h, 80 kg/cm²).

EXP-5			
Pseudocomponente	Composición (% Peso)	Aceite (g)	Rendimiento Base Carga (% Peso)
Ligero (<C ₉)	1.58	0.3874	0.3874
Medio (C ₉ -C ₁₄)	5.01	1.2285	1.2285
Pesado (C ₁₅ -C ₂₀)	72.3	17.7280	17.7280
Oligomerizado (>C ₂₀)	21.11	5.1762	5.1762
No convertidos	0	57.6000	57.6000
% Total	100	82.1200	82.1200

Tabla 25. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas para producto líquido (experimentación 380°C, 2 h, 80 kg/cm²).

EXP-6						
N.º de muestra	Nombre del compuesto	N.º de carbonos	Composición (% peso)	Aceite, g	Moles	Rendimiento Base Carga (% peso)
1	Ciclopropano	3	0.24	0.0864	0.0021	0.0864
2	Ciclopentano	5				
3	Pentano	5	0.25	0.0900	0.0013	0.0900
4	Ciclohexano	6				
5	Hexano	6	0.41	0.1476	0.0017	0.1476
6	Heptano	7	0.32	0.1152	0.0011	0.1152
7	Ciclodecano	10	0.24	0.0864	0.0006	0.0864
8	Undecano	11	0.78	0.2807	0.0018	0.2807
9	Dodecano	12				
10	3-Dodeceno (Z)	12	0.75	0.2699	0.0016	0.2699
11	Ciclododecano	12				
12	Tridecano	13				
13	6-Trideceno	13	1.25	0.4499	0.0024	0.4499
14	Heptil-Ciclohexano	13				
15	Tetradecano	14				
16	7-Tetradeceno	14				
17	3-Tetradeceno E	14	0.89	0.3203	0.0016	0.3203
18	2-Tetradeceno E	14				
19	Ciclopentadecano	15				
20	Pentadeceno	15				
21	Pentadecano	15				
22	Pentadecano	15	25.98	9.3502	0.0440	9.3502
23	Ciclopentadecano	15				
24	Ciclopentadecano	15				
25	Ciclohexadecano	16				
26	Decil-Ciclohexano	16	11.42	4.1101	0.0182	4.1101

27	Undecil-Ciclopentano	16				
28	Hexadecano	16				
29	Hexadecano	16				
30	7-Hexadeceno (Z)	16				
31	Z-8-Hexadeceno	16				
32	Heptadecano	17				
33	Heptadecano, 7-Metil	17	31.96	11.5024	0.0478	11.5024
34	8-Heptadeceno	17				
35	3-Heptadeceno (Z)	17				
36	Octadecano	18	12.68	4.5635	0.0181	4.5635
37	Octadecano	18				
38	1-Nonadeceno	19				
39	Nonadecano	19				
40	Nonadecano	19	1.53	0.5506	0.0021	0.5506
41	Nonadecano	19				
42	5-Nonadeceno (Z)	19				
43	1-Eicoseno	20				
44	Eicosano	20	1.21	0.4355	0.0015	0.4355
45	Eicosano	20				
46	Nonadecano, 2,3-Dimetil	21	0.55	0.1979	0.0007	0.1979
47	Heneicosano	21				
48	Tricosano	23	0.63	0.2267	0.0007	0.2267
49	Tetracosano	24	0.57	0.2051	0.0006	0.2051
50	Pentacosano	25	0.58	0.2087	0.0005	0.2087
51	Heptadecano, 9-Octil	25				
52	Hexacosano	26	0.59	0.2123	-	0.2123
53	Octacosano	28	0.29	0.1044	-	0.1044
54	Nonacosano	29	0.19	0.0684	-	0.0684
55	No identificados	NI	6.69	2.4077	-	2.4077

Tabla 26. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas agrupado por pseudocomponentes (experimentación 380°C, 2 h, 80 kg/cm²).

EXP-6			
Pseudocomponente	Composición (% Peso)	Aceite (g)	Rendimiento Base Carga (% Peso)
Ligero	1.22	0.4391	0.4391
Medio	3.91	1.4072	1.4072
Pesado	84.78	30.5123	30.5123
Oligomerizado	10.09	3.6314	3.6314
No convertidos	0	43.3700	43.3700
% Total	100	79.3600	79.3600

Tabla 27. Análisis de cromatografía de gases/ espectroscopia de masas para producto líquido (experimentación semi-lotes 360°C, 2 h, 80 kg/cm²).

