



UNIVERSIDAD
DE LA REPUBLICA
URUGUAY



Hidrotratamiento catalítico de grasas y aceites comestibles para la producción de biocombustibles

Área Grasas y Aceites/Departamento de Ciencia y Tecnología de los Alimentos
(CYTAL)

Ing. Alim. Elisa Volonterio Fabiano

Tesis de Doctorado

Presentada como uno de los requisitos para el título de Doctor

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química

Universidad de la República

Programa de Desarrollo de Ciencias Básicas- Química

Montevideo - Uruguay

Diciembre-2022

Hidrotratamiento catalítico de grasas y aceites comestibles para la producción de biocombustibles

Tribunal:

Dra. Andrea De León

*Laboratorio de Físicoquímica de Superficies, DETEMA, Facultad de Química, UDELAR,
Montevideo, Uruguay.*

Dr. Alexis Rafael Velez

*Investigador Adjunto del CONICET, Instituto de Desarrollo en Ingeniería de Procesos y
Química Aplicada (IPQA-UNC-CONICET), Universidad Nacional de Córdoba, Argentina*

Ing. Quím. Nikolai Guchin

*Jefe de Desarrollo de Energías Renovables, ANCAP, Uruguay.
Cátedra de Proyectos Industriales, Instituto de Ing. Química,
Facultad de Ingeniería, UDELAR*

Directores:

Dr. Iván Jachmanián

*Área Grasas y Aceites, Departamento de Ciencia y Tecnología de Alimentos,
Facultad de Química, UDELAR*

Dr. Ignacio Vieitez

*Área Tecnología de Alimentos, Departamento de Ciencia y Tecnología de Alimentos,
Facultad de Química, UDELAR*

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, mis padres y mis hermanos, porque me enseñaron que las metas se logran con dedicación, perseverancia y esfuerzo.

Al tío José, que fue un pilar fundamental en este logro. A Dora, Augusto y Katia, que siempre me acompañaron, estando lejos o cerca.

A Maxi, por la paciencia y la comprensión y por siempre estar conmigo en las buenas y en las malas, sos un pilar fundamental en mi vida.

A mis amigas, Meche, Noe, Lore, Emi, Majo, Fio, Luchi, Anto, a todas ellas que siempre me escucharon y me alentaron a seguir adelante.

A Guz, porque siempre sus palabras me ayudaron a seguir.

En especial quiero agradecer, al grupo de amigos que me dejó esta facultad, Nico C, Nico F y Lu, con los que siempre una risa puede más.

A mis compañeros del Área Grasas y Aceites, Naty, Jime, Bruno y Nadia, por acompañarme en este proceso y confiar en mí.

A Gonza, que me ayudó en la generación de resultados y formó parte de este crecimiento.

A mis directores de tesis, Dr. Iván Jachmanián y el Dr. Ignacio Vieitez, por la guía.

A mi amigo, Joaquín Grassi del DETEMA por la colaboración en los análisis y la interpretación de los resultados de difracción de rayos X.

A Ceci Dauber y Adri Fernandez, del CYTAL, por la colaboración con el análisis estadístico.

Al Dr. Juan Bussi y Dr. Jorge Catiglioni del DETEMA, por la colaboración en la preparación de y sulfuración del catalizador NiMo.

Al Dr. Alejandro Amaya del DETEMA, por la colaboración en la caracterización textural de los catalizadores.

Al Dr. Martin Mittelbach y la gente del laboratorio, por recibirme en Graz (Austria) y colaborar con el equipamiento para los análisis de los productos generados, realizada en el marco de la pasantía de la tesis de posgrado.

RESUMEN

Los triglicéridos, principal componente de las grasas y aceites de origen vegetal o animal, son una importante fuente renovable de energía y han sido utilizados con este fin de diferente manera.

