



## Instituto Politécnico Nacional

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada

## **CICATA-LEGARIA**

Maestría en Tecnología Avanzada

## "OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES RENOVABLES MEDIANTE HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO DE ACEITES VEGETALES Y GASÓLEO"

TESIS

Que para obtener el grado de

## Maestro en Tecnología Avanzada

### Presenta

David Martínez Romero

Directores de Tesis:

Dr. Fernando Trejo Zárraga

Dr. Gustavo Jesús Marroquín Sánchez

México, D.F., Junio de 2011.



## INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Méxi	co, D.F.	siendo las	14:00 h	oras (	del di	а	24	del	mes d	de
junio del 2011 se	e reunieron lo	os miembros de	e la Comisiór	n Revi	sora	de la	Tesis	, desi	gnad	а
por el Colegio de Profesores	de Estudios	de Posgrado e	Investigació	n de			CICA	TA-L	EGA	RIA
para examinar la tesis titulada	a:		-							
Obtención de combustibles re	enovables m	ediante hidrotra	atamiento ca	talítico	o de a	aceite	es vea	ietale	s v q	asóleo
							Ŭ		, 0	
Presentada por el alumno:										
Martínez		Rome	ro				Г	David		
Apellido paterno		Apellido m	aterno				No	ombre	e(s)	
			Con registro	B	0	9	2	0	2	6
aspirante de:										
Maestría en Tecnología Avar	izada									
Después de intercambiar opi	iniones los m	niembros de <b>la</b>	Comisión m	anifes	taror		ROBA	R LA	TES	<b>/S</b> , en
virtud de que satisface los re	quisitos seña	alados por las c	lisposiciones	regla	ment	arias	vigen	ites.		
	IΔ(					0	\/	X		
					/	~	$\prod$			
		Directores de	tesis				- VIX	X		
O FERM	ANDO			M	m	A.	Aller		s.	
					m	$\langle \rangle$	for I			
						M		1		
Dr. Fernando Tre	ejo Zárraga		Dr. G	ustav	o Jes	us N	Jarroo	quín		
0	00				Sanc	hez				
An St	P AI				(Ja	IAY				
	en l				*					
Dr. Eduardo San Ma	artin Martine	ez	Dr. Mig	uel Ai	ngel	Agui	lar Mé	énde	Z	
D	A									
Acina	7)									
Dr. Toodata Billion	Montolyo		. 6							
DI. TEOUOIO KIVEI	a montarvo		1		2					
					FC					
Pi	COLUCINIE		J DE PROFI	_00R						
	$\subset$	12/1	ENTRO DE INVI	SHCAC	IONEN	I <del>CIE</del> N(	A.C.			
			APLICADAYTE	DEL IPN	JA AVA	INZAD,	13			

Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora



## INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL secretaría de investigación y posgrado

### CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de <u>México, D.F.</u> el día <u>24</u> del mes junio del año <u>2011</u>, el (la) que suscribe <u>David</u> <u>Martínez Romero</u> alumno (a) del Programa de <u>Maestría en Tecnología Avanzada</u> con número de registro <u>B092026</u>, adscrito a <u>CICATA-LEGARIA</u>, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de <u>Dr. Fernando Trejo Zárraga y Dr. Gustavo</u> <u>Jesús Marroquín Sánchez</u> y cede los derechos del trabajo intitulado <u>Obtención de combustibles</u> renovables mediante hidrotratamiento catalítico de aceites vegetales y gasóleo, 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 <u>zoguet\_325@hotmail.com</u>. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

David Martínez Romero

Nombre y firma

### AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, (**CONACYT**). Por el 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 ésta manera seguir creciendo profesionalmente y como persona, en el área de la investigación.

Asimismo, al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI), por el apoyo adicional recibido.

"La técnica al Servicio de la Patria"

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), por su amistad e incondicional apoyo, guía y dedicación recibidos durante la realización de este trabajo.

El Dr. Gustavo Jesús Marroquín Sánchez (IMP), por su adicional apoyo y tiempo para el cumplimiento de este trabajo.



### DEDICATORIAS

A todas aquellas personas 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.

### A mis padres

Con profunda admiración y respeto, por su inagotable e incondicional apoyo y afecto que me han brindado a lo largo de toda mi vida, el cual me ha permitido crecer y desarrollarme como persona, y de esta manera ser digno de ustedes.

### A mis hermanos

Por ser los mejores amigos, que también incondicionalmente, siempre han estado conmigo en todo momento.

### A mis tíos y primos

Que en algún momento me soportaron y compartieron su vida conmigo, convirtiéndose en unos segundos padres y hermanos, contribuyendo de esta manera a la formación de mi carácter y personalidad.

### A Martha

Que en estos últimos años, ha sido la fuerza y fuente inspiradora que me ha instado a esforzarme y seguir adelante cada día.

### A mis amigos

Rodrigo, Pablo y Adán que en todo momento con su invaluable y sincera amistad, me han apoyado y estado conmigo sin importar las circunstancias.

A todos ellos, agradezco su incondicional amor y amistad que en cada momento me han brindado, y he tenido el privilegio de conocer, y por el cual he llegado hasta aquí.

### CONTENIDO GENERAL.

Resumen	Página vi
Abstract	vii
Introducción	1
Objetivos	3
Capítulo 1. Antecedentes.	4
<ol> <li>1.1. Aceites vegetales que pueden usarse como materia prima.</li> <li>1.2. Conversión de aceites vegetales en combustibles renovables.</li> <li>1.3. Hidroprocesamiento catalítico.</li> <li>1.4. Principales reacciones en el hidrotratamiento catalítico.</li> <li>1.5. Química de la hidroconversión de aceites vegetales.</li> <li>1.6. Procesamiento simultáneo de aceites vegetales con hidrocarburos.</li> <li>1.7. Procesamiento de aceites vegetales únicamente.</li> <li>1.8. Procesos patentados para la producción de diesel renovable.</li> <li>1.9. Conclusiones de la revisión bibliográfica.</li> </ol>	4 9 12 15 17 21 30 32
Capítulo 2. Experimentación.	34
<ul> <li>2.1. Materias primas usadas.</li> <li>2.2.1. Corrientes de petróleo.</li> <li>2.2.2. Aceite de piñón.</li> <li>2.2.3. Catalizador.</li> <li>2.2. Activación del catalizador de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</li> <li>2.2.1. Cargado del catalizador.</li> <li>2.2.2. Activación del catalizador.</li> <li>2.3. Hidrotratamiento catalítico del gasóleo atmosférico y aceite de piñón.</li> <li>2.4. Hidrotratamiento catalítico de diesel y aceite de piñón.</li> <li>2.5. Caracterización de las cargas y productos.</li> <li>2.5.1. Análisis de la densidad y viscosidad.</li> <li>2.5.2. Análisis del contenido de azufre.</li> <li>2.6. Análisis de la cinética de hidrodesulfuración de distintas cargas.</li> </ul>	34 34 35 36 36 36 37 38 39 39 39 39 40
<ul> <li>Capítulo 3. Discusión de resultados.</li> <li>3.1. Caracterización de las cargas usadas.</li> <li>3.2. Caracterización del diesel renovable a partir de diesel/aceite.</li> <li>3.3. Caracterización del diesel renovable a partir de GLP/aceite.</li> <li>3.4. Determinación de los parámetros cinéticos en la obtención de diesel renovable.</li> </ul>	42 42 43 45 47

3.4.1. Cinética para la obtención de diesel renovable a partir de diesel/aceite.	47
3.4.2. Cinética para la obtención de diesel renovable a partir de GLP/aceite.	48
Conclusiones.	51
Recomendaciones.	52
Referencias bibliográficas.	53

### ÍNDICE DE FIGURAS.

	Página
Figura 1.1. Representación de los distintos procesos de obtención de diesel.	9
Figura 1.2. Diagrama esquemático de la hidrodesoxigenación de aceites e	9
hidroisomerización del diesel renovable.	
Figura 1.3. Esquema de una refinería y la ubicación del hidrotratamiento y la	11
hidrodesintegración.	
Figura 1.4. Ejemplo de una reacción de eliminación de azufre.	12
Figura 1.5. Reacción de HDO de furano.	13
Figura 1.6. Ejemplo de HDN de la molécula de quinolina.	13
Figura 1.7. Mecanismo para la reacción de hidrodesmetalización de una porfirina.	14
Figura 1.8. Hidrogenación de naftaleno.	14
Figura 1.9. Representación esquemática de la saturación de dobles enlaces y ruptura	15
del enlace C-O.	
Figura 1.10. Rutas diferentes para la eliminación de oxígeno en los triglicéridos de	16
aceites mediante hidrotratamiento catalítico.	
Figura 1.11. Esquema de reacción de la conversión de triglicéridos en hidrocarburos.	17
Figura 1.12. Conversión en la reacción de hidrodesoxigenación y actividad catalítica.	18
Figura 1.13. Distribución de productos durante el procesamiento de aceite de girasol y	19
gasóleo pesado atmosférico.	
Figura 1.14. Rendimiento de productos con distintas mezclas de gasóleo (G) y aceite	20
de girasol (A).	
Figura 1.15. Efecto de la presión de reacción en la conversión total de la reacción.	22
Figura 1.16. Influencia de presión de hidrógeno en la conversión total de triglicéridos	23
a diesel renovable.	
Figura 1.17. Influencia de la presión de hidrógeno en la obtención de productos a	23
350°C sobre un catalizador NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	
Figura 1.18. Influencia de la temperatura en la concentración de diesel renovable a	24
una presión de 9 MPa usando un catalizador NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	
Figura 1.19. Influencia de la temperatura de reacción en la obtención de productos a 9	24
MPa sobre un catalizador NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	
Figura 1.20. Rendimiento de gasolina usando aceite fresco y gastado.	25
Figura 1.21. Rendimiento de diesel renovable usando aceite fresco y gastado.	26
Figura 1.22. Efecto del espacio-velocidad en la producción de gasolina y diesel	27
renovable.	
Figura 1.23. Efecto de la temperatura de reacción en la producción de gasolina y	27
diesel renovables manteniendo el espacio-velocidad constante en 1.5 h <sup>-1</sup> .	
Figura 1.24. Concentración final de oxígeno en el diesel obtenido a partir de aceite de	28
colza.	
Figure 2.1. Depater per later usado pero al hidrotratorniante estalítica	20
Figura 2.1. Reactor por lotes usado para el nidrotratamiento catalítico.	38
Figura 2.2. Densimetro/Viscosimetro usado.	39
Figura 2.3. Analizador de azurre.	40

Figura 3.1. Contenido de azufre en % peso en el producto al hidrotratar diesel puro y 43 diesel/aceite.

Figura 3.2. Concentración de azufre en el diesel renovable en función del tiempo a 45 distintas temperaturas de reacción a partir de diesel/aceite.

Figura 3.3. Contenido de azufre en % peso en el producto al hidrotratar GLP puro y 45 GLP/aceite.

Figura 3.4. Concentración de azufre en el diesel renovable en función del tiempo a 46 distintas temperaturas de reacción a partir de GLP/aceite.

Figura 3.5. Gráfica de Arrhenius para la determinación de la energía de activación en48la obtención de diesel renovable a partir de diesel/aceite.

Figura 3.6. Gráfica de Arrhenius para la determinación de la energía de activación en 49 la obtención de diesel renovable a partir de GLP/aceite.

### ÍNDICE DE TABLAS.

Table 1.1. Contonido do écidos anoses en distintos essites vezetales	Página
Tabla 1.1. Contenido de acidos grasos en distintos aceites vegetales.	5 C
Table 1.2. Propiedades físicas y químicas del aceite de pinon.	0
procesos.	8
Tabla 1.4. Propiedades del diesel renovable comparadas con el diesel hidrodesulfurado.	18
Tabla 1.5. Propiedades del aceite de girasol fresco y gastado.	25
Tabla 1.6. Eliminación de heteroátomos durante el hidrotratamiento catalítico de aceite fresco y gastado.	26
Tabla 1.7. Reacciones propuestas para la conversión de aceite de palma.	29
Tabla 1.8. Distribución de productos líquidos con base en sus intervalos de ebullición	29
en función del tiempo de corrida.	
Tabla 1.9. Temperaturas y presiones para el hidrotratamiento de aceites y sebo.	30
Tabla 1.10. Propiedades del diesel renovable obtenido a partir de distintos tipos de aceite.	31
Tabla 1.11. Propiedades del diesel obtenido.	32
Tabla 2.1. Propiedades del diesel desulfurado y gasóleo atmosférico.	34
Tabla 2.2. Composición de ácidos grasos en el aceite de piñón proveniente de	35
Yautepec, Morelos.	<b>.</b> -
Tabla 2.3. Propiedades físicas y químicas del aceite de pinon.	35
Tabla 2.4. Propiedades tipicas del catalizador comercial usado.	35
Tabla 2.5. Condiciones de secado del catalizador.	36
Tabla 2.6. Condiciones de reacción del catalizador.	37
Tabla 2.7. Condiciones de activación del catalizador.	37
Tabla 3.1. Propiedades físicas y químicas de las cargas usadas.	42
Tabla 3.2. Densidad y viscosidad a 20°C del diesel renovable obtenido a partir de diesel/aceite.	44
Tabla 3.3. Concentración de azufre en el diesel renovable obtenido a distintas condiciones de reacción a partir de diesel/aceite.	44
Tabla 3.4. Densidad y viscosidad a 20°C del diesel renovable obtenido a partir de	46
GLP/aceite.	40
condiciones de reacción a partir de GLP/aceite.	46
Tabla 3.6. Constantes cinéticas obtenidas a distintas temperaturas en el	47
hidrotratamiento de diesel/aceite.	
Tabla 3.7. Constantes cinéticas obtenidas a distintas temperaturas en el hidrotratamiento de GLP/aceite.	49

#### **RESUMEN.**

En este trabajo se realizó el hidrotratamiento catalítico de mezclas de aceite de piñón, que es un aceite vegetal no comestible, con diesel desulfurado y gasóleo ligero primario. La mezcla se realizó en una proporción volumétrica de 4:1 (hidrocarburo/aceite). Se caracterizó la carga previamente para determinar su contenido de azufre, densidad y viscosidad.

Se utilizó un catalizador comercial de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en forma trilobular presulfhidrado. La activación completa del catalizador se realizó *ex situ* en un reactor continuo usando una corriente de nafta contaminada con azufre en una concentración de 1% peso de azufre.

Las reacciones de hidrotratamiento de aceite e hidrocarburo se realizaron en un reactor por lotes de 100 mL y la proporción del catalizador respecto a la carga líquida fue de 3% peso. El tiempo de reacción fue de 1.5, 3.0 y 4.5 h cada uno a 330, 340 y 350°C. El control de temperatura en el reactor fue de  $\pm 1^{\circ}$ C y la agitación se mantuvo constante en 750 rpm.

Transcurrido el tiempo de reacción, se recuperó el diesel renovable y se caracterizó para conocer la densidad, viscosidad y contenido de azufre. En todos los casos, el producto hidrotratado tuvo mejores propiedades que el producto obtenido al hidrotratar únicamente el diesel o gasóleo atmosférico por lo que se consideró que la adición de aceite al hidrocarburo tiene un efecto sinérgico.

Se obtuvo la cinética de la hidrodesulfuración de las cargas de diesel/aceite y gasóleo/aceite y se encontró que el orden de reacción fue de uno. La energía de activación fue ligeramente mayor para la carga diesel/aceite que para el gasóleo/aceite y los coeficientes de correlación obtenidos fueron aceptables.