SEMI-LOTES						
N.º de muestra	Nombre del compuesto	N.º de carbonos	Composición (% peso)	Aceite, g	Moles	Rendimiento Base Carga (% peso)
1	Hexano	6	0.04	0.0214	0.0002	0.0214
2	Heptano	7	0.05	0.0268	0.0003	0.0268
3	Octano	8	0.08	0.0429	0.0004	0.0429
4	Nonano	9	0.12	0.0643	0.0005	0.0643
5	Decano	10	0.11	0.0590	0.0004	0.0590
6	Undecano	11				
7	5-E-Undeceno	11	0.19	0.1018	0.0007	0.1018
8	Dodecano	12	0.11	0.0590	0.0003	0.0590
9	Tridecano	13	0.2	0.1072	0.0006	0.1072
10	Tetradecano	14	0.02	0.0107	0.0001	0.0107
11	Pentadecano	15	21.4	11.4704	0.0540	11.4704
12	Hexadecano	16	13.17	7.0591	0.0312	7.0591
13	Heptadecano	17				
14	8-Heptadeceno	17	33.65	18.0364	0.0750	18.0364
15	Octadecano	18				
16	5-E-Octadeceno	18	20.02	10.7307	0.0425	10.7307
17	Nonadecano	19	0.42	0.2251	0.0008	0.2251
18	Eicosano	20				
19	1-Eicoseno	20	0.49	0.2626	0.0009	0.2626
20	Nonadecano,2,3-Dimetil	21				
21	Heneicosano	21	0.28	0.1501	0.0005	0.1501
22	Docosano	22	0.07	0.0375	0.0001	0.0375
23	Tricosano	23	0.18	0.0965	0.0003	0.0965
24	Pentacosano	25	0.12	0.0643	0.0002	0.0643
25	Octacosano	28	0.05	0.0268	-	0.0268

26	Nonacosano	29	0.03	0.0161	-	0.0161
27	Hentriacontano	31	0.05	0.0268	-	0.0268
28	Dotriacontano	32	0.05	0.0268	-	0.0268
29	No identificados	NI	9.08	4.8669	-	4.8669

Tabla 28. Análisis de cromatografía de gases/espectroscopia de masas agrupado por pseudocomponentes (experimentación semi-lotes 360°C, 2 h, 80 kg/cm²).

SEMI-LOTES			
Pseudocomponente	Composición (% Peso)	Aceite (g)	Rendimiento Base Carga (% Peso)
Ligero	0.17	0.0911	0.0911
Medio	0.75	0.4020	0.4020
Pesado	89.15	47.7844	47.7844
Oligomerizado	9.91	5.3118	5.3118
No convertidos	0	26.9700	26.9700
% Total	100.0	80.5593	80.5593

Tabla 29. Análisis cromatográfico de producto gas (experimentación 360°C, 1 h, 80 kg/cm²).

Nombre del gas	Composición promedio	Peso, g	Moles
Hidrógeno	49.10	0.42	0.21
Metano	1.30	0.09	0.01
Etano	1.46	0.19	0.01
Etileno	0.01	0.00	0.00
Propano	7.60	1.42	0.03
Propileno	0.76	0.14	0.00
i-Butano	0.03	0.01	0.00
n-Butano	-	-	-
1-Buteno	0.00	0.00	0.00
Isobutileno	0.00	0.00	0.00
t-2-Buteno	0.00	0.00	0.00
c-2-Buteno	0.00	0.00	0.00
1,3-butadieno	-	-	-
i-Pentano	0.01	0.00	0.00
n-Pentano	-	-	-
1-Pentene	0.00	0.00	0.00
t-2 Penteno	0.00	0.00	0.00
c-2-Penteno	0.00	0.00	0.00
3-Metil-1- Buteno	0.00	0.00	0.00
2-Metil-2-Buteno	-	-	-
2-Metil-1-Buteno	0.00	0.00	0.00
C6+	0.45	0.17	0.00
Sulfuro de hidrógeno	0.09	0.01	0.00
Oxígeno	0.14	0.01	0.00
Nitrógeno	0.99	0.06	0.00
Monóxido de carbono	19.69	2.34	0.08
Dióxido de carbono	18.36	3.43	0.08

Tabla 30. Análisis cromatográfico de producto gas (experimentación 360°C, 1.5 h, 80 kg/cm²).