Una opción de creciente interés consiste en convertirlos mediante un proceso conocido como hidrotratamiento catalítico, el cual consiste en someterlos a alta temperatura y presión de hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado para convertirlos en una mezcla de parafinas e isoparafinas aptas para ser usadas como biocombustible. Actualmente, aparece como una de las tecnologías más convenientes disponibles para la generación de biocombustibles totalmente compatibles con los combustibles líquidos tradicionales derivados del petróleo. Adicionalmente, se trata de una tecnología versátil, lo que permite dirigir el proceso a la obtención de combustibles tipo gasoil (Green diésel) o combustible para aviación (biojet fuel), según el rango de largos de cadena de los hidrocarburos del producto y teniendo en cuenta las ramificaciones. Asimismo, los subproductos que se generan son de mayor valor que la glicerina de baja calidad asociada a la producción de biodiesel, ya que en su lugar se obtiene propano. Adicionalmente, se generan subproductos gaseosos como CO y CO₂, con potencial para ser utilizados en otros procesos de síntesis.

En esta Tesis se estudió el hidrotratamiento catalítico de aceites y grasas comestibles y aceites de descarte de procesos de fritura, para la obtención de un producto constituido por una mezcla de hidrocarburos apta para ser usada como combustible. Para ello se sintetizaron y caracterizaron distintos catalizadores, que se ensayaron utilizando dos modalidades de reacción, en un reactor discontinuo y en un reactor tubular continuo. En ambos casos se estudió el efecto de las variables operativas sobre el rendimiento del proceso y las características del producto.

Operando el reactor discontinuo a 350 °C y 100 bar de H₂ durante 4 h y realizando purgas regulares utilizando los catalizadores de metales nobles PtO₂ y Pd/Al₂O₃ lograron convertir el aceite de girasol de alto oleico a hidrocarburos en un 93 y 98 %, respectivamente.

Debido al alto costo de los catalizadores anteriores se ensayó un catalizador NiMo/Al₂O₃ comercial, comúnmente utilizado en las refinerías convencionales. Con este catalizador pretratado mediante reducción o sulfuración, se alcanzaron conversiones a hidrocarburos del 40 y 89 %, respectivamente, en las mismas condiciones de reacción mencionadas.

Si bien la sulfuración aumentó notablemente la actividad catalítica del NiMo/ Al₂O₃, se evaluaron alternativas que permitan evitar los inconvenientes asociados a dicho pretratamiento, entre ellas su modificación mediante el agregado de Ce. La catálisis con NiMoCe/Al₂O₃ permitió alcanzar una conversión a HC de 46 % en 4 h de reacción y de 68 % cuando la reacción se prolongó por 2 h adicionales. Como otra alternativa libre de azufre se evaluó la eficiencia de un catalizador novedoso, níquel gadolinio dopado con cerio (Ni-GDC), elaborado mediante combustión de gel, con el cual la conversión a hidrocarburos fue 81 %.

En el caso de los ensayos en modalidad continua se utilizó un reactor tubular vertical conteniendo el lecho catalítico y suministrando en flujo descendente tanto el aceite a tratar como el hidrógeno. El estudio de la reacción bajo esta modalidad es de sumo interés dado que la tecnología es fácilmente integrable al proceso de una refinería de petróleo convencional.

Cuando se ensayó bajo esta modalidad el catalizador NiMoCe/Al₂O₃ previamente reducido para el tratamiento de aceite de girasol alto oleico a 350 °C, 50 mL/min de H₂ a 50 bar y flujo de aceite de 0,10 mL/min se alcanzó una conversión a hidrocarburos del 59 %, algo superior a la obtenida en modalidad discontinua. Sin embargo, cuando se utilizó el catalizador NiMo/Al₂O₃ previamente reducido para el tratamiento del mismo aceite en condiciones similares la conversión a hidrocarburos fue del 100%, lo que indica un desempeño muy superior de este catalizador en continuo que en la modalidad discontinua.

Los resultados obtenidos bajo ambas modalidades de reacción demostraron que el catalizador NiMo/Al₂O₃ representa una alternativa atractiva a los catalizadores de metales nobles, ya que permite alcanzar altas conversiones si se lo trata previamente mediante sulfuración o reducción según se opere en discontinuo o continuo, respectivamente. Adicionalmente, la utilización de Ce ya sea para el dopado del

NiMo/Al₂O₃ o para su uso combinado en Ni-GDC aparece como una alternativa atractiva para evitar la aplicación de sulfuración, si bien requiere de estudios adicionales.