### ABSTRACT.

Catalytic hydrotreating of mixtures of vegetable oil (*Jatropha curcas L*.) with desulfurized diesel and straight run gas oil (SRGO) was carried out in this work. The feedstock was prepared in a volumetric ratio of 4:1 (hydrocarbon-to-vegetable oil) and it was characterized to determine its sulfur content, density and viscosity.

A commercial trilobe  $CoMo/Al_2O_3$  catalyst previously presulfided was used. The complete activation of the catalyst was carried out *ex situ* in a tubular reactor operating in continuous mode with a flow of sulfur-contaminated naphtha having 1 wt.% of sulfur.

Hydrotreating reactions of the mixtures of vegetable oil and hydrocarbons were conducted into a batch reactor with a volume of 100 mL. The catalyst was added to the reactor in a concentration of 3 wt.% with respect to the liquid feedstock.

When reaction finished, renewable diesel was recovered from the reactor and it was characterized for density, viscosity and sulfur content. In all cases, the hydrotreated product had better properties than the pure diesel and gas oil hydrotreated alone. It was considered that the addition of vegetable oil to the hydrocarbon had a synergistic effect.

Kinetics of hydrodesulfurization of the diesel/vegetable oil and SRGO/vegetable oil feedstocks were obtained and it was found that the reaction order approach to n=1. The activation energy was slightly higher to the diesel/vegetable oil feedstock than SRGO/vegetable oil and the obtained correlation coefficients were acceptable.

### Introducción.

El incremento en el consumo de energía en las últimas décadas y el crecimiento en las regulaciones medioambientales, han hecho que los combustibles renovables sean una alternativa atractiva para sustituir al menos parcialmente las fuentes de energía convencionales derivadas del petróleo y carbón. Actualmente, existe un aumento en la demanda de los combustibles de transporte por lo que muchas investigaciones se están concentrando en desarrollar alternativas renovables de combustibles líquidos, los cuales pueden usarse como sustitutos de derivados del petróleo teniendo menos emisiones contaminantes (Charusiri y col., 2006). Dentro de dichas alternativas renovables de energía se encuentra la biomasa, que se ha vuelto popular debido a que permite la obtención de combustibles líquidos con propiedades semejantes a las de los combustibles derivados del petróleo, pero con menor contenido de contaminantes, siendo los aceites vegetales y las grasas animales la materia prima usada para la obtención de biodiesel principalmente. La ruta tradicional de obtención de biodiesel es mediante la transesterificación de los triglicéridos contenidos en los aceites y grasas. El biodiesel se ha convertido en un buen sustituto del diesel obtenido del petróleo. En Estados Unidos, se tiene el objetivo de sustituir en 5.75% el consumo total de diesel en 2010 por biodiesel obtenido del aceite de soya, principalmente (Sebos y col., 2009).

El biodiesel presenta buena calidad, sin embargo, su uso tiene algunas desventajas, sobre todo en climas fríos, ya que no es posible usarlo completamente en motores porque posee un punto de congelamiento relativamente alto. Por otra parte y dependiendo de la fuente de donde provenga el aceite vegetal, el contenido de nitrógeno puede ser muy alto comparado con aquel del diesel de petróleo. Para mejorar la calidad de los combustibles obtenidos se pueden usar tres procesos distintos empleando la infraestructura de las refinerías de petróleo existentes y convertir cargas derivadas de la biomasa en productos químicos y combustibles: (1) desintegración catalítica fluida, (2) hidrotratamiento catalítico y (3) utilización de biomasa derivada de la producción de gas de síntesis (syngas) e hidrógeno (**Templis y col., 2011**).

Tomando en cuenta estos procesos, se ha propuesto utilizar el hidrotratamiento catalítico como una alternativa de proceso para obtener un sustituto del diesel de petróleo de gran calidad. Al diesel que se obtiene mediante hidrotratamiento catalítico se le conoce como diesel renovable para diferenciarlo del biodiesel que se obtiene mediante transesterificación alcalina principalmente (**Stumborg y col., 1996**). En el proceso de hidrotratamiento catalítico de aceites vegetales se lleva a cabo la reacción de hidrodesoxigenación de triglicéridos, lo que da como resultado un producto más estable compatible con el diesel derivado del petróleo, con un mayor número de cetano y un bajo contenido de nitrógeno y azufre.

Una de las mayores razones para la aplicación del proceso de hidrotratamiento es la conversión de los aceites vegetales bajo condiciones de hidroprocesamiento convencional. Actualmente, muchas compañías investigan y planean tecnologías aplicadas al hidrotratamiento para la producción de diesel renovable tomando ventaja de la infraestructura ya existente (refinerías de petróleo) debido a que el hidrotratamiento del petróleo y de aceites vegetales es similar al usar incluso los mismos catalizadores. En algunos casos se ha planteado el hidrotratamiento simultáneo de una corriente de gasóleo atmosférico o de vacío con aceites vegetales sobre catalizadores de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en reactores de hidrodesulfuración de gasóleos. El procesamiento simultáneo de ambas corrientes ofrecerá una mayor flexibilidad en el plan de producción y una muy buena alternativa para producir una mezcla de diesel de petróleo con diesel renovable (**Kalnes y col., 2007**).

Con base en la experiencia adquirida por diferentes grupos de investigación, se ha propuesto en la actualidad un sistema similar al de las refinerías de petróleo llamado "biorefinería" para producir combustibles y productos químicos útiles a partir de la biomasa. En contraste con las refinerías de petróleo, una biorefinería usa recursos renovables y produce combustibles con menores efectos ambientales negativos. Durante el proceso ocurre una reacción conocida como hidrodesoxigenación (HDO) para eliminar el oxígeno por hidrogenación de los aceites crudos. Posteriormente, el aceite podrá ser transformado en hidrocarburos líquidos con propiedades similares a las de los derivados de petróleo (**Fernando y col., 2006**).

En este trabajo se propone procesar simultáneamente aceite de piñón con diesel o gasóleo ligero primario con un catalizador  $CoMo/Al_2O_3$  en un reactor por lotes en condiciones cercanas a las del hidrotratamiento catalítico de gasóleos a nivel industrial. El diesel renovable obtenido en ambos casos tuvo mejores propiedades físicas y químicas que el diesel y gasóleo procesado en forma pura por lo que la adición de aceite vegetal a la corriente de hidrocarburo tiene un efecto positivo durante la reacción.

### Objetivos.

### General.

Obtener diesel renovable a partir de cargas de diesel/aceite y GLP/aceite en un reactor por lotes y que posea mejores propiedades físicas y químicas que el diesel convencional.

### Específicos.

Caracterizar el aceite vegetal y las corrientes de diesel y gasóleo atmosférico usados en este estudio.

Realizar mezclas de aceite con diesel y gasóleo para hidrotarlas en un reactor por lotes en distintas condiciones de reacción.

Caracterizar el diesel renovable obtenido a partir del hidrotratamiento de diferentes cargas que contengan aceite.

Determinar los parámetros cinéticos en la obtención de diesel renovable a partir de aceite mezclado con una corriente de hidrocarburo

# CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

- 1.1. Aceites vegetales que pueden usarse como materia prima.
- 1.2. Conversión de aceites vegetales en combustibles renovables.
- 1.3. Hidroprocesamiento catalítico.
- 1.4. Principales reacciones en el hidrotratamiento catalítico.
- 1.5. Química de la hidroconversión de aceites vegetales.
- 1.6. Procesamiento simultáneo de aceites vegetales con hidrocarburos.
- 1.7. Procesamiento de aceites vegetales únicamente.
- 1.8. Procesos patentados para la producción de diesel renovable.

### 1.1. Aceites vegetales que pueden usarse como materia prima.

Los motores que operan con diesel tienen gran aplicación dentro de los medios de transporte actuales debido a su durabilidad y desempeño. Los motores de diesel requieren que el combustible tenga buenas propiedades de ignición no siendo tan importante la volatilidad del mismo puesto que en estos motores no se requiere vaporizarlo ni mezclarlo con aire como en los motores que funcionan con gasolina. Por tal motivo, el diesel se obtiene generalmente de fracciones derivadas del petróleo que poseen un alto punto de ebullición (**Heywood, 1988**). Conforme el precio del petróleo aumenta al mismo tiempo que su calidad disminuye, surge la necesidad de buscar nuevas alternativas a los combustibles tradicionales. Los aceites vegetales son considerados una fuente de energía útil para la obtención de combustibles líquidos de calidad similar al diesel de petróleo con la ventaja de que no aportan más CO<sub>2</sub> a la atmósfera durante su combustión debido a que el CO<sub>2</sub> que emiten proviene de las plantas que lo adsorbieron de la atmósfera a su vez (**Knothe, 2010**).

Los aceites vegetales son cargas renovables que podrían ser usadas para producir energía. Aproximadamente 100 millones de toneladas de aceites y grasas se produjeron alrededor del mundo en el año 2003 involucrando sebos de animales y aceites vegetales. Típicamente, un cultivo oleaginoso puede producir 100,000 kg de aceite/km<sup>2</sup> 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. Los aceites y sebos de animales constan de ácidos grasos saturados e insaturados con números de átomos de carbono desde C<sub>4</sub> hasta C<sub>24</sub>, y más comúnmente entre C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub>. El alto número de átomos de carbono los hacen candidatos potenciales como combustibles del tipo diesel (**Snare y col., 2008**).

La investigación del uso directo de aceites vegetales como sustituto del diesel se convirtió en una tarea importante en los años 80's debido a los incrementos que tuvo el petróleo. **Barsic** 

**y Humke (1981)** usaron en sus estudios el aceite de girasol desgomado directamente en un motor y encontraron que al usar el aceite solo o mezclado con diesel de petróleo se obtenía una potencia equivalente a pesar del menor poder calorífico del aceite. Sin embargo, la alta viscosidad del aceite dificultó la inyección del mismo hacia el motor.

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 son los que finalmente sirven como combustible. En la **Tabla 1.1** se observa un resumen de los principales ácidos grasos que dan origen a distintos tipos de aceites vegetales de acuerdo con una recopilación hecha en distintas referencias bibliográficas (**Kubicka y col., 2009; Liu y col., 2009; Sotelo-Boyás y col., 2011**).

Acido graso (X:Y)	Porciento peso, %		
	Colza	Piñón	Canola
Acido mirístico (14:0)	0.11	0.13	-
Acido palmítico (16:0)	4.80	12.76	3.65
Acido palmitoléico (16:1)	0.31	0.60	0.18
Acido esteárico (18:0)	1.89	7.46	1.65
Acido oléico (18:1)	61.90	43.89	63.72
Acido linoléico (18:2)	19.80	34.78	15.42
Acido linolénico (18:3)	9.21	0.29	14.28
Acido araquídico (20:0)	0.62	-	-
Acido gadoléico (20:1)	1.41	0.08	1.10

Tabla 1.1. Contenido de ácidos grasos en distintos aceites vegetales.

X:Y = Número de carbonos : Número de dobles enlaces

Como puede observarse en la tabla anterior, existen diferentes aceites vegetales que sirven como fuente de triglicéridos. En Europa, el aceite de colza es el más comúnmente usado, en Asia, particularmente en países como 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. En el caso del piñón, que es una planta nativa de México y América Central, es considerado como un aceite no comestible por lo que puede usarse para la obtención de combustibles. Tiene como principal cualidad su resistencia a suelos áridos y semiáridos. **Martínez-Herrera y col. (2006)** caracterizaron el aceite de piñón obtenido en México y determinaron su composición química. La **Tabla 1.2** muestra algunas propiedades físicas y químicas de este aceite.

Como se puede observar, el aceite tiene un contenido de oxígeno relativamente alto y el porcentaje de ácidos grasos libres es menor al 5 %. Se aprecia también que no existe azufre en la composición química por lo que al usarse como combustible no emitirá gases de azufre.

Propiedad	Valor
Composición elemental, % peso	
С	77.06
Н	11.57
Ν	0.05
S	0.00
0	11.32
Densidad a 20°C	0.92
Viscosidad a 25°C, mPa s	45.7
Viscosidad a 40°C, mPa s	25.7
Número de acidez	6.4
Ácidos grasos libres, % peso	3.2

Tabla 1.2. Propiedades físicas y químicas del aceite de piñón.

### 1.2. Conversión de aceites vegetales en combustibles renovables.

Una manera de reducir la viscosidad del aceite y convertirlo en un combustible apto para usarse en motores es convirtiendo los triglicéridos en ésteres metílicos de ácidos grasos, que comúnmente se conocen como biodiesel mediante la reacción de transesterificación. **Hawkins y Fuls (1982)** y **Pischinger y Falcon (1982)** comprobaron que los ésteres metílicos de ácidos grasos del aceite de girasol constituían un buen sustituto del diesel de petróleo sin causar problemas de taponamiento en los inyectores. Las pruebas efectuadas a los gases emitidos durante la combustión de los ésteres metílicos, así como las propiedades del biodiesel puro y en mezclas redujeron las emisiones contaminantes de CO, de hidrocarburos no quemados y emisión de partículas lo que ha permitido que su uso se extienda a autobuses urbanos.

El biodiesel es un combustible usado en el transporte que se ha vuelto muy importante. Sin embargo, la producción masiva de biodiesel implica el uso de grandes volúmenes de agua y de la formación de glicerol como subproducto que requiere tratarse para purificarse. Adicionalmente, la estabilidad hacia la oxidación es baja y los motores podrían requerir alguna modificación para que funcionen óptimamente. Asimismo, a pesar de la disminución de las emisiones de partículas y contaminantes del biodiesel como combustible, tiene el inconveniente de poseer un alto contenido de oxígeno, que reduce su poder calorífico, además de tener un bajo desempeño en climas fríos. Esto ha dado lugar a que las investigaciones prosigan en torno a la obtención de un combustible altamente compatible con el diesel convencional que tenga buen desempeño en climas fríos y que no afecte los motores convencionales.

Otra clase de combustible líquido obtenido a partir del procesamiento de aceites vegetales es el diesel renovable. A diferencia del biodiesel, el diesel renovable es un combustible que requiere de la presencia de un catalizador e hidrógeno para eliminar el oxígeno de las estructuras obteniendo hidrocarburos parafínicos lineales o ramificados (**Furimsky, 2000**). El

aceite puede ser procesado individualmente o coprocesado (recurriendo al hidroprocesamiento) con una corriente de petróleo, generalmente gasóleo atmosférico o de vacío. El hidroprocesamiento es ampliamente conocido en la industria petrolera e incluye procesos como el hidrotratamiento y la hidrodesintegración catalítica. La etapa inicial de la hidroconversión de aceites, particularmente en la hidrodesintegración de los triglicéridos, es la saturación de los ácidos grasos y la ruptura del grupo éster conduciendo a la formación de ácidos grasos libres (**Sivasamy y col., 2009**).

Debido a que una gran parte del oxígeno que originalmente está presente en el aceite se remueve durante su procesamiento, el poder calorífico del diesel renovable resulta ser similar al del diesel de petróleo. Los aceites vegetales contienen entre el 10 y 12% de oxígeno, por lo que resulta importante la mayor remoción posible de este elemento. Tanto los triglicéridos como los ácidos grasos contienen cadenas lineales alifáticas hidrocarbonadas que están parcialmente insaturadas y tienen un intervalo de número de carbonos y peso molecular similar a las moléculas halladas en los combustibles del diesel. El catalizador que se usa generalmente es bifuncional, ya que posee una función hidrogenante y otra de desintegración. La función ácida (de desintegración) contribuye a la ruptura del enlace C-O y a la isomerización de las olefinas formadas, las cuales posteriormente se transforman en isoparafinas. Una temperatura suficientemente alta permite mejorar la actividad hacia la reacción de desintegración. Sin embargo, a temperaturas mayores de 380°C la ruptura de hidrocarburos tiende a ser la reacción predominante, por lo que el contenido de diesel renovable disminuye aumentando la concentración de gasolinas y gases, que pueden ser también productos valiosos.