Nombre del gas	Composición promedio	Peso, g	Moles
Hidrógeno	44.96	0.35	0.17
Metano	1.43	0.09	0.01
Etano	1.56	0.18	0.01
Etileno	0.00	0.00	0.00
Propano	7.90	1.35	0.03
Propileno	0.51	0.08	0.00
i-Butano	0.04	0.01	0.00
n-Butano	-	-	-
1-Buteno	0.00	0.00	0.00
Isobutileno	0.00	0.00	0.00
t-2-Buteno	0.00	0.00	0.00
c-2-Buteno	0.00	0.00	0.00
1,3-butadieno	0.00	0.00	0.00
i-Pentano	0.01	0.00	0.00
n-Pentano	-	-	-
1-Pentene	0.00	0.00	0.00
t-2 Penteno	-	-	-
c-2-Penteno	0.00	0.00	0.00
3-Metil-1- Buteno	-	-	-
2-Metil-2-Buteno	0.00	0.00	0.00
2-Metil-1-Buteno	0.00	0.00	0.00
C6+	0.43	0.14	0.00
Sulfuro de hidrógeno	0.08	0.01	0.00
Oxígeno	0.12	0.01	0.00
Nitrógeno	0.97	0.05	0.00
Monóxido de carbono	20.10	2.18	0.08
Dióxido de carbono	21.88	3.73	0.08

Tabla 31. Análisis cromatográfico de producto gas (experimentación 360°C, 2 h, 80 kg/cm²).

Nombre del gas	Composición promedio	Peso, g	Moles
Hidrógeno	16.95	0.15	0.07
Metano	18.79	1.34	0.07
Etano	4.03	0.54	0.02
Etileno	-	-	-
Propano	39.20	7.67	0.15
Propileno	1.05	0.20	0.00
i-Butano	0.10	0.03	0.00
n-Butano	0.31	0.08	0.00
1-Buteno	0.02	0.00	0.00
Isobutileno	0.02	0.00	0.00
t-2-Buteno	0.03	0.01	0.00
c-2-Buteno	0.02	0.00	0.00
1,3-butadieno	-	-	-
i-Pentano	0.01	0.00	0.00
n-Pentano	0.09	0.03	0.00
1-Pentene	0.00	0.00	0.00
t-2 Penteno	-	-	-
c-2-Penteno	0.01	0.00	0.00
3-Metil-1- Buteno	-	-	-
2-Metil-2-Buteno	0.01	0.00	0.00
2-Metil-1-Buteno	0.01	0.00	0.00
C6+	1.27	0.49	0.00
Sulfuro de hidrógeno	0.34	0.05	0.00
Oxígeno	0.16	0.01	0.00
Nitrógeno	0.79	0.05	0.00
Monóxido de carbono	-	-	-
Dióxido de carbono	16.81	3.28	0.07

Tabla 32. Análisis cromatográfico de producto gas (experimentación 380°C, 1 h, 80 kg/cm²).

Nombre del gas	Composición promedio	Peso, g	Moles
Hidrógeno	38.47	0.36	0.18
Metano	1.57	0.12	0.01
Etano	1.91	0.27	0.01
Etileno	0.00	0.00	0.00
Propano	5.48	1.13	0.03
Propileno	0.29	0.06	0.00
i-Butano	0.08	0.02	0.00
n-Butano	-	-	-
1-Buteno	0.00	0.00	0.00
Isobutileno	0.01	0.00	0.00
t-2-Buteno	0.01	0.00	0.00
c-2-Buteno	0.00	0.00	0.00
1,3-butadieno	0.01	0.00	0.00
i-Pentano	0.03	0.01	0.00
n-Pentano	-	-	-
1-Pentene	0.00	0.00	0.00
t-2 Penteno	0.00	0.00	0.00
c-2-Penteno	0.00	0.00	0.00
3-Metil-1-Buteno	0.00	0.00	0.00
2-Metil-2-Buteno	0.00	0.00	0.00
2-Metil-1-Buteno	0.00	0.00	0.00
C6+	0.46	0.18	0.00
Sulfuro de hidrógeno	0.09	0.01	0.00
Oxígeno	0.11	0.01	0.00
Nitrógeno	0.93	0.06	0.00
Monóxido de carbono	22.12	2.90	0.10
Dióxido de carbono	28.42	5.85	0.13

Tabla 33. Análisis cromatográfico de producto gas (experimentación 380°C, 1.5 h, 80 kg/cm²).