El análisis de la composición de los productos obtenidos mostró una distribución de largos de cadena en los hidrocarburos generados muy dependiente de las condiciones de reacción y del tipo de catalizador utilizado. Es base a esta distribución se analizó el grado de participación de los diferentes tipos de procesos involucrados (hidrodeoxigenación, hidrodecarbonilación, hidrodecarboxilación y cracking). Asimismo, estos fenómenos determinan que es posible en función de los parámetros operativos dirigir en proceso hacia productos con una distribución de largos de cadena más o menos homogénea y enriquecida en determinada fracción según el uso al que se lo destine, lo que aporta gran versatilidad a este proceso.

Tabla de contenidos

1. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTO TEÓRICO	9
2. OBJETIVOS	33
3. MATERIALES Y MÉTODOS	36
4. CARACTERIZACIÓN PRIMARIA DE LOS CATALIZADORES	49
5. HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO DE UN ACEITE VEGETAL EN SISTEMA DISCONTINUO.....	66
6. HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO DE ACEITES OXIDADOS Y DE ACEITES DE FRITURA.....	118
7. HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO DE UN ACEITE VEGETAL EN SISTEMA CONTINUO.....	137
8. CONCLUSIONES GENERALES	162
9. ANEXOS.....	166

LISTA DE ABREVIATURAS

TAG- Triacilgliceroles

DAG- Diacilgliceroles

MAG- Monoacilgliceroles

GLI- Glicéridos

FFA- Ácidos Grasos Libres

HC- Hidrocarburos

HDO- Hidrodeoxigenación

HDCn- Hidrodecarbonilación

HDCx- Hidrodecarboxilación

GD- Green Diesel

BJF- Biojet Fuel

HOSFO- Aceite de girasol alto oleico

RBO- Aceite de salvado de arroz

RBOf- Aceite de salvado de arroz de fritura

RBOox- Aceite de salvado de arroz oxidado

Pox- Producto obtenido del hidrotratamiento de RBO

1. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTO TEÓRICO

Contenido

1. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTO TEÓRICO	9
1.1.- Demanda energética y cambio climático	11
1.1.2.- Consumo energético en Uruguay	12
1.2.- Biocombustibles líquidos derivados de aceites vegetales	16
1.2.1.- Transesterificación de grasas y aceites	18
1.2.2.-Hidrotratamiento catalítico de grasas y aceites	19
1.2.2.1.- Mecanismos de reacción involucrados	20
1.2.2.2.- Catalizadores	23
1.2.2.3.- Situación local y escenario mundial	25
1.3.-Bibliografía	28

1.1.- Demanda energética y cambio climático

La situación económica y la demanda energética mundial están muy ligadas. La humanidad ha experimentado un cambio en sus hábitos y costumbres, que ha incrementado la demanda energética. Existe una relación entre la actividad de los seres humanos con los cambios climáticos, y la responsabilidad en el calentamiento global (IPCC, 2021).

En 2021 la energía eléctrica generada con carbón subió un 9 % respecto a 2020, un nuevo máximo histórico, y un 2 % más que el récord establecido en 2018, siendo el mayor aumento porcentual registrado al menos desde 1985. Este aumento elevó el porcentaje de la energía eléctrica generada a partir de la quema de carbón al 36 % de electricidad mundial. La generación de CO₂ también alcanzó un récord histórico, subió un 7 % en 2021 respecto al 2020 y superó el récord incremental anterior del 3 % en 2018, el mayor incremento porcentual desde 2010 (Ember, 2022).

En 2021, la energía eólica y solar generaron más de una décima parte (10 %) de la electricidad mundial; duplicando la participación que tenía en 2015, cuando se firmó el Acuerdo de París (4,6 %). Las fuentes de electricidad limpia combinadas generaron el 38 % de la electricidad mundial, superando al carbón (36 %) en 2021. En este año, cincuenta y siete países superaron el 10 % de generación de energías eólicas y solar (Ember, 2022).

Las estrategias de cambiar energías de origen fósil (petróleo, carbón y gas natural) por energías renovables (eólica, solar, hidroeléctrica, biocombustibles) deben emplearse para revertir el aumento de las emisiones mundiales, y de esa forma hacer frente al cambio climático (Ember, 2022; Gholizadeh et al., 2016).