Se han escrito un gran número de artículos (**Da Rocha Filho y col., 1993; Huber y col., 2007; Gusmao y col., 1989**) y patentes (**Craig y Soveran, 1991; Herskowitz y col., 2006; Gomes, 2006; Duarte y col., 2007**) relacionados con la hidroconversión de aceites vegetales. En la mayoría de los casos se ha reportado que el catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el más usado ya que es el más empleado en las refinerías de petróleo para el procesamiento de destilados intermedios. La alta actividad y moderada acidez hacen que este catalizador sea apropiado para la hidroconversión de aceites vegetales. Otros tipos de catalizadores de naturaleza más ácida como Pt/H-ZSM5, Pt/USY-zeolita, Pt/SAPO11 y Pt/H-ZSM22 se han usado para el mismo propósito. Los aceites que se han usado son de girasol y colza, principalmente.

**Kalnes y col. (2009)** compararon las propiedades del diesel de petróleo, del biodiesel, del diesel renovable y del diesel sintetizado a través del proceso de Fischer-Tropsch y reportaron que el diesel renovable al igual que sintético tuvo un contenido de oxígeno de 0%. La gravedad específica de ambos fue similar mientras que el mayor valor lo presentó el biodiesel. Tanto el biodiesel, como el diesel renovable y el sintético no reportaron la presencia de azufre. En la **Tabla 1.3** se puede apreciar el poder calorífico del biodiesel, que resultó ser el menor de todos los combustibles comparados. El punto de niebla disminuye a

valores muy bajos en el diesel renovable, por lo que no presenta problemas de desempeño en climas fríos. Por otro lado, la estabilidad durante el almacenamiento fue muy baja para el biodiesel, debido a que ocurren reacciones de oxidación. El índice de cetano es mejor en todos los combustibles alternativos comparados con el diesel de petróleo.

•			•	
Propiedad	Diesel	Biodiesel	Diesel	Diesel sintético
	(Ultra bajo azufre)		renovable	(Fischer-Tropsch)
Oxígeno, %	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	40	50-65	70-90	>75
Estabilidad	Buena	Marginal	Buena	Buena

Tabla 1.3. Comparación de propiedades de diesel obtenido a partir de distintos procesos.

En contraste con el biodiesel cuyas propiedades de combustible dependen del origen de la alimentación, las del diesel renovable son independientes del origen de la carga y sus propiedades de flujo en frío pueden ser controladas ajustando la severidad de la reacción (**Naik y col., 2010**). Las emisiones de gases de efecto invernadero del diesel renovable fueron 80% más bajas que en el diesel de petróleo y cerca del 40% menos que en el biodiesel. En la **Figura 1.1** se muestran las etapas completas del ciclo de vida para la obtención de diesel a partir de distintos procesos y a partir de distintas fuentes.

La eliminación de oxígeno se conoce como hidrodesoxigenación. Una vez que el aceite se ha hidrodesoxigenado, se puede hidroisomerizar para aumentar la cantidad de cadenas alquílicas ramificadas y con ello mejorar aún más las propiedades del diesel y volverlo más apto para su uso en climas fríos. Una descripción breve del proceso de acuerdo con **Kalnes y col. (2007)** y **Kalnes y col. (2009)** es la siguiente:

La carga presurizada se mezcla con hidrógeno y se envía a un reactor para efectuar la hidrodesoxigenación catalítica en un reactor adiabático (R1) donde el aceite se satura y pierde el oxígeno de su estructura. La conversión del aceite puede alcanzar valores cercanos al 100% obteniendo como subproductos de reacción propano, agua y dióxido de carbono. El efluente del reactor R1 se envía a un separador de alta presión para aislar los subproductos gaseosos del producto líquido que se mezcla con hidrógeno y se envía a un segundo reactor (R2), que en presencia de un catalizador de isomerización produce diesel con cadenas ramificadas. Dado que la reacción de hidroisomerización que ocurre en este reactor es selectiva, el consumo de hidrógeno es bajo. El producto isomerizado se separa nuevamente de los subproductos gaseosos de donde se retira el hidrógeno que se recircula nuevamente. La producción de diesel renovable opera en condiciones de reacción moderadas y puede incluirse dentro de los esquemas tradicionales de las refinerías de petróleo existentes.



Figura 1.1. Representación de los distintos procesos de obtención de diesel.

En la **Figura 1.2** se muestra un diagrama representativo del proceso de hidrodesoxigenación de aceites vegetales acoplado con hidroisomerización del diesel renovable obtenido.





### 1.3. Hidroprocesamiento catalítico.

El hidroprocesamiento catalítico se puede definir como un conjunto de reacciones en las cuales el hidrógeno se pone en contacto con hidrocarburos de alto peso molecular, que en presencia de un catalizador y condiciones de operación apropiadas, generan compuestos de

bajo peso molecular y mayor valor económico. Este conjunto de reacciones para su mejor entendimiento se clasifican en dos tipos: el hidrotratamiento y la hidrodesintegración.

La hidrodesintegración catalítica es un proceso en el cual los hidrocarburos de alto punto de ebullición se convierten en compuestos de menor temperatura de destilación por hidrogenación simultánea o secuencial y el rompimiento de enlaces C-C. La demanda creciente de destilados intermedios y la necesidad de producir combustibles menos dañinos al ambiente incrementa el interés por la hidrodesintegración en términos de flexibilidad en el proceso además de una configuración y composición adecuada de productos. Este proceso generalmente consiste en dos etapas divididas en dos tipos de reactores. El primer reactor (referido a la primera etapa de hidrodesintegración) contiene un catalizador de hidrotratamiento para la remoción de hetero-átomos, esta primera etapa es un proceso similar al hidrotratamiento de residuo atmosférico del petróleo. El proceso se diseña para disminuir el contenido de azufre, nitrógeno, oxígeno, metales y aromáticos en la carga, es importante mencionar que en esta primera etapa se pone mayor atención en la hidrodesnitrogenación (HDN) de compuestos que contienen nitrógeno. El segundo reactor (referente a la segunda etapa de hidrodesintegración) contiene un catalizador específico para las necesidades que en ese momento se requieran. En esta segunda etapa la corriente que contiene los productos hidrotratados se hidrodesintegran bajo presión de hidrógeno para producir los ya mencionados productos ligeros y de mayor valor económico. En contraste con el hidrotratamiento, el soporte juega un papel importante en la hidrodesintegración catalítica (Burch y Collins, 1986; Coonradt y Garwood, 1964).

La hidrodesintegración catalítica tiene la función de desintegrar y de hidrogenacióndeshidrogenación. La primera se lleva a cabo en soportes ácidos mientras que la segunda función ocurre en los metales catalíticos. Los soportes ácidos consisten en óxidos amorfos (silicio-aluminio), zeolitas cristalinas (zeolita Y modificada) o mezcla de zeolitas cristalinas. Los metales que generan la hidrogenación-deshidrogenación pueden ser metales nobles (Pd y Pt), o metales no nobles sulfhidrados del grupo VIA (Mo, W) y grupo VIIIA (Co, Ni). Los metales mencionados favorecen la hidrogenación de las cargas, haciéndolos más reactivos para la desintegración y eliminación de los heteroátomos, además de reducir la producción de coque (**Scherzer y Gruia, 1996**).

En la **Figura 1.3** se observa un esquema simplificado de una refinería para la conversión de petróleo ilustrando las aplicaciones del hidrotratamiento y la hidrodesintegración (**Grange y Vanhaeren, 1997**).



Figura 1.3. Esquema de una refinería y la ubicación del hidrotratamiento y la hidrodesintegración.

El hidrotratamiento catalítico es de gran interés para los procesos de refinación, ya que este proceso es selectivo para cada fracción del petróleo como gasolina, destilados intermedios, gasóleo y residuo, por lo tanto este proceso mejora las propiedades físicas y química de los combustibles como color, olor, estabilidad, viscosidad, composición química, etc.

El hidrotratamiento es una opción efectiva para cumplir con las legislaciones ambientales estrictas en la disminución de contaminantes a la atmosfera, así como gases y partículas sólidas. Entre los principales compuestos que se desean eliminar de las cargas son los sulfuros, nitrógeno, oxígeno, metales y compuestos aromáticos, estos son los llamados heteroátomos puesto que envenenan los catalizadores provocando su desactivación y generan contaminación ambiental. Los procesos para eliminar estos compuestos son la hidrodesulfurización (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesmetalización (HDM) así como la hidrogenación de aromáticos (HDA). De acuerdo a la **Figura 1.3** más del 50% de las corrientes de la refinería pasan a través de los procesos de hidrotratamiento catalítico.

El hidrotratamiento catalítico tiene un papel importante en el pre-tratamiento de cargas que se alimentan a otros procesos en una refinería tales como reformación catalítica, desintegración catalítica fluida e hidrodesintegración (**Topsoe y col., 1996**). Por lo tanto, se

puede decir que el objetivo del hidrotratamiento es la eliminación de sustancias no deseadas con la presencia de hidrógeno.

### 1.4. Principales reacciones en el hidrotratamiento 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 se encarga de la eliminación de azufre contenido en el petróleo crudo y sus fracciones. El contenido de este en el petróleo varía gradualmente dependiendo del lugar de donde se extraiga, de un 0.04% de los crudos ligeros hasta un 5% en los pesados. El petróleo crudo puede contener alrededor de 40 tipos diferentes de compuestos organosulfurados. Los principales compuestos de azufre presentes en el crudo son los mercaptanos, sulfuros, disulfuros, sulfuros cíclicos y tiofenos.

En la reacción de hidrodesulfurización el hidrógeno reacciona con las moléculas que contienen azufre, produciendo el hidrocarburo libre de este compuesto y sulfuro de hidrógeno como se observa la **Figura 1.4** donde se ejemplifica una reacción común (**Howard**, **2000**):



Figura 1.4. Ejemplo de una reacción de eliminación de azufre.

b) Hidrodesoxigenación (HDO).

Los ácidos orgánicos son los compuestos más numerosos presentes en el petróleo crudo, abarcando un intervalo amplio de moléculas que pueden ir desde C<sub>1</sub> hasta C<sub>30</sub>. Entre los compuestos oxigenados más representativos están los fenoles y los furanos. Hay que señalar que estos compuestos que contienen oxígeno raramente exceden el 2% volumen. Los ácidos nafténicos son las moléculas que se encuentran en mayor concentración en el petróleo. Sin embargo, en el hidrotratamiento de aceites vegetales, el oxígeno es el componente más abundante y el 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, así como causar impurezas y el deterioro de los productos durante su formación. En la **Figura 1.5** se esquematiza la reacción de eliminación de oxígeno del furano.

$$H \rightarrow H \rightarrow H_{2} \rightarrow C_{4}H_{10} + H_{2}O$$

Figura 1.5. Reacción de HDO de furano.

c) Hidrodesnitrogenación (HDN)

El nitrógeno es uno de los compuestos que provocan contaminación al ambiente, envenenamiento en los catalizadores y es uno de los compuestos más abundantes en el petróleo crudo. Diversos estudios de HDN de compuestos N-heterocíclicos mostraron que la secuencia para conseguir este proceso 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.

La **Figura 1.6** ejemplifica esta secuencia de eliminación del nitrógeno de la quinolina, uno de los compuestos presentes en el petróleo crudo (**Kim y col., 2002**).



Figura 1.6. Ejemplo de HDN de la molécula de quinolina.

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 de la naturaleza de la misma, el V y Ni son los metales predominantes en el petróleo crudo, mientras que el Fe y Ni son los principales metales en los derivados líquidos. El crudo proveniente de las arenas de alquitrán pueden contener Ni, V, Ti y Fe, pequeñas cantidades de otros materiales y arcillas como material mineral (**Furimsky y Massoth, 1999**). 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 paulatina e irreversible en los catalizadores utilizados. En la **Figura 1.7** se observa un ejemplo de hidrodesmetalización de una porfirina, compuesto común en las fracciones bituminosas del petróleo (**Janssens y col., 1996**).



Figura 1.7. Mecanismo para la reacción de hidrodesmetalización de una porfirina.

e) Hidrogenación de aromáticos y olefinas.

El proceso de hidrogenación de aromáticos se usa para remover olefinas y diolefinas indeseadas del las corrientes en un refinería, ya que estas tienden a polimerizarse en los productos. También se eliminan los poli-aromáticos que tienden a formar coque en las cavidades de los catalizadores, así como generar gomas al momento de su almacenamiento. Una de las razones para la eliminación de aromáticos es también por su efecto carcinógeno. La **Figura 1.8** muestra la hidrogenación de naftaleno.



Figura 1.8. Hidrogenación de naftaleno.

### 1.5. Química de la hidroconversión de aceites vegetales.

Tomando como base los resultados del análisis de gases obtenidos en distintos experimentos, se han propuesto distintas rutas de reacción que podrían ocurrir durante la eliminación de oxígeno. Generalmente es aceptado que los triglicéridos se saturan primeramente en los extremos de la cadena y posteriormente ocurre la ruptura del enlace C-O, favoreciendo la formación de diglicéridos, monoglicéridos, ácidos carboxílicos y grasas. De acuerdo con **Huber y col. (2007)**, la representación esquemática de estas etapas se muestra en la **Figura 1.9**:



Figura 1.9. Representación esquemática de la saturación de dobles enlaces y ruptura del enlace C-O.

Los productos de reacción a su vez, pueden reaccionar siguiendo distintas rutas, dentro de las que se encuentran la hidrodesoxigenación, descarboxilación y descarbonilación, siendo las dos primeras las más predominantes. A continuación, se presenta de manera simplificada las dos rutas de reacción mencionadas (**Huber y col., 2007**).

Descarboxilación (HDC):  $C_{17}H_{35}COOH \rightarrow C_{17}H_{36} + CO_2$ 

Hidrodesoxigenación (HDO):  $C_{17}H_{35}COOH + 3H_2 \rightarrow C_{18}H_{38} + 2H_2O$ 

Los productos obtenidos son principalmente n-heptadecano y n-octadecano. Se obtienen  $CO_2$  y  $H_2O$  como subproductos. Debido a la función ácida del catalizador, la isomerización puede llevar a la formación de isoparafinas.

**Donnis y col. (2009)** estudiaron el mecanismo de conversión de triglicéridos en el aceite de colza (asumiendo que tiene cuatro dobles enlaces por mol) y determinaron que una mol del triglicérido reacciona con 16 moles de hidrógeno y forma seis moles de agua, una mol de propano y tres moles de una mezcla de productos desde  $n-C_{18}$  hasta  $n-C_{22}$  como se muestra en la parte superior de la **Figura 1.10**. Por el mecanismo de descarboxilación, el triglicérido es fragmentado en propano, dióxido de carbono o monóxido de carbono y un alcano lineal con un átomo de carbono menos que el del ácido graso de origen como se observa en la parte inferior de la **Figura 1.10**. Para el aceite de colza los productos incluyen un intervalo de  $n-C_{17}$  a  $n-C_{21}$ .



Figura 1.10. Rutas diferentes para la eliminación de oxígeno en los triglicéridos de aceites mediante hidrotratamiento catalítico.

Si todos los triglicéridos son convertidos por la ruta de la descarboxilación, siete moles de hidrógeno serán consumidos en contraste con 16 moles de H<sub>2</sub> consumidos cuando todos los triglicéridos son convertidos por la vía de la hidrodesoxigenación. Sin embargo, si todo el CO<sub>2</sub> producido es transformado en CO, todo el CO formado es subsecuentemente convertido en CH<sub>4</sub>, un total de 19 moles de H<sub>2</sub> será consumido por la ruta de la descarboxilación por lo que no habrá ahorro en cuanto al consumo de moles de hidrógeno.