Nombre del gas	Composición promedio	Peso, g	Moles
Hidrógeno	30.42	0.25	0.12
Metano	1.82	0.12	0.01
Etano	2.31	0.29	0.01
Etileno	0.01	0.00	0.00
Propano	5.00	0.91	0.02
Propileno	0.43	0.07	0.00
i-Butano	0.13	0.03	0.00
n-Butano	-	-	-
1-Buteno	0.00	0.00	0.00
Isobutileno	0.01	0.00	0.00
t-2-Buteno	0.02	0.00	0.00
c-2-Buteno	0.01	0.00	0.00
1,3-butadieno	0.02	0.00	0.00
i-Pentano	0.05	0.01	0.00
n-Pentano	-	-	-
1-Pentene	0.01	0.00	0.00
t-2 Penteno	0.00	0.00	0.00
c-2-Penteno	0.00	0.00	0.00
3-Metil-1- Buteno	0.00	0.00	0.00
2-Metil-2-Buteno	0.00	0.00	0.00
2-Metil-1-Buteno	0.00	0.00	0.00
C6+	0.50	0.18	0.00
Sulfuro de hidrógeno	0.07	0.01	0.00
Oxígeno	0.08	0.01	0.00
Nitrógeno	3.25	0.19	0.01
Monóxido de carbono	26.40	3.04	0.11
Dióxido de carbono	29.46	5.32	0.12

Tabla 34. Análisis cromatográfico de producto gas (experimentación 380°C, 2 h, 80 kg/cm²).

Nombre del gas	Composición promedio	Peso, g	Moles
Hidrógeno	32.40	0.30	0.15
Metano	1.57	0.12	0.01
Etano	2.03	0.28	0.01
Etileno	0.01	0.00	0.00
Propano	5.41	1.10	0.02
Propileno	0.11	0.02	0.00
i-Butano	0.11	0.03	0.00
n-Butano	-	-	-
1-Buteno	0.00	0.00	0.00
Isobutileno	0.01	0.00	0.00
t-2-Buteno	0.01	0.00	0.00
c-2-Buteno	0.00	0.00	0.00
1,3-butadieno	0.01	0.00	0.00
i-Pentano	0.04	0.01	0.00
n-Pentano	-	-	-
1-Pentene	0.00	0.00	0.00
t-2 Penteno	0.00	0.00	0.00
c-2-Penteno	0.00	0.00	0.00
3-Metil-1- Buteno	-	-	-
2-Metil-2-Buteno	0.00	0.00	0.00
2-Metil-1-Buteno	0.00	0.00	0.00
C6+	0.44	0.18	0.00
Sulfuro de hidrógeno	0.13	0.02	0.00
Oxígeno	0.08	0.01	0.00
Nitrógeno	0.89	0.06	0.00
Monóxido de carbono	17.89	2.31	0.08
Dióxido de carbono	38.83	7.88	0.17

Tabla 35. Análisis cromatográfico de producto gas (experimentación semi-lotes, 360°C, 2 h, 80 kg/cm²).

Nombre del gas	Composición promedio	Peso, g	Moles
Hidrógeno	39.99	0.42	0.18
Metano	20.89	1.74	0.10
Etano	1.20	0.19	0.01
Etileno	-	-	-
Propano	7.62	1.75	0.04
Propileno	0.13	0.03	0.00
i-Butano	0.02	0.00	0.00
n-Butano	0.04	0.01	0.00
1-Buteno	-	-	-
Isobutileno	-	-	-
t-2-Buteno	-	-	-
c-2-Buteno	-	-	-
1,3-butadieno	-	-	-
i-Pentano	-	-	-
n-Pentano	0.01	0.00	0.00
1-Pentene	-	-	-
t-2 Penteno	-	-	-
c-2-Penteno	-	-	-
3-Metil-1- Buteno	-	-	-
2-Metil-2-Buteno	-	-	-
2-Metil-1-Buteno	-	-	-
C6+	0.54	0.24	0.00
Sulfuro de hidrógeno	0.09	0.02	0.00
Oxígeno	0.07	0.01	0.00
Nitrógeno	0.29	0.02	0.00
Monóxido de carbono	-	-	-
Dióxido de carbono	29.12	6.67	0.13