Para revertir el impacto climático es necesario mantener el objetivo climático mundial de mantener el aumento de la temperatura media mundial por debajo de 2 °C con respecto a los niveles preindustriales y continuar con el esfuerzo para limitar el aumento de la temperatura a 1,5 °C (ONU, 2015).

Actualmente, la Tierra ya tiene un calentamiento superior a 1,1 °C, con las emisiones que van en aumento. Por lo que, para mantener el calentamiento global por debajo de 1,5 °C acordado en el Acuerdo de París de 2015 en el marco de la conferencia de las

naciones unidas sobre Cambio Climático, es necesario que las emisiones de CO₂ se reduzcan un 45 % para 2030 y que se alcance el cero neto hacia 2050 (ONU, 2021).

Sumado a los esfuerzos por reducir las emisiones de CO₂, se suma el problema de la disminución de los recursos petroleros combinada con una mayor demanda de petróleo e impacto ambiental provocado por la quema de combustibles fósiles, están impulsando la búsqueda de combustibles alternativos renovables (Huber et al., 2007).

1.1.2.- Consumo energético en Uruguay

En el escenario local, el sistema energético uruguayo se caracteriza a través de tres grandes sectores: transformación eléctrica, hidrocarburos y biocombustibles. En el sector de la transformación eléctrica, Uruguay cuenta con cuatro centrales hidroeléctricas, centrales térmicas, generadores eólicos y solares. En 2020, el 76 % de la potencia instalada está basada en fuentes renovables (Ministerio de Industria, 2020).

En el sector hidrocarburos, Uruguay cuenta con una única refinería propiedad de ANCAP con una capacidad actual de 50.000 barriles por día (8000 m³/día). La planta produce principalmente gasoil, gasolinas, fueloil, GLP (supergás y propano) y turbocombustibles. Por último, el sector biocombustibles, estos se emplean principalmente en el sector transporte en mezclas con gasolinas y gasoil. Mediante la Ley 18.195 (14/11/2007), se estableció el marco legal para la producción, comercialización y utilización de agrocombustibles en el país. Existen casos puntuales en los cuales, se exportó bioetanol al mercado chileno y se exportó biodiesel al mercado holandés.

En la elaboración de biocombustibles, ALUR tiene dos plantas ubicadas al norte del país para la elaboración de bioetanol y en Montevideo tiene dos plantas de elaboración de biodiesel, pero actualmente no están operativas. Las fuentes de energía consumidas en Uruguay son de diferentes fuentes como derivados del petróleo, biomasa, electricidad, biocombustibles y gas natural, en la Figura 1.1 muestra el consumo energético por fuente. En 2020, el consumo energético fue liderado por la biomasa con un 39 % y superó a los derivados del petróleo (37 %). Sin embargo, en 2021 el petróleo y sus derivados volvió a ocupar el primer lugar en la matriz energética luego de que por cinco años la biomasa fuera la fuente de mayor abastecimiento en el país.

A partir del 2010, fue que se incorporaron como fuentes de energía el biodiesel y el bioetanol que se agrupan como biocombustibles, teniendo una participación en la matriz energética del 2 %. Estos biocombustibles se consumen principalmente mezclados con combustibles fósiles, gasolinas-bioetanol y gasoil-biodiesel. La incorporación de biocombustibles en la matriz energética permitió un descenso en el consumo de combustibles fósiles.