**Kubicka y col. (2009)** también reportaron que la reacción de eliminación de oxígeno procedía por dos rutas principalmente: la hidrodesoxigenación (HDO) y la descarboxilación (HDC). La HDO produce generalmente dos principales productos: un hidrocarburo y agua. El hidrocarburo tiene el mismo número de átomos de carbono en la molécula como el que corresponde a la cadena de ácido graso a partir del cual fue formado. Los hidrocarburos formados por la reacción de HDO contienen números pares de átomos de carbono. Por otro lado, los productos principales de la HDC son un hidrocarburo y dióxido de carbono. Por lo tanto, los hidrocarbonos resultantes contienen un número de átomos de carbono impar ya que tienen un átomo de carbono menos que la cadena de ácido graso original.

De esta forma, se obtienen principalmente n-octadecano y n-heptadecano como productos de la HDO y HDC, respectivamente. En términos del consumo de hidrógeno, la HDO es más demandante que la HDC. En la **Figura 1.11** se muestra un ejemplo representativo de las diversas rutas de reacción que se pueden presentar durante la eliminación de oxígeno. Las dos principales rutas de reacción son afectadas por las condiciones de reacción (temperatura y presión) y el tipo catalizador empleado (fase activa y soporte). Los catalizadores de hidrodesoxigenación son comúnmente soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El metal activo es el Mo y el promotor es Ni ó Co.



Figura 1.11. Esquema de reacción de la conversión de triglicéridos en hidrocarburos.

### 1.6. Procesamiento simultáneo de aceites vegetales con hidrocarburos.

Los aceites vegetales pueden procesarse en las mismas instalaciones de refinamiento de gasóleos de las refinerías existentes, lo cual constituye una ventaja debido a que no se tienen que hacer grandes gastos en la inversión para construir plantas nuevas. Adicionalmente, los catalizadores que se emplean en la refinación de petróleo también son útiles en la conversión de aceites donde predomina la eliminación de oxígeno mediante descarboxilación e hidrodesoxigenación. **Sebos y col. (2009)** estudiaron el hidrotratamiento simultáneo de aceite de algodón (10% volumen) y diesel desulfurado (90% volumen) en un reactor de lecho fijo con un catalizador de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> operando a una presión total de 3 MPa, WHSV (Weight Hourly Space Velocity) de 5 a 25 h<sup>-1</sup> en un intervalo de temperaturas de 305 a 345°C. Los autores obtuvieron diesel con un índice de cetano mayor que el del diesel de petróleo. Se consideró que toda la reacción se llevó a cabo en fase líquida puesto que el punto de ebullición del aceite es mayor a 400°C y la velocidad de reacción de la hidrodesoxigenación se determinó usando un modelo de ley de potencias con un orden de reacción igual a uno de acuerdo con la **Ecuación 1.1**:

$$-r_{\rm HDO} = kC_{\rm o}(1-x)$$
 (Ecuación 1.1)

donde  $-r_{HDO}$  es la velocidad de reacción en la hidrodesoxigenación, *k* es la constante cinética de velocidad de reacción, *C*<sub>o</sub> es la concentración inicial de la carga referida al contenido de grupos éster y *x* es la conversión de la reacción. Adicionalmente, se realizó un estudio de la desactivación del catalizador considerando que la actividad catalítica se define como se muestra en la **Ecuación 1.2**:

$$\alpha = \frac{k}{k_{ref}}$$

donde k es la constante cinética obtenida y  $k_{ref}$  es la constante cinética de referencia. En la **Figura 1.12** se muestran los resultados de conversión y actividad catalítica obtenidos por los autores.



Figura 1.12. Conversión en la reacción de hidrodesoxigenación y actividad catalítica.

Como puede observarse, el catalizador se mantuvo estable durante las primeras 100 h de corrida y después de 400 h su actividad se mantuvo constante teniendo un 85% del valor inicial. La conversión durante la hidrodesoxigenación se mantuvo constante en 55% después de 400 h de corrida.

Después de la reacción, los autores compararon las propiedades del diesel obtenido al hidrotratar catalíticamente en forma simultánea el aceite de algodón con diesel desulfurado (que corresponde al diesel renovable) con las del diesel hidrodesulfurado únicamente sin adición de aceite vegetal. En la **Tabla 1.4** se muestran los resultados obtenidos. La reacción se realizó a 345°C y WHSV de 6 h<sup>-1</sup>.

Tabla 1.4. Propiedades del diesel renovable	comparadas con el diesel hidrodesulfurado.
---	--

Propiedades	Diesel hidrodesulfurado	Diesel renovable
Densidad a 15°C, g/mL	0.8533	0.8497
Índice de cetano	51.8	53.9
Punto de niebla, °C	0	0

En la tabla anterior se observa que la densidad y el punto de niebla del diesel renovable de la mezcla son similares comparados con los del diesel hidrodesulfurado. Sin embargo, el índice de cetano del diesel renovable es mayor comparado con el del diesel convencional. El índice de cetano, que favorece una mejor ignición del diesel en el motor, se mejoró mediante la adición de aceite. Al obtener mediante destilación simulada la curva de puntos de ebullición del diesel renovable y compararlo con el diesel de petróleo, los autores observaron la gran similitud entre ambas, indicando que la calidad del combustible renovable es similar a la del diesel convencional por lo que podría usarse sin ningún problema en los motores.

**Huber y col. (2006, 2007)** establecieron que es posible la conversión de aceites vegetales mezclados con una corriente de gasóleo pesado atmosférico en una refinería convencional de petróleo. Para llevar a cabo la reacción, se mezcló aceite de girasol con la corriente de hidrocarburo en un reactor de lecho fijo con un catalizador de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dentro de un intervalo de temperatura de 300 a 450°C durante 9 h y 5 MPa de presión de hidrógeno manteniendo constante el espacio-velocidad en 5 h<sup>-1</sup> y la relación de H<sub>2</sub>/carga en 1600 mL de H<sub>2</sub>/mL de carga. El catalizador usado fue NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los productos más abundantes fueron n-heptadecano y n-octadecano a una temperatura de 350°C variando la cantidad de aceite adicionada al gasóleo en el intervalo de 5 a 50% peso. En la **Figura 1.13** se presenta el rendimiento de dichos compuestos líquidos donde la carga correspondió a 50% de aceite y 50% de gasóleo.



Figura 1.13. Distribución de productos durante el procesamiento de aceite de girasol y gasóleo pesado atmosférico.

De acuerdo con la distribución de productos líquidos y gaseosos, se puede concluir que la ruta predominante fue la hidrodesoxigenación, debido a que se obtuvo un mayor porcentaje de n-octadecano como producto líquido. El segundo producto en abundancia fue el n-heptadecano que puede ser producido mediante descarbonilación o descarboxilación. El análisis cromatográfico de gases de reacción indicó que la cantidad de CO y CO<sub>2</sub>, fue similar lo cual puede indicar que ambas rutas de reacción se llevan a cabo simultáneamente en la

obtención de n-C<sub>17</sub>. Desde el punto de vista operativo, serían más benéficas las rutas de reacción de descarbonilación y descarboxilación, ya que estas prácticamente no consumen hidrógeno como lo hace la hidrodesoxigenación. Sin embargo, todas las reacciones compiten entre sí y no es del todo posible favorecer una u otra ruta. Los requerimientos de hidrógeno disminuyen en el orden hidrodesoxigenación>descarbonilación>descarboxilación.

Se observó también que al analizar los productos hidrotratados mediante destilación simulada, la fracción de -50 a 60°C aumenta al aumentar la temperatura de procesamiento, lo cual se debe a la desintegración que es la reacción predominante a altas temperaturas. Las fracciones de 65-150°C y 150-250°C también aumentan con el incremento en la temperatura de reacción pero su aumento sólo es significativo cuando se incrementa el contenido de aceite de girasol en la carga reaccionante, es decir, que con mayor contenido de aceite se obtiene un mayor rendimiento de estas fracciones. El rendimiento de la fracción de 250-380°C, que es la fracción que contiene del n-C<sub>15</sub> al n-C<sub>18</sub> aumenta con el incremento del contenido de aceite (hasta un 30%) y con la temperatura pero con un contenido de aceite de 50% en la carga alcanza un máximo en 350°C y luego disminuye debido a que se fragmentan las cadenas más largas para generar cadenas más cortas comprendidas en intervalos de ebullición más bajos (gases y gasolinas). En la **Figura 1.14** se muestran los rendimientos obtenidos de las distintas cargas procesadas apreciándose que la máxima conversión, y por lo tanto el máximo rendimiento de productos, se obtiene con una mezcla de 50% gasóleo y 50% aceite de girasol.



Figura 1.14. Rendimiento de productos con distintas mezclas de gasóleo (G) y aceite de girasol (A).

**Walendziewski y col. (2009)** hidrotrataron una mezcla de aceite de colza (10-20% peso) con gasóleo ligero primario (80-90% peso) en el intervalo de temperatura de 320-380°C y presión de 3-5 MPa. El catalizador usado fue del tipo NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las pruebas se realizaron en un reactor de lecho fijo. El flujo de alimentación de aceite fue 100 cm<sup>3</sup>/h y de hidrógeno de 50 L/h. Se observó que el incremento en la cantidad de aceite en la carga que se hidrotrató

aumentó la viscosidad del diesel obtenido debido a que el aceite de colza tiene un punto de ebullición elevado y los triglicéridos no se fragmentaron por completo bajo las condiciones de reacción. Asimismo, el diesel obtenido a partir de la carga de aceite/gasóleo (10:90% peso) presentó una temperatura inicial de destilación más baja, menor viscosidad y menor temperatura final de ebullición comparado con el diesel obtenido de la carga de aceite/gasóleo (20:80% peso). En general, la adición de aceite al gasóleo ligero primario mejoró las propiedades del diesel obtenido cuando se compararon con aquellas del diesel producido mediante hidrotratamiento sin adición de aceite.

### 1.7. Procesamiento de aceites vegetales únicamente.

Kubicka y col. (2009) estudiaron el procesamiento de aceite de colza refinado utilizando un catalizador mesoporoso de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los autores determinaron que las principales rutas de reacción fueron la descarboxilación e hidrodesoxigenación, predominando la última reacción. La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo usando para cada prueba una carga de 10-15 g de catalizador, mismo que se sulfhidró in-situ usando dimetil disulfuro. La temperatura de reacción varió en el intervalo de 250 a 350°C mientras que el efecto de la presión se estudió en el intervalo de 0.7 a 7 MPa. El espacio-velocidad se mantuvo constante en 1.5 h<sup>-1</sup> y los productos se analizaron mediante cromatografía de gases, donde se observó la presencia de vapor de agua y dióxido de carbono como subproductos de reacción, confirmando que las rutas de reacción principales fueron la HDO y HDC. Se observó también la presencia de propano, propeno (a bajas presiones de reacción) y metano. Los productos líquidos estuvieron comprendidos en el intervalo de C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>. La variación de la presión influyó en la conversión total de los triglicéridos y ácidos grasos libres del aceite de colza, así por ejemplo, cuando la presión se mantuvo a 0.7 MPa, la conversión a 280°C disminuyó 20% respecto a la conversión observada a esa misma temperatura pero a 7 MPa. La presión influye en el grado de saturación de los dobles enlaces por lo que a baja presión de hidrógeno se mantiene un nivel bajo de saturación de olefinas. En la Figura 1.15 se observa el efecto de la presión de hidrógeno en la conversión total de la reacción. En la figura se aprecia que con temperaturas mayores a 300°C se logra prácticamente la conversión del 100% de los aceites.



Figura 1.15. Efecto de la presión de reacción en la conversión total de la reacción.

Sotelo y col. (2008) llevaron a cabo la hidroconversión del aceite de canola en un reactor por lotes empleando catalizadores del tipo NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La reacción se efectuó en el intervalo de temperaturas de 300 a 400°C, con presiones de hidrógeno comprendidas entre 5 y 11 MPa durante 3 horas de reacción. El catalizador se adicionó en una concentración de 3% peso respecto al peso total del aceite. Se estudió el efecto de la presión y temperatura en la conversión de aceites y se obtuvieron como productos principales hidrocarburos líquidos comprendidos entre C<sub>15</sub> y C<sub>20</sub>. Adicionalmente, la isomerización de las parafinas lineales también se realizó pero a un nivel menor, ya que su contenido en los productos líquidos fue cercano al 10% peso. Como el consumo de hidrógeno es uno de los factores económicos limitantes importantes en el hidrotratamiento se estudió el efecto de la presión de hidrógeno. Para evaluarlo, distintos experimentos se desarrollaron en un intervalo de 5-11 MPa. Los autores encontraron que las presiones comprendidas entre 8 y 10 MPa fueron las más apropiadas debido a que favorecieron la conversión del aceite. A presiones debajo de 8 MPa, el producto fue principalmente sólido debido a los ácidos grasos no convertidos. Se puede observar en la Figura 1.16 que a partir de 9 MPa la conversión se mantiene casi constante. El análisis de los productos de reacción mostró que se obtuvo principalmente nheptadecano y n-octadecano, predominando el primer compuesto por lo que se puede concluir que la ruta principal de reacción fue la hidrodescarboxilación al emplear un catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la Figura 1.17 se muestra la concentración de los dos productos mayoritarios obtenidos durante la reacción.



Figura 1.16. Influencia de presión de hidrógeno en la conversión total de triglicéridos a diesel renovable.





El efecto de aumentar la presión de hidrógeno es significativamente más pronunciado en la producción de n-octadecano comparado con el n-heptadecano por lo que se puede establecer que la hidrodesoxigenación se favorece a presiones mayores, lo cual puede resultar en la mayor producción de agua que desactiva el catalizador.

Para estudiar el efecto de la temperatura, los autores estudiaron el comportamiento de la reacción en el intervalo comprendido entre 300 y 400°C manteniendo fija la presión de hidrógeno en 9 MPa. Con temperaturas menores de 350°C los productos de reacción fueron sólidos principalmente debido a que los ácidos grasos de cadenas largas no se transformaron completamente. Sin embargo, a temperaturas mayores a 400°C se observó una mayor

desintegración de productos predominado las gasolinas, debido a la excesiva ruptura de cadenas alquílicas. Se puede apreciar que la mayor conversión hacia la obtención del diesel renovable ocurre a 350°C como se muestra en la **Figura 1.18**. Adicionalmente, se estudió el efecto de la temperatura en la composición del producto obtenido predominando nuevamente la concentración de n-heptadecano sobre el n-octadecano (**Figura 1.19**).



Figura 1.18. Influencia de la temperatura en la concentración de diesel renovable a una presión de 9 MPa usando un catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Figura 1.19. Influencia de la temperatura de reacción en la obtención de productos a 9 MPa sobre un catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los resultados que se obtuvieron con este estudio indican que tanto la temperatura como la presión juegan un papel importante en la transformación de los triglicéridos y ácidos carboxílicos. Una presión suficientemente alta es necesaria para hidrogenar las cadenas insaturadas en los triglicéridos y en los ácidos carboxílicos. El aumento de la temperatura favorece la ruptura del enlace C=O en los ácidos carboxílicos favoreciendo de esta manera la producción de parafinas.

**Bezergianni y col. (2009)** estudiaron el hidrotratamiento catalítico de aceite de girasol fresco y gastado cuyas propiedades resultaron ser semejantes, excepto por la cantidad de azufre y nitrógeno, como se observa en la **Tabla 1.5**.

Propiedad	Aceite fresco	Aceite gastado
Densidad, kg/m <sup>3</sup>	891.4	896.9
S, ppm	0.90	38.00
N, ppm	0.69	47.42
H, ppm	11.62	11.62
C, ppm	76.36	76.74
O, ppm	12.02	11.64
Índice de refracción	1.45513	1.45511
Índice de bromo	49.2	46.6

Tabla 1.5. Propiedades del aceite de girasol fresco y gastado.

Al comparar las propiedades de los dos aceites se observa que el aceite fresco es similar al aceite usado. Sin embargo, el aceite fresco tiene un valor mayor en el índice de bromo indicando que hay un mayor número de enlaces insaturados que en el aceite usado. La reacción de hidrotratamiento se efectuó en el intervalo de temperatura de 350 a 390°C, manteniendo constante la presión de hidrógeno en 13 MPa y el espacio-velocidad en 1.5 h<sup>-1</sup>. La relación de alimentación de hidrógeno/aceite se mantuvo en 1068 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> en condiciones normales de presión y temperatura. El catalizador usado fue NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los principales productos que se obtuvieron fueron gasolina y diesel renovables en porcentajes muy similares, sin embargo, en el caso del diesel renovable, el aceite fresco produjo una cantidad mayor que el aceite gastado como se observa en las **Figuras 1.20** y **1.21**. La remoción de heteroátomos (N, S y O) se muestra en la **Tabla 1.6** donde se observa que su eliminación es cercana al 100% incluso a temperaturas bajas de reacción. Con el aumento de la temperatura de reacción, se logró una mayor eliminación de heteroátomos.



Figura 1.20. Rendimiento de gasolina usando aceite fresco y gastado.



Figura 1.21. Rendimiento de diesel renovable usando aceite fresco y gastado.

Tabla 1.6. Eliminación de heteroátomos durante el hidrotratamiento catalítico de aceite fresco y gastado.

Acoito	Composición	Carga	Producto			
Acente	Composición	Carga	350°C	370°C	390°C	
Gastado	S, ppm	27070	278.6	156.8	109.2	
	N, ppm	551.70	1.95	1.31	0.10	
	O, ppm	12.58	1.86	0.57	0.47	
Fresco	S, ppm	26690	1090	431.5	1140	
	N, ppm	642.4	0.09	0.02	0.08	
	O, ppm	11.57	0.71	0.66	0.11	

En otro estudio usando aceite gastado de cocina, **Bezergianni y Kalogianni (2009)** emplearon un reactor de lecho fijo operando a 13 MPa de presión de hidrógeno, espacio-velocidad entre 0.5 y 2.5 h<sup>-1</sup> y 1068 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> como relación de hidrógeno/aceite. La reacción se efectuó a 350, 370 y 390°C. Los productos principales obtenidos después del hidrotratamiento catalítico fueron gasolina y diesel. Se realizó un estudio del efecto de la variación del espacio-velocidad en el rendimiento de productos observándose que el rendimiento de gasolina y diesel se mantiene constante como se observa en la **Figura 1.22**. En la **Figura 1.23** se observa el efecto de la temperatura en la producción de diesel y gasolina renovables al mantener constantes la presión en 13 MPa y el espacio-velocidad en 1.5 h<sup>-1</sup>. Se puede apreciar que la producción de gasolina se incrementa ligeramente con el aumento en la temperatura de reacción debido a que hay una mayor ruptura de cadenas largas que se convierten en cadenas más cortas.



Figura 1.22. Efecto del espacio-velocidad en la producción de gasolina y diesel renovable.



Figura 1.23. Efecto de la temperatura de reacción en la producción de gasolina y diesel renovables manteniendo el espacio-velocidad constante en 1.5  $h^{-1}$ .

De acuerdo con los estudios de estos autores, se observa la importancia en la conversión de aceites gastados para la producción de combustibles renovables, tanto gasolina como diesel. Resulta especialmente útil que el aceite gastado funcione como materia prima en este tipo de proceso debido a que su costo comparado con otros tipos de aceite es muy bajo. Sin embargo, el agua presente puede afectar al catalizador y desactivarlo por lo que es necesario secar adecuadamente el aceite como paso previo a todo proceso de conversión.

**Kubicka y Kaluza (2010)** estudiaron el hidrotratamiento de aceite de colza grado alimenticio compuesto principalmente de ácido oleico, linoleico y linolénico empleando catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La temperatura de reacción se varío en el intervalo de 260-280°C. El espacio-velocidad se estudió en el intervalo de 0.25-4.0 h<sup>-1</sup>. La presión de hidrógeno se mantuvo constante en 3.5 MPa. Bajo estas condiciones de reacción, la

conversión estuvo entre 30 y 100% y se observó que la actividad catalítica disminuyó en el orden: NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indicando que existe sinergia entre Ni y Mo en el catalizador más activo. Los autores encontraron que el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue selectivo hacia la descarboxilación. El catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue selectivo hacia la descarboxilación el de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue altamente selectivo hacia la hidrodesoxigenación exclusivamente. La conversión del aceite fue cercana a 100% con una temperatura de reacción de 270°C. En la **Figura 1.24** se observa la concentración final de oxígeno en los productos hidrotratados a distintas temperaturas y tiempos de reacción.



Figura 1.24. Concentración final de oxígeno en el diesel obtenido a partir de aceite de colza.

Como puede apreciarse, a 280°C y 1 h de reacción la eliminación de oxígeno del diesel renovable fue prácticamente del 100% usando el catalizador más activo de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el caso del catalizador de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se requirieron aproximadamente 2 h de reacción para alcanzar niveles semejantes en la remoción del oxígeno mientras que con el catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron necesarias casi 10 h de reacción.

**Guzman y col. (2010)** hidrogenaron aceite de palma crudo usando un catalizador de hidrotratamiento comercial de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los experimentos fueron realizados en un reactor de lecho fijo donde se investigó el efecto de la presión de hidrógeno y el tiempo de corrida. Dichas variables de operación variaron en el siguiente intervalo: presión de hidrógeno de 1.5-9.0 MPa y tiempo de operación de 0-14 días usando una relación molar de de hidrógeno/aceite de 20:1. El aceite usado es altamente insaturado ya que más del 50% del total corresponde a dobles enlaces. Adicionalmente, su punto de niebla es de 23°C y su índice de acidez es de 7.39 mg KOH/g aceite. Los autores propusieron una serie de reacciones modelo que podrían ocurrir durante la conversión del aceite, las cuales se muestran en la **Tabla 1.7**.

No. de reacción	Estequiometria	Tipo de reacción
1	Trioleina + $3H_2 \leftrightarrow 3$ Acido oleico + Propano	Reacciones iniciales
2	Tripalmitina + $3H_2 \leftrightarrow 3$ Acido palmítico + Propano	Reacciones iniciales
3	Trilinoleina + 3 $H_2 \leftrightarrow 3$ Acido linoleico + Propano	Reacciones iniciales
4	Ácido oleico + H₂ ↔ Acido esteárico	Hidrogenación
5	Ácido linoleico + $H_2 \leftrightarrow$ Acido oleico	Hidrogenación
6	Ácido oleico + 2 $H_2 \leftrightarrow$ Acido esteárico	Hidrogenación
7	Ácido oleico + $3H_2 \leftrightarrow Dodecil ciclohexano + 2H_2O$	Ciclización
8	Ácido esteárico $\leftrightarrow$ n-C <sub>17</sub> + CO <sub>2</sub>	Descarboxilación
9	Ácido palmítico $\leftrightarrow$ n-C <sub>15</sub> + CO <sub>2</sub>	Descarboxilación
10	Ácido oleico $\leftrightarrow$ C <sub>17</sub> = + CO <sub>2</sub>	Descarboxilación
11	Ácido esteárico + H₂ ↔ n-C₁⁊ + CO + H₂O	Descarbonilación
12	Ácido palmítico + $H_2 \leftrightarrow n-C_{15} + CO + H_2O$	Descarbonilación
13	Ácido oleico + $H_2 \leftrightarrow C_{17} = + CO + H_2O$	Descarbonilación
14	Ácido esteárico + $3H_2 ↔ n-C_{18} + 2H_2O$	Reducción
15	Ácido palmítico + $3H_2 ↔ n-C_{16} + 2H_2O$	Reducción
16	Ácido oleico + $3H_2$ ↔ $C_{18}$ = + $2H_2O$	Reducción
17	Ácido esteárico + 2H₂ ↔ Octadecanol + H₂O	Formación de alcoholes
18	Ácido palmítico + $2H_2$ ↔ Hexadecanol + $H_2O$	Formación de alcoholes
19	2 Acido esteárico + 2H <sub>2</sub> ↔ Octadecil octadecanoato + 2H <sub>2</sub> O	Formación de ésteres
20	2 Acido palmítico + $2H_2 \leftrightarrow$ Hexadecil hexadecanoato + $2H_2O$	Formación de ésteres

Tabla 1.7. Reacciones propuestas para la con	nversión de aceite de palma.
--	------------------------------

Los autores estudiaron el efecto del tiempo de corrida en la distribución de componentes en el producto líquido final. La evaluación se realizó a una temperatura de 350°C, presión de 5 MPa, espacio-velocidad de 2 h<sup>-1</sup>, flujo de aceite de 180 mL/h y flujo de hidrógeno de 87.07 L/h. Los intervalos de ebullición obtenidos se muestran en la **Tabla 1.8**, donde se agruparon como gasolina (IBP-221°C), diesel (221-344°C) y gasóleo (344°C-FBP). Con tiempos de corrida bajos, se obtiene un porcentaje mayor de productos comprendido en el intervalo del diesel y menor rendimiento de gasóleo.

Tabla 1.8. Distribución de productos líquidos con base en sus intervalos de ebullición en función del tiempo de corrida.

Intervalos de ebullición,		Tier	mpo de	reacció	n <i>,</i> h	
% volumen	1	4	6	9	11	14
IBP-221°C	0.9	0.1	0.3	0.9	0.9	0.9
221-344°C	93.3	95.3	92.2	92.6	90.6	89.9
344°C-FBP	4.8	3.6	6.5	5.6	7.6	8.2

En otros estudios realizados con aceite puro, **Elliott (2007)** realizó una serie de pruebas experimentales empleando un reactor por lotes dentro del intervalo de temperaturas de 300 a 400°C y manteniendo constante la presión de hidrógeno en 12 MPa. Los tiempos de

reacción fueron de 1 y 2 h usando aceite de oliva como carga, logrando eliminar el 85% de oxígeno y 84% de nitrógeno del aceite mediante hidrotratamiento catalítico con el uso de un catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usando tetralina como disolvente. Sin el uso de tetralina, la eliminación de oxígeno y nitrógeno fue de 70% y 58%, respectivamente mientras que con un catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la eliminación de oxígeno y nitrógeno fue 64% y 24%, respectivamente.

**Simacek y col. (2011)** hidrotrataron aceite de girasol en un reactor de lecho fijo usando un catalizador comercial variando la temperatura de reacción desde 360 hasta 420°C observando que a las más altas temperaturas de reacción la producción n-heptadecano y n-octadecano disminuyó hasta hacerse prácticamente insignificante. La mayor cantidad de productos líquidos se obtuvo a 360°C debido a que las reacciones de desintegración de cadenas alquílicas largas son limitadas.

### **1.8.** Procesos patentados para la producción de diesel renovable.

**Craig y Soveran (1991)** realizaron los primeros estudios para producir hidrocarburos en el intervalo del diesel ( $C_{15}$ - $C_{18}$ ) mediante hidrotratamiento de distintos aceites vegetales tales como canola, girasol, soya y colza en el intervalo de temperatura de 350-450°C y presión de 4.8-15.2 MPa. El espacio-velocidad se varío de 0.5 a 5.0 h<sup>-1</sup> dependiendo del nivel de pureza del aceite alimentado. Se utilizaron en todos los casos catalizadores comerciales del tipo CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De acuerdo con los resultados obtenidos, los autores propusieron distintas condiciones de hidrotratamiento en función del tipo de aceite como se observa en la **Tabla 1.9**. Como puede observarse, las condiciones de procesamiento de aceites son similares a las del procesamiento convencional de gasóleos en una refinería.

rubia 1.5. remperaturas y presiones para er marotratamiento de deentes y sebol					
Tipo de aceite	Temperatura	Intervalo de	Presión	Intervalo de	
	óptima, °C	temperatura, °C	óptima, MPa	presión, MPa	
Canola	370	350-450	4.8	4.8-13.8	
Girasol	360	350-450	4.8	4.8-13.8	
Soya	360	350-450	4.8	4.8-13.8	
Colza	390	380-450	8.2	8.2-15.2	
Sebo de res	390	380-450	4.8	4.8-13.8	
Palma	370	360-450	4.8	4.8-13.8	

Tabla 1.9. Temperaturas y presiones para el hidrotratamiento de aceites y sebo

**Gomes (2006)** también propuso un método para procesar aceites vegetales o sebos de animales mediante el hidrotratamiento en el intervalo de presiones de 4-10 MPa, temperatura de reacción de 320-400°C y espacio-velocidad de 0.5-2.0 h<sup>-1</sup>. El catalizador usado fue de NiMo ó CoMo soportado en óxido de aluminio. La relación de hidrógeno/aceite fue de 200-1000 L H<sub>2</sub>/L aceite. En este proceso se hace referencia a que el hidrotratamiento de aceites o sebos puede realizarse simultáneamente con una corriente derivada de

petróleo. La biomasa se adiciona entre el 1 y 75% peso del total de la carga mientras que la corriente de hidrocarburo se agrega en el intervalo de 25-99% peso. El diesel obtenido presentó mejores propiedades comparado con el hidrotratamiento convencional de gasóleo para obtener destilados intermedios. La densidad del diesel obtenido fue menor a 0.8 g/cm<sup>3</sup> usando como materia prima el aceite de cacahuate, de palma y soya.

Herskowitz y col. (2006) propusieron un método para producir diesel de alta calidad con buenas propiedades lubricantes con base en la hidrodesoxigenación e hidroisomerización de aceites vegetales o sebos de animales. La hidroisomerización favoreció la obtención de isoparafinas y el producto obtenido tuvo menos de 5 ppm de azufre. La relación de iparafinas/n-parafinas varió en el intervalo de 2 a 8. El proceso consiste principalmente en llevar a cabo ambas reacciones (hidrodesoxigenación e hidroisomerización) usando un catalizador bifuncional con un componente ácido y otro de hidrogenación. Los metales hidrogenantes son principalmente Pt ó Pd mientras que los componentes ácidos constituidos por el soporte son: silicio-aluminio amorfo, silicio-aluminio fosforado del tipo SAPO, aluminio con flúor, zeolitas del tipo ZSM, tipo Y, tipo L y tipo beta, destacando el catalizador Pt/SAPO-11. Las condiciones de reacción variaron en los siguientes intervalos: espacio-velocidad de 0.5 a 5.0 h<sup>-1</sup>, temperatura de 300 a 450°C, presión de 1 a 6 MPa, relación de hidrógeno/aceite de 500 a 2000 L de H<sub>2</sub>/L aceite. En la Tabla 1.10 se observan algunas propiedades del diesel renovable obtenido a partir de distintos tipos de aceite. Se puede observar que se obtienen distintas propiedades del diesel como función del tipo de aceite que se use como carga. El aceite de palma presenta un mejor desempeño durante la reacción y tiene mejores propiedades en frío lo cual se puede ver como una consecuencia de la mayor cantidad de isoparafinas. Adicionalmente, el volumen recuperado por destilación fue mayor que el del diesel obtenido de aceite de maíz y de girasol.

		-	
Propiedad	Aceite de palma	Aceite de maíz	Aceite de girasol
Temperatura, °C	385	385	385
Catalizador (granulado)	Pt (1%)/SAPO-11	Pt (1%)/SAPO-11	Pt (1%)/SAPO-11
Espacio-velocidad, h <sup>-1</sup>	1	1	1
Presión, MPa	3	4	4
H <sub>2</sub> /aceite, L/L	1200	1200	1200
Vol. Recuperado a 350°C, %	95.3	92.6	93.0
Punto de niebla, °C	-3	19	15
Gravedad específica a 15°C	0.779	0.778	0.785
Parafinas lineales, % peso	40.1	59.6	53.4
Parafinas ramificadas, % peso	52.5	30.9	33.3

Tabla 1.10. Propiedades del diesel renovable obtenido a partir de distintos tipos de aceite.

**Duarte y col. (2007)** utilizaron aceite vegetal de palma junto con catalizadores comerciales del tipo NiMo ó CoMo soportado en óxido de aluminio. En este proceso, se pueden procesar los aceites usados junto con una corriente de hidrocarburo o bien, solamente procesar el aceite puro mediante hidrotratamiento catalítico para obtener un producto líquido con alto

contenido de parafinas lineales comprendidas en el intervalo de C<sub>10</sub> a C<sub>13</sub>. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: presión de hidrógeno de 7 a 15 MPa, temperatura de reacción de 250 a 400°C, espacio-velocidad de 0.5 a 2.0 h<sup>-1</sup> y relación de H<sub>2</sub>/aceite de 200 a 1000 L de H<sub>2</sub>/L de aceite. La corriente de hidrocarburo que puede usarse para mezclarse con el aceite previamente a la reacción, es queroseno. El procesamiento simultáneo de ambas corrientes mejoró significativamente la disminución de aromáticos en el producto final, ya que en todos los casos explorados el contenido máximo fue de 0.0001% peso. Otros aceites que se usaron fueron el aceite de babassu y ouricuri, originarios de Brasil.

**Aves y Smith (2010)** establecieron un proceso para la obtención de diesel de alta calidad usando aceites vegetales y sebo de animales como materia prima. En su proceso, la materia prima se calienta a 270°C y se introduce a un reactor de lecho fijo en presencia de hidrógeno. La corriente líquida hidrotratada se envía a un separador flash para recuperar la parte líquida y la gaseosa. La corriente líquida se somete posteriormente a destilación para recuperar la fracción correspondiente a diesel, que es de alta calidad. Las materias primas que proponen los autores para utilizarse como alimentación son: aceite gastado de cocina, aceite de soya, aceite proveniente de algas y sebo de res. El catalizador empleado es Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aunque los autores no dan una composición específica del mismo por lo que se puede asumir que se usó un catalizador comercial para hidrotratamiento de gasóleos. El diesel obtenido tuvo buenas propiedades, como se observa en la **Tabla 1.11**.

Tabla 1.11. Propiedades del diesel obtenido.				
Propiedad	Valor	Método usado		
Contenido de cenizas	<0.001 %peso	ASTM D-48		
Residuo de Carbón Ramsbottom, 10% de residuo	0.06 %peso	ASTM D-524		
Número de cetano	85.2	ASTM D-613		
Punto de niebla	+24°C	ASTM D-2500		
Volumen recuperado	97.6 %volumen	ASTM D-86		
Azufre	3.3 ppm	ASTM D-5453		
Agua y sedimentos	0.02 %volumen	ASTM D-2709		

### 1.9. Conclusiones de la revisión bibliográfica.

De los procesos mencionados anteriormente, se puede observar que existe una variedad importante de fuentes de aceites vegetales y sebo de animales para producir diesel renovable mediante hidrotratamiento en forma simultánea con una corriente de hidrocarburos o únicamente aceite puro. En general, los procesos industriales hasta la fecha son pocos pero siguen aumentado año con año, lo que habla de su importancia para la producción de combustibles líquidos de origen renovable que pueden usarse sin problema alguno en los motores convencionales. Por lo anterior, en este trabajo se ha tomado en cuenta la necesidad de explorar aceites de origen mexicano como el aceite de piñón para procesarse mezclados con una corriente de gasóleo atmosférico y producir diesel renovable

con buenas propiedades físicas y químicas. En otro caso, se usó diesel desulfurado previamente y se procesó simultáneamente con aceite de piñón para obtener diesel con mejores propiedades como la disminución del contenido de azufre. De esta manera, se busca contribuir en el conocimiento de esta importante rama de la investigación aplicada en nuestro país ya que si bien es cierto que existen reportes en la literatura que abordan el hidrotratamiento simultáneo de corrientes de petróleo con aceites, no se ha encontrado información del hidrotratamiento empleando aceite de piñón que tiene la ventaja de provenir de una planta que crece de manera silvestre en regiones cálidas principalmente en los estados de Chiapas, Michoacán, Morelos, Puebla y Veracruz.

# **CAPÍTULO 2**

## **EXPERIMENTACIÓN**

- 2.1. Materias primas usadas.
- 2.2. Activación del catalizador de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- 2.3. Hidrotratamiento catalítico del gasóleo atmosférico y aceite de piñón.
- 2.4. Hidrotratamiento catalítico de diesel y aceite de piñón.
- 2.5. Caracterización de las cargas y productos.
- 2.6. Análisis de la cinética de hidrodesulfuración de distintas cargas.

### 2.1. Materias primas usadas.

Para realizar este trabajo, se usaron dos corrientes de petróleo, una es gasóleo ligero primario (o gasóleo atmosférico) y la otra es una corriente de diesel desulfurado previamente. Se usó un catalizador de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y aceite de piñón. A continuación se describen las materias primas usadas.

### 2.2.1. Corrientes de petróleo.

Se usó una corriente de gasóleo atmosférico y diesel previamente desulfurado. Las corrientes derivadas de petróleo se obtuvieron como una donación del Instituto Mexicano del Petróleo cuyas propiedades principales se muestran en la **Tabla 2.1**.

Propiedad	Diesel desulfurado	Gasóleo atmosférico		
Densidad a 20°C, g/cm <sup>3</sup>	0.841	0.875		
Viscosidad cinemática a 20°C	6.850	13.487		
Contenido de azufre, % peso	0.069	1.287		

Tabla 2.1. Propiedades del diesel desulfurado y gasóleo atmosférico.

### 2.2.2. Aceite de piñón.

Se usó un aceite vegetal no comestible que proviene del piñón (*Jatropha curcas L.*) que fue donado por el Centro de Desarrollo de Productos Bióticos (CEPROBI) del Instituto Politécnico Nacional ubicado en Yautepec, Morelos. El aceite vegetal está formado por ácidos grasos los cuales se determinaron mediante cromatografía de gases empleando un método modificado reportado por **Lee y col. (1998)** usando n-decano como estándar interno. En la **Tabla 2.2** se muestran los ácidos grasos presentes en el aceite de piñón. Adicionalmente, al aceite se le

determinó su composición elemental, densidad y viscosidad. Estas propiedades se reportan en la **Tabla 2.3**.

Morelos.	
Estructura	Concentración, %
	peso
C14:0	0.13
C:16:0	12.76
C:16:1	0.60
C:18:0	7.46
C:18:1	43.89
C:18:2	34.78
C:18:3	0.29
C:20:1	0.08
	Morelos. Estructura C14:0 C:16:0 C:16:1 C:18:0 C:18:1 C:18:2 C:18:3 C:20:1

Tabla 2.2. Composición de ácidos grasos en el aceite de piñón proveniente de Yautepec,

Cx:y donde x: número de átomos de carbono, y: número de dobles enlaces.

Propiedad	Valor
Composición elemental, % peso	
С	77.06
н	11.57
Ν	0.05
S	0.00
O*	11.32
Densidad relativa a 20°C	0.916
Viscosidad a 40°C, mPa s	25.70

Tabla 2.3. Propiedades físicas y químicas del aceite de piñón.

\* Valor obtenido por diferencia respecto al 100%.

### 2.2.3. Catalizador.

El catalizador que se usó fue CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenido de la Refinería de Tula. El catalizador se encuentra presulfhidrado, es decir, está en forma de sulfuros de molibdeno y cobalto en su mayor parte. En la **Tabla 2.4** se muestran las propiedades del catalizador usado.

Propiedad	Valor
Co, % peso	1-5
Mo, % peso	10-20
Forma	Trilobular
Dimensiones, mm	2x4

Tabla 2.4. Propiedades típicas del catalizador comercial usado.

### 2.2. Activación del catalizador de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Antes de iniciar las reacciones, es necesario activar el catalizador. El catalizador al ser de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorece las reacciones de hidrogenólisis rompiendo los enlaces con azufre y desulfurando la carga. Se utilizó un reactor tubular de acero inoxidable de 30 cm de longitud y diámetro interno de 2.54 cm. El procedimiento de activación incluye los siguientes pasos: a) cargado de catalizador y b) activación propiamente. A continuación se describen las dos etapas para la activación.

### 2.2.1. Cargado del catalizador.

En esta etapa, se realizaron las siguientes actividades:

- 1. Cargar 150 mL de catalizador y compactarlo adecuadamente.
- 2. Colocar los termopares necesarios para medir la temperatura a lo largo del lecho catalítico y del reactor.
- 3. Calibrar todos los equipos de medición.
- 4. Realizar la prueba de hermeticidad a una presión de 70 kg/cm<sup>2</sup> y corregir las fugas encontradas.

### 2.2.2. Activación del catalizador.

La etapa de activación consta a su vez de otros pasos que deben realizarse, los cuales consisten en el secado, reacción y la activación.

### a) Etapa de secado.

El secado se realizó de acuerdo con las condiciones mostradas en la **Tabla 2.5**, y en general, esta etapa consistió del ajuste de la presión necesaria, del flujo de hidrógeno y temperatura.

Variable de reacción	Condiciones
Presión, kg/cm <sup>2</sup>	54
Temperatura, °C	120
Flujo de hidrógeno, L/h	380
Tiempo, h	2

### Tabla 2.5. Condiciones de secado del catalizador.

b) Reacción.

La reacción se realizó ajustando las condiciones como se muestra en la **Tabla 2.6** ajustando nuevamente la presión, temperatura y flujo de hidrógeno.

Variable de reacción	Condiciones
Presión, kg/cm <sup>2</sup>	54
Temperatura, °C	150
Flujo de hidrógeno, L/h	380
Tiempo, h	2

Tabla 2.6. Condiciones de reacción del catalizador.

c) Activación.

La activación se realizó de acuerdo con las condiciones mostradas en la **Tabla 2.7**. En esta etapa se generan los sulfuros de molibdeno y cobalto, que son las especies activas durante la reacción de hidrodesulfuración. Se utilizó nafta contaminada para introducir el azufre en la composición química del catalizador. La nafta contaminada contiene aproximadamente 1% peso de azufre.

Variable de reacciónCondicionesPresión, kg/cm²54Temperatura, °C230Flujo de hidrógeno, L/h280Flujo de nafta contaminada, mL/h480Tiempo, h2

Tabla 2.7. Condiciones de activación del catalizador.

Posteriormente, se incrementó la temperatura de 230 a 315°C a una velocidad de 20°C/h sin modificar las variables anteriormente presentadas. La temperatura se mantuvo constante durante 2 h.

Al finalizar la activación, se enfría el reactor sin suspender el flujo de nafta contaminada ni el hidrógeno. Cuando la temperatura del reactor alcanza aproximadamente 200°C, se cambia el flujo de nafta contaminada por nafta desulfurada o diesel desulfurado sin dejar de alimentar hidrógeno. Cuando la temperatura del reactor desciende a 40°C, se suspenden los flujos de nafta (o diesel) e hidrógeno y se circula nitrógeno a través del reactor para mantener en una atmósfera inerte el catalizador y evitar su oxidación. Posteriormente, se descarga el catalizador y se almacena en un recipiente limpio conteniendo nafta o diesel desulfurado.

### 2.3. Hidrotratamiento catalítico del gasóleo atmosférico y aceite de piñón.

El hidrotratamiento simultáneo de gasóleo atmosférico y aceite de piñón se realizó en un reactor por lotes de la marca Büchi modelo Limbo con controlador de temperatura, capacidad de 100 mL y agitación constante. En la **Figura 2.1** se muestra el reactor empleado que puede operar hasta 350°C de temperatura, 35 MPa de presión y 3000 rpm de agitación.



Figura 2.1. Reactor por lotes usado para el hidrotratamiento catalítico.

Previamente, se mezclaron el gasóleo atmosférico y el aceite de piñón en una proporción de 4:1 (% volumen/% volumen). La mezcla fue completamente miscible entre los dos componentes. Posteriormente se adicionó el catalizador activado en una proporción de 3% peso respecto a la carga líquida usada. Se usó una presión inicial de hidrógeno de 6 MPa y se efectuaron distintas pruebas a tiempos de reacción de 1.5, 3.0 y 4.5 h, cada una a 330, 340 y 350°C con el fin de evaluar la cinética de la hidrodesulfuración del gasóleo atmosférico mezclado con aceite. La agitación se mantuvo constante en 750 rpm mientras que el controlador de temperatura permitió ajustar al valor deseado con una variación de ± 1°C. Después de que transcurrió la reacción, se enfrió el reactor y se descargó el producto líquido.

### 2.4. Hidrotratamiento catalítico de diesel y aceite de piñón.

Se usó diesel previamente desulfurado que se mezcló con aceite de piñón en la misma proporción que en el caso del gasóleo atmosférico, es decir, en una proporción volumétrica de 4:1. Los tiempos de reacción fueron de 1.5, 3.0 y 4.5 h efectuándose cada reacción a 330, 340 y 350°C. La presión inicial fue de 6 MPa con una agitación constante de 750 rpm. Una vez que se concluyó cada reacción, el reactor se enfrió y descargó, almacenando el producto hidrotratado. El objetivo de hidrotratar diesel que ya se ha desulfurado previamente, es obtener un producto de mejor calidad pues el contenido de azufre disminuye aún más. El diesel previamente desulfurado no cumple con la concentración de azufre por lo que debe acondicionarse con el empleo de otros procesos. El procesamiento simultáneo con aceite vegetal puede ser una alternativa para disminuir el contenido de azufre en el producto final y mejorar sus propiedades físicas y químicas.

### 2.5. Caracterización de las cargas y productos.

Se determinaron las propiedades previamente de la carga alimentada al reactor para cuantificar la densidad, viscosidad y contenido de azufre. El diesel renovable obtenido al hidrotratar diesel/aceite y gasóleo atmosférico/aceite también se caracterizó para determinar su densidad, viscosidad y contenido de azufre.

### 2.5.1. Análisis de la densidad y viscosidad.

La densidad, la viscosidad dinámica y cinemática se midieron en un densímetro/viscosímetro digital de la marca Anton Paar modelo SVM 3000 Stabinger que tiene un intervalo de medición de viscosidad dinámica de 0.2-20,000 mPa s y de 0.65-3.00 g/cm<sup>3</sup> para la densidad. Las muestras se pueden analizar a distintas temperaturas en el intervalo de 15-105°C. En la **Figura 2.2** se muestra una imagen del equipo usado. La muestra se inyecta con una jeringa y se ajusta la temperatura a la cual se desea realizar el análisis, mismo que tarda aproximadamente 1 min. El equipo permite ajustar distintas temperaturas para analizar una misma muestra. La temperatura de análisis fue 20°C.



Figura 2.2. Densímetro/viscosímetro usado.

### 2.5.2. Análisis del contenido de azufre.

El contenido de azufre se determinó en un analizador marca Horiba modelo SLFA-2100 basado en el principio de fluorescencia por rayos X. El intervalo de medición del equipo es hasta 10% peso de azufre en muestras líquidas y el límite de detección es de 5 ppm. El análisis es no destructivo y requiere de 10 mL de muestra que se vacía en un portamuestras y se coloca en la cámara de análisis. El equipo se encuentra calibrado con distintas curvas basadas en el contenido de azufre de muestras patrón. Según el contenido aproximado de azufre de la muestra por analizar, se selecciona la curva de medición más apropiada. El análisis se realiza por triplicado y se obtiene el promedio de la medición, que se considera como el contenido de S que posee la muestra. En la **Figura 2.3** se muestra una imagen del analizador de azufre usado.



Figura 2.3. Analizador de azufre.

### 2.6. Análisis de la cinética de hidrodesulfuración de distintas cargas.

La velocidad de reacción determina las propiedades más importantes de una reacción, como son, actividad del catalizador, energía de activación, calidad del producto, etc. La cinética de la reacción se analizó mediante un modelo de ley de potencias que toma en cuenta sólo la concentración del azufre en la carga (diesel/aceite y gasóleo atmosférico/aceite). El hidrógeno, al estar en gran exceso se considera que no sufre variaciones significativas en su concentración por lo que se puede agrupar dentro de la constante cinética. Adicionalmente, como se usó un catalizador comercial de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que es útil para desulfurar, este es trilobular por lo que la cinética que se obtuvo fue extrínseca debido a que no se minimizaron los gradientes de difusión, sin embargo, debido a la agitación alta y a que se trata de aceite con gasóleo o diesel, se puede considerar que el transporte externo de masa puede ser insignificante.

En la **Ecuación 2.1** se muestra el modelo usado para determinar la constante cinética dependiendo del orden de la reacción, si es igual a *1* o en general, de orden *n*.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_o}{C} \qquad n = 1$$
$$k = \frac{1}{t(n-1)} [C^{1-n} - C_o^{1-n}] \qquad n \neq 1$$

Ecuación 2.1

Una vez que se determina la constante cinética para cada temperatura de reacción (330, 340 y 350°C) se usa la ecuación de Arrhenius para determinar la energía de activación que es una medida de la energía mínima requerida para que se efectúe la reacción. En la **Ecuación 2.2** se muestra la ecuación de Arrhenius en su forma exponencial y en forma lineal.

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$$
$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R}\frac{1}{T}$$

F۰

Ecuación 2.2

donde  $E_A$  es la energía de activación, R es la constante de los gases ideales (1.987 cal/mol K), T es la temperatura absoluta de la reacción en Kelvin y A es el factor pre-exponencial. Al usar la forma lineal de la ecuación de Arrhenius se requiere alimentar el recíproco de la temperatura y el logaritmo natural de la constante cinética obtenida a esa temperatura para efectuar una regresión lineal de los datos y obtener tanto la energía de activación como el factor pre-exponencial.

# **CAPÍTULO 3**

# DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- 3.1. Caracterización de las cargas usadas.
- 3.2. Caracterización del diesel renovable a partir de diesel/aceite.
- 3.3. Caracterización del diesel renovable a partir de GLP/aceite.
- 3.4. Determinación de los parámetros cinéticos en la obtención de diesel renovable.

### 3.1. Caracterización de las cargas usadas.

Las dos cargas hidroprocesadas: gasóleo ligero primario/aceite (GLP/aceite) y diesel/aceite, tuvieron menor contenido de azufre y fueron menos densas que el GLP y diesel puros. El diesel desulfurado posee una cantidad reducida de azufre, sin embargo, así como tal no puede usarse como combustible en motores de diesel ya que debe acondicionarse previamente sometiéndose por ejemplo, a un proceso de adsorción de azufre con materiales sólidos o bien, recurrir a la hidrodesulfuración profunda para eliminar dicho contaminante y llevarlo a niveles menores a 10 ppm. En la **Tabla 3.1** se muestran las propiedades del aceite, GLP, diesel, GLP/aceite y diesel/aceite.

•	•	•		-	
Propiedad	Aceite	GLP	Diesel	GLP/aceite	Diesel/aceite
Contenido de azufre, % peso	0.003	1.287	0.069	1.061	0.064
Densidad a 20°C, g/cm <sup>3</sup>	0.916	0.856	0.841	0.875	0.856
Viscosidad cinemática a 20°C, mm <sup>2</sup> /s	72.509	13.487	6.850	11.047	17.326
Viscosidad dinámica a 20°C, mPa s	66.426	10.846	5.761	9.457	15.164

Tabla 3.1. Propiedades físicas y químicas de las cargas usadas.

Se puede observar de la tabla anterior que la adición de aceite al GLP y diesel prácticamente no cambia la densidad respecto al GLP y diesel puros. Sin embargo, la viscosidad sí aumenta en el caso de la mezcla de diesel/aceite debido a que el aceite e más viscoso que el diesel. En el caso del GLP, su viscosidad disminuye ligeramente cuando se adiciona el aceite de piñón. La propiedad que más varía es el contenido de azufre, ya que se aprecia que al agregar aceite disminuye la concentración de azufre.

La proporción en que se adicionó el aceite al GLP o diesel fue de 20% volumen tratando de que el contenido de aceite no fuera demasiado alto. La presencia del aceite mejora las propiedades del producto hidrotratado porque al procesarse simultáneamente, se convierte en un buen aditivo que mejora la lubricidad y disminuye el contenido de azufre en el diesel renovable.

### **3.2.** Caracterización del diesel renovable a partir de diesel/aceite.

El procesamiento simultáneo de diesel con aceite de piñón ayuda a disminuir la cantidad de azufre en el producto final. El diesel pretratado no cumple aún con las normas ambientales por lo que debe acondicionarse. Como resultado de este trabajo, un proceso alternativo consiste en la adición de aceite al diesel para reducir la concentración del azufre obteniendo diesel de mejor calidad.

Como se puede apreciar en la **Figura 3.1**, el contenido de azufre disminuyó al compararse la hidrodesulfuración del diesel/aceite respecto al diesel puro a distintas temperaturas de reacción y 4.5 h.



Figura 3.1. Contenido de azufre en % peso en el producto al hidrotratar diesel puro y diesel/aceite.

Como se puede observar, la diferencia del contenido de azufre al hidrotratar diesel y aceite puro no es muy alta lo cual es una consecuencia de que el diesel previamente desulfurado contiene una baja concentración de este contaminante, sin embargo, se trata de compuestos refractarios de azufre, como dibenzotiofeno o dimetil dibenzotiofeno (**Stanislaus y col., 2010**) que se eliminan con dificultad de la corriente de hidrocarburos. A pesar de este problema, el beneficio de adicionar aceite es evidente ya que disminuye el contenido de azufre en el diesel renovable obtenido.

En la **Tabla 3.2** se muestra la densidad y viscosidad del diesel renovable obtenido de la carga diesel/aceite hidrotratada a distintos tiempos y temperaturas de reacción.

330°C			340°C			350°C			
ι, π	ρ	ν	μ	ρ	ν	μ	ρ	ν	μ
1.5	0.849	9.780	8.299	0.847	9.412	7.971	0.847	9.518	8.063
3.0	0.845	8.875	7.503	0.842	8.265	6.960	0.840	7.796	6.547
4.5	0.840	7.888	6.628	0.837	7.250	6.069	0.834	6.906	5.756

Tabla 3.2. Densidad y viscosidad a 20°C del diesel renovable obtenido a partir de diesel/aceite.

 $\rho$ : densidad (g/cm<sup>3</sup>); v: viscosidad cinemática (mm<sup>2</sup>/s);  $\mu$ : viscosidad dinámica (mPa s)

Se puede observar que la densidad y viscosidad disminuyen conforme aumenta el tiempo y la temperatura de reacción de acuerdo con la tendencia esperada, ya que con condiciones de reacción más severas se espera que las propiedades del diesel renovable sean mejores.

Asimismo, en la **Tabla 3.3** se presenta el contenido de azufre en el diesel renovable obtenido a distintos tiempos y temperaturas de reacción. Este heteroelemento se elimina en forma de  $H_2S$  y disminuye su concentración conforme las condiciones de reacción son más severas, siguiendo la tendencia del comportamiento de la densidad y viscosidad.

	de reacción a partir de diesel/aceite.					
-	+ b	Temperat	tura de rea	cción, °C		
1, n 330		330	340	350		
-	1.5	0.057	0.034	0.029		
	3.0	0.040	0.031	0.028		
	4.5	0.033	0.030	0.027		

Tabla 3.3. Concentración de azufre en el diesel renovable obtenido a distintas condiciones de reacción a partir de diesel/aceite.

En la **Figura 3.2** se observa el comportamiento de la disminución de azufre en función del tiempo de reacción. El efecto más notorio en la disminución de la concentración de azufre se encuentra a la temperatura de 330°C, sin embargo, a temperaturas mayores, la disminución no es tan drástica. Esto puede atribuirse a que los compuestos sulfurados presentes todavía en el diesel renovable son de naturaleza más refractaria y por lo tanto son los más difíciles de remover con el catalizador y las condiciones de reacción usadas.



Figura 3.2. Concentración de azufre en el diesel renovable en función del tiempo a distintas temperaturas de reacción a partir de diesel/aceite.

### 3.3. Caracterización del diesel renovable a partir de GLP/aceite.

En la **Figura 3.3** se muestra el contenido de azufre en función de la temperatura a un tiempo de reacción de 4.5 h. Se puede observar que nuevamente el contenido de azufre en el diesel renovable disminuyó cuando se compara la concentración del contaminante respecto al hidrotratamiento del GLP puro. La concentración de azufre es mayor que en el caso del diesel/aceite ya que existe una gran amplia variedad de compuestos de azufre, desde los más fáciles de remover hasta los más difíciles (**Scherzer y Gruia, 1996**).



Figura 3.3. Contenido de azufre en % peso en el producto al hidrotratar GLP puro y GLP/aceite.

En la **Tabla 3.4** se presenta la densidad y viscosidad del diesel renovable en función de distintos tiempos y temperaturas de reacción. Se puede observar que la densidad y viscosidad, tanto dinámica como cinemática, disminuyen gradualmente conforme se incrementa el tiempo y temperatura de reacción.

t <i>,</i> h		330°C			340°C			350°C	
	ρ	ν	μ	ρ	ν	μ	ρ	ν	μ
1.5	0.869	16.421	14.262	0.867	14.910	12.917	0.867	15.470	13.412
3.0	0.866	14.787	12.800	0.865	14.332	12.391	0.862	13.297	11.465
4.5	0.861	12.888	11.090	0.860	12.498	10.747	0.858	12.461	10.689

Tabla 3.4. Densidad y viscosidad a 20°C del diesel renovable obtenido a partir de GLP/aceite.

 $\rho$ : densidad (g/cm<sup>3</sup>); v: viscosidad cinemática (mm<sup>2</sup>/s);  $\mu$ : viscosidad dinámica (mPa s)

Un comportamiento similar a la disminución de la densidad y viscosidad se observa para el contenido de azufre en el diesel renovable y en la **Tabla 3.5** se muestra la variación de su concentración a distintos tiempos y temperaturas de reacción.

Tabla 3.5. Concentración de azufre en el diesel renovable obtenido a distintas condiciones de reacción a partir de GLP/aceite

de reaccion à partir de GLP/aceite.					
t <i>,</i> h	Temperatura de reacción, °C				
	330	340	350		
1.5	1.041	1.034	1.029		
3.0	1.038	1.033	1.024		
4.5	1.037	1.031	0.958		

La disminución del contenido de azufre se observa gráficamente en la Figura 3.4.



Figura 3.4. Concentración de azufre en el diesel renovable en función del tiempo a distintas temperaturas de reacción a partir de GLP/aceite.

A diferencia del caso del hidrotratamiento del diesel/aceite, la presencia de compuestos de azufre es más amplia en el gasóleo atmosférico por lo que se requieren condiciones más drásticas para lograr un producto con mejores propiedades. Por esta razón, a 350°C se tiene una disminución del contenido de azufre mayor que a 330 y 340°C.

### 3.4. Determinación de los parámetros cinéticos en la obtención de diesel renovable.

Para la determinación de los parámetros cinéticos de la reacción de hidrodesulfuración del diesel/aceite y GLP/aceite se usó un modelo de ley de potencias. Se consideró que el hidrógeno se encuentra en exceso por lo que la velocidad de reacción no depende de su concentración ya que esta se mantiene prácticamente constante.

La secuencia de cálculo consistió en despejar la constante cinética proponiendo un orden de reacción, que generalmente va de 0 a 3. De acuerdo con el orden propuesto, se usa la **Ecuación 2.1** para n=1 ó n≠1, para calcular la constante *k* a cada tiempo de reacción y a una temperatura. Si el orden propuesto permite obtener constantes cinéticas similares entre sí, se asume que el orden es correcto, de lo contrario, se tiene que suponer un nuevo valor del orden de reacción *n*. Se sigue el mismo procedimiento para las demás temperaturas, de modo que se obtendrá una constante promedio a 330, 340 y 350°C. Este método se conoce como método integral y su uso resulta muy fácil siendo recomendable cuando las expresiones cinéticas son sencillas y corresponden a reacciones elementales (**Ancheyta y Valenzuela, 2002; Fogler, 2001**).

### 3.4.1. Cinética para la obtención de diesel renovable a partir de diesel/aceite.

El orden de la reacción se ajustó a n=1. Tomando en cuenta la concentración de azufre en el diesel renovable como se mostró en la **Tabla 3.3**, para cada tiempo de reacción y una misma temperatura se obtuvo un valor de la constante cinética k que fue similar para todos los tiempos de reacción. Posteriormente, se promediaron los valores de la constante a esa misma temperatura y se obtuvo una k promedio. Esta constante agrupa el término de la concentración de hidrógeno. En la **Tabla 3.6** se muestran los valores de la constante promedio obtenidos a las tres temperaturas de reacción.

Tabla 3.6. Constantes cinéticas obtenidas a distintas temperaturas en el hidrotratamiento de

diesel/aceite.					
Constante promedio	330°C	340°C	350°C		
k	0.121	0.253	1.421		

Como es de esperarse, los valores de k se incrementan conforme aumenta la temperatura indicando que la reacción se efectúa con mayor rapidez que a menores temperaturas.

Con el uso de la **Ecuación 2.2** en forma lineal se calcula la energía de activación de la reacción. La abscisa es 1/T mientras que la ordenada es *Ln k* y como se conoce esta información experimental, se puede realizar una regresión lineal para encontrar el valor de la energía de activación de la reacción. También se puede representar gráficamente *Ln k* vs 1/T como se muestra en la **Figura 3.5**. En dicha figura también se observa el coeficiente de correlación y la ecuación de la línea recta que mejor ajusta los datos.



Figura 3.5. Gráfica de Arrhenius para la determinación de la energía de activación en la obtención de diesel renovable a partir de diesel/aceite.

Se observa que el ajuste en general es bueno (R=0.972). De la pendiente de la recta se puede obtener la energía de activación como se muestra a continuación:

E<sub>A</sub> = 46,254 x 1.987 = 91,900 cal/mol.

El factor pre-exponencial es:

Ln A = 74.405

por lo tanto, A=2.059x10<sup>32</sup>.

### 3.4.2. Cinética para la obtención de diesel renovable a partir de GLP/aceite.

El orden de la reacción se ajustó a n=1 al igual que en el caso anterior y el procedimiento de cálculo fue el mismo que se indicó en el apartado 3.4.1. Con base en los resultados mostrados en la **Tabla 3.5** de concentración de azufre en el diesel renovable, los valores promedio de la constante cinética se muestran en la **Tabla 3.7** donde se puede observar que conforme aumenta la temperatura aumenta la constante cinética y en consecuencia también aumenta la velocidad de reacción. Un incremento de 20°C en la temperatura de

reacción hace que la reacción aumente 10 veces, como se puede apreciar en los valores de k a dichas temperaturas.

Tabla 3.7. Constantes cinéticas obtenidas a distintas temperaturas en el hidrotratamiento de

GLP/aceite.					
Constante promedio	330°C	340°C	350°C		
k	0.004	0.017	0.045		

La energía de activación se calculó con la forma lineal de la **Ecuación 2.2** siendo 1/T la abscisa mientras que la ordenada es *Ln k*. La regresión lineal permitió obtener la pendiente de la línea recta que se definió como  $-E_A/R$  como se muestra en la **Figura 3.6** donde se observa también el coeficiente de correlación.



Figura 3.6. Gráfica de Arrhenius para la determinación de la energía de activación en la obtención de diesel renovable a partir de GLP/aceite.

El ajuste del modelo a los datos experimentales es muy bueno en este caso ya que se tiene un coeficiente de correlación cercano a la unidad (R=0.996). A partir de la pendiente de la recta se puede obtener la energía de activación, que se calcula como se muestra a continuación:

E<sub>A</sub> = 43,720x 1.987 = 86,850 cal/mol.

El factor pre-exponencial es:

Ln A = 67.121

por lo tanto,  $A=1.413 \times 10^{29}$ .

La diferencia entre la energía de activación para el hidrotratamiento de diesel/aceite y GLP/aceite es de 5,050 cal/mol, siendo más baja en el caso de GLP/diesel, lo cual se debe a que el GLP presenta una variedad más amplia de compuestos de azufre comparado con el diesel que únicamente posee compuestos refractarios de azufre.

Se ha reportado que la reacción con gasóleo típicamente sigue una cinética de primer orden (n=1) y tiene una energía de activación de aproximadamente 50,000 cal/mol (**Scherzer y Gruia, 1996**). En este trabajo, para ambas cargas hidrotratadas (diesel/aceite y GLP/aceite) el orden de reacción también se ajustó a n=1, sin embargo, la energía de activación es casi el doble por el efecto que tiene la adición del aceite. Durante el hidrotratamiento simultáneo del aceite con diesel o GLP, se tienen que hidrogenar los dobles enlaces del aceite y romperse el enlace con oxígeno liberando CO<sub>2</sub> y CO lo cual incrementa la energía requerida para la formación del complejo activado y que corresponde a la energía de activación de la reacción.

Se puede observar que a pesar de que la adición de aceite al diesel o GLP es sólo de 20% volumen, su efecto en la energía de activación es significativo porque puede existir competencia por los sitios activos hidrogenantes en el catalizador por parte de las especies de azufre y las especies oxigenadas e insaturadas del aceite vegetal. Cuando se procesa únicamente aceite en presencia de un catalizador comercial CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se ha reportado que la energía de activación durante la eliminación de oxígeno es de aproximadamente 30,000 cal/mol (**Sebos y col., 2009**). El aporte en el incremento de la energía de activación por parte del aceite es significativo como puede concluirse a partir de los trabajos reportados en la literatura por lo que es de esperarse que la energía de activación durante el procesamiento de aceite en diesel o GLP sea mayor a la de del procesamiento de gasóleo puro como se ha reportado en la literatura.

Se ha reportado también durante el hidrotratamiento catalítico que la eliminación de oxígeno del aceite procede mediante la formación de vapor de agua que puede desactivar gradualmente el catalizador y con ello reducir su actividad catalítica. En tal caso, resulta más afectado un catalizador de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que uno de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ya que este último presenta mejor resistencia al agua y se desactiva menos (**Senol y col., 2005**).

Hasta ahora, en la literatura revisada no se ha encontrado un valor de la energía de activación durante el hidrotratamiento de aceites vegetales y corrientes de petróleo por lo que este estudio puede considerarse como una contribución en ese campo.

# CONCLUSIONES

Con el desarrollo de este trabajo se pudo comprobar que el aceite de piñón mezclado con diesel o gasóleo atmosférico se puede transformar en diesel de buena calidad con menor densidad, viscosidad y contenido de azufre que el diesel renovable obtenido mediante hidrotratamiento de gasóleo o diesel puro en las mismas condiciones de reacción que las mezclas con aceite e hidrocarburos.

Las propiedades del diesel renovable fueron mejores cuando la temperatura de reacción se incrementó.

El catalizador de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usado fue adecuado porque permite eliminar los compuestos de azufre en el diesel o gasóleo mejorando las propiedades del producto hidrotratado y disminuyendo la concentración de estos en el diesel renovable.

El orden de la reacción fue n=1 para las cargas estudiadas: diesel/aceite y GLP/aceite. La energía de activación fue 91,900 cal/mol y el factor pre-exponencial de 2.059x10<sup>32</sup> para la reacción con diesel/aceite. Para la carga GLP/aceite, la energía de activación fue 86,850 cal/mol y el factor pre-exponencial de 1.413x10<sup>29</sup>.

El ajuste del modelo cinético a los datos experimentales fue adecuado aunque en el caso de la carga GLP/aceite, el coeficiente de correlación fue mayor que para la carga diesel/aceite.

La adición de aceites vegetales a corrientes de petróleo para su hidrotratamiento simultáneo contribuye a reducir el volumen de hidrocarburos que tiene que procesarse para producir una determinada cantidad de combustible líquido. Adicionalmente, el diesel renovable producido contribuye emitiendo menos contaminantes atmosféricos.

# RECOMENDACIONES

Como parte del trabajo futuro, se recomienda:

Usar distintos tipos de catalizador, como  $NiMo/Al_2O_3$  ó Pt/zeolita para mejorar el rendimiento de isoparafinas.

Sintetizar distintos tipos de catalizadores que sean convenientes para usarse con cargas de aceite provenientes de nuestro país y cuya función principal sea hidrogenar los dobles enlaces de los aceites vegetales y eliminar el oxígeno de los mismos.

Hidrotratar aceites en forma pura para obtener combustibles renovables no sólo en el intervalo del diesel, sino de la gasolina y queroseno ya que este último es un constituyente principal de la turbosina.

Recolectar y caracterizar distintos tipos de aceites vegetales no comestibles en nuestro país y posteriormente estudiar su hidrotratamiento en forma pura o combinada con corrientes de petróleo.

Variar la proporción del aceite respecto a la corriente de hidrocarburo y encontrar la más adecuada para obtener un combustible renovable con buenas propiedades físicas y químicas.

Realizar pruebas a nivel de planta piloto en reactores continuos para estudiar la desactivación del catalizador durante periodos prolongados de tiempo.

### Referencias bibliográficas.

Ancheyta, J., Valenzuela, M. A. Cinética Química para Sistemas Homogéneos. Instituto Politécnico Nacional, México. 2002.

Aves, R., Smith, J. Systems and methods of generating renewable diesel. US Patent 2010/0155296 A1. 2010.

Barsic, N. J., Humke, A. L. Performance and emission characteristics of a naturally aspirated diesel engine with vegetable oil fuels. SAE paper 810262.

Bezergianni, S., Kalogianni, A. Hydrocracking of used cooking oil for biofuels production. Bioresource Technology 100 (17) (2009) 3297-3932.

Bezergianni, S., Voutetakis, S., Kalogianni, A. Catalytic hydrocracking of fresh and used cooking oil. Industrial and Engineering Chemistry Research 48 (18) (2009) 8402-8406.

Burch, R., Collins, A. Metal sulfide-support interactions. Journal of Catalysis 97 (2) (1986) 385-389.

Charusiri, W., Yongchareon, W., Vitidsant, T. Conversion of used vegetable oils to liquid fuels and chemicals over HZSM-5, sulfated zirconia and hybrid catalysts. Korean Journal of Chemical Engineering 23 (3) (2006) 349-355.

Coonradt, H. L., Garwood, W. E. Mechanism of hydrocracking. Reactions of paraffins and olefins. Industrial and Engineering Chemistry Research 3 (1) (1964) 38-45.

Craig, W. K., Soveran, D. W. Production of hydrocarbons with a relatively high cetane rating. US Patent No. 4992605. 1991.

Da Rocha Filho, G. N., Brodzki, D., Djega-Mariadassou, G. Formation of alkenes, alkylcycloalkenes and alkylbenzenes during catalytic hydrocracking of vegetable oils. Fuel 72 (4) (1993) 543-549.

Donnis, B., Egeberg, R. G., Blom, P., Knudsen, K. G. Hydroprocessing of bio-oils and oxygenates to hydrocarbons. Understanding the reaction routes. Topics in Catalysis 52 (3) (2009) 229-240.

Duarte, F. A., Soares, W., Ferreira, A. E. Ximenes, L. M., Gomes, J. R. Process to obtain n-paraffins from vegetable oil. US Patent 2007/0260102 A1. 2007.

Elliott, D. C. Historical developments in hydroprocessing bio-oils. Energy and Fuels 21 (3) (2007) 1792-1815.

Fernando, S., Adhikari, S., Chandrapal, C., Murali, N. Biorefineries: current status, challenges, and future direction. Energy and Fuels 20 (4) (2006) 1727-1737.

Fogler, H. S. Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. Tercera Edición. Pearson Educación, México. 2001.

Furimsky, E., Massoth, F. E. Deactivation of hydroprocessing catalysts. Catalysis Today 52 (4) (1999) 381-495.

Furimsky, E. Catalytic hydrodeoxygenation. Applied Catalysis A 199 (2) (2000) 147-190.

Gomes, J. R. Vegetable oil hydroconversion process. US Patent No. 2006/0186020 A1. 2006.

Grange, P., Vanhaeren, X. Hydrotreating catalysts, and old story with new challenges. Catalysis Today 36 (4) (1997) 375-391.

Gusmao, J., Brodzki, D., Djega-Mariadassou, G., Frety, R. Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO<sub>2</sub> and sulphided NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Catalysis Today 5 (4) (1989) 533-544.

Guzman, A., Torres, J. E., Prada, L. P., Nuñez, M. L. Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale. Catalysis Today 156 (1-2) (2010) 38-43.

Hawkins, C. S., Fuls, J. Comparative combustion studies on various plant oils esters and the long term effects onf an ethyl ester on a compression ingnition engine. Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels. ASAE, Fargo, USA. August, 1982, 312-328.

Heywood, J. B. Internal Combustion Engine Fundamentals. MacGrawHill, New York. 1988.

Herskowitz, M., Landau, M., Reizner, I., Kaliya, M. Production of diesel from vegetable and animal oils. US Patent No. 2006/0207166 A1. 2006.

Howard, F. R. Handbook of Commercial Catalysts: Heterogeneous Catalysts. CRC Press-Taylor and Francis, New York. 2000.

Huber, G. W., Iborra, S., Corma, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry catalysts, and engineering. Chemical Reviews 106 (9) (2006) 4044-4098.

Huber, G. W., O'Connor, P., Corma, A. Processing biomass in conventional oil refineries: production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vaccum oil mixtures. Applied Catalysis A. 329 (1) (2007) 120-129.

Janssens, J. P., Elst, G., Schrikkema, E. G., van Langeveld, A. D., Sie, S. T., Moulijn, J. A. Development of a mechanistic picture of the hydrodemetallization reaction of metallotetraphenylprophyrin on a molecular level. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 115 (1-2) (1996) 465-473.

Kalnes, T. A., Koers, K. P., Marker, T., Shonnard, D. R. A technoeconomic and environmental life cycle comparison of green diesel to biodiesel and syndiesel. AIChE Journal 28 (1) (2009) 111-120.

Kalnes, T., Marker, T., Shonnard, D. Green diesel: a second generation biofuel. International Journal of Chemical Reactor Engineering 5 (1) (2007) A48.

Kim, S. C., Simons, J., Massoth, F. E. HDN activities of methyl-substituted quinolines. Journal of Catalysis. 212 (2) (2002) 201-206.

Knothe, G. Biodiesel and renewable diesel: a comparison. Progress in Energy and Combustion Science 36 (3) (2010) 364-373.

Kubicka, D., Kaluza, L. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. Applied Catalysis A 372 (2) (2010) 199-208.

Kubicka, D., Simacek, P., Zilkova, N. Transformation of vegetable oils into hydrocarbons over mesoporous-alumina-supported CoMo catalysts. Topics in Catalysis 52 (1-2) (2009) 161-168.

Lee, D. S., Noh, B. S., Bae, S. Y., Kim, K. Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics. Analytica Chimica Acta 358 (2) (1998) 163-175.

Liu, Y., Sotelo-Boyás, R., Murata, K., Minowa, T., Sakanishi, K. Hydrotreatment of Jatropha oil to produce green diesel over trifunctional Ni-Mo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Chemistry Letters 38 (6) (2009) 552-554.

Martínez-Herrera, J., Siddhuraju, P., Francis, G., Dávila-Ortíz, G., Becker, K. Chemical composition, toxic/antimetabolic constituents, and effects of different treatments on their levels, in four provenances of *Jatropha curcas L*. from Mexico. Food Chemistry 96 (1) (2006) 80-89.

Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K., Dalai, A. K. Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2) (2010) 578-597.

Pischinger, G. H., Falcon, A. M. Methylesters of plant oils and diesel fuels, either straight or in blends. Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels. ASAE, Fargo, USA. August, 1982, 198-208.

Scherzer, J., Gruia, A. J. Hydrocracking Science and Technology. Marcel Dekker Inc., New York. 1996.

Sebos, I., Matsoukas, A., Apostolopoulos, V., Papayannakos, N. Catalytic hydroprocessing of cottonseed oil in petroleum diesel mixtures for production of renewable diesel. Fuel 88 (1) (2009) 145-149.

Senol, O. I., Viljava, T.-R., Krause, A. O. I. Hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: the effect of water. Catalysis Today 106 (1-4) (2005) 186-189.

Simacek, P., Kubicka, D., Kubickova, I., Homola, F., Pospisil, M., Chudoba, J. Premium quality renewable diesel fuel by hydroprocessing of sunflower oil. Fuel 90 (7) (2011) 2473-2479.

Sivasamy, A., Cheah, K. Y., Fornasiero, P., Kemausuor, F., Zinoviev, S., Miertus, S. Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils. ChemSusChem 2 (4) (2009) 278-300.

Snare, M., Kubickova, I., Maki-Arvela, P., Chichova, D., Eranen, K., Murzin, D. Y. Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons. Fuel 87 (6) (2008) 933-948.

Sotelo-Boyás, R., Liu, Y., Minowa, T. Production of green diesel by hydrocracking of canola oil on Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-zeolitic based catalysts. The AIChE 2008 Annual Meeting. Philadelphia, USA. 2008.

Sotelo-Boyás, R., Liu, Y., Minowa, T. Renewable diesel production from the hydrotreating of rapeseed oil with Pt/zeolite and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Industrial and Engineering Chemistry Research 50 (5) (2011) 2791-2799.

Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. Catalysis Today 153 (1-2) (2010) 1-68.

Stumborg, M., Wong, A., Hogan, E. Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement. Bioresource Technology 56 (1) (1996) 13-18.

Templis, Ch., Vonortas, A., Sebos, I., Papayannakos, N. Vegetable oil effect on gasoil HDS in their catalytic co-hydroprocessing. Applied Catalysis B 104 (3-4) (2011) 324-329.

Topsoe, H., Clausen, S. B., Franklin, M. E. Hydrotreating Catalysts, Science and Technology. Springer, Germany. 1996.

Walendziewski, J., Stolarski, M., Luzny, R., Klimek, B. Hydroprocessing of light gas oil-rape oil mixtures. Fuel Processing Technology 90 (5) (2009) 686-691.