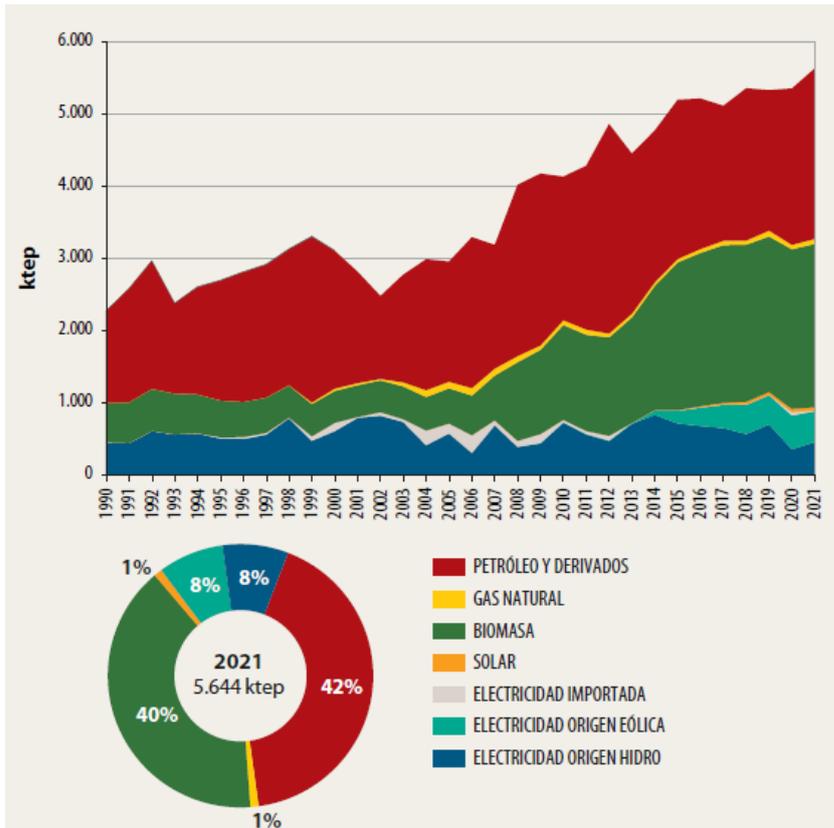


Figura 1.1.-Consumo energético final por fuente en Uruguay (Ministerio de Industria, 2021)

En la Figura 1.2 muestra el consumo energético por sector, históricamente el consumo se distribuyó mayoritariamente entre tres sectores: residencial, transporte e industrial.

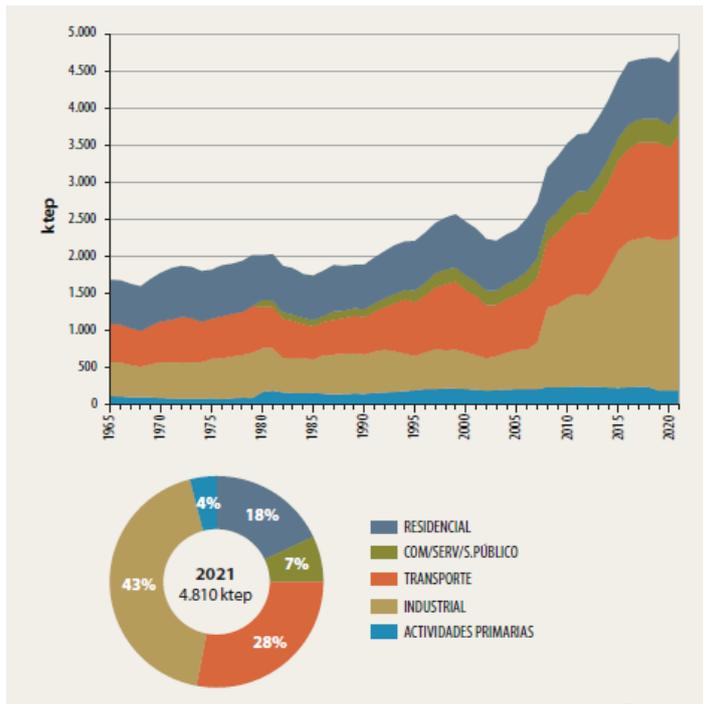


Figura 1.2.- Consumo energético por sector en Uruguay (Ministerio de Industria,2021)

Si hacemos énfasis en el sector transporte, a partir de 2010 se incorporaron los biocombustibles en la matriz. Los biocombustibles se consumen mezclados con combustibles fósiles, se muestra en la Figura 1.3 el consumo de biocombustibles y el porcentaje de mezcla. En 2021 se registró un porcentaje de mezcla promedio de 9,7 % en el bioetanol en gasolinas y 4,4 % de biodiesel en gasoil. Hay que considerar que el año 2020 fue un año atípico en las tendencias debido a la reducción de la movilidad por la pandemia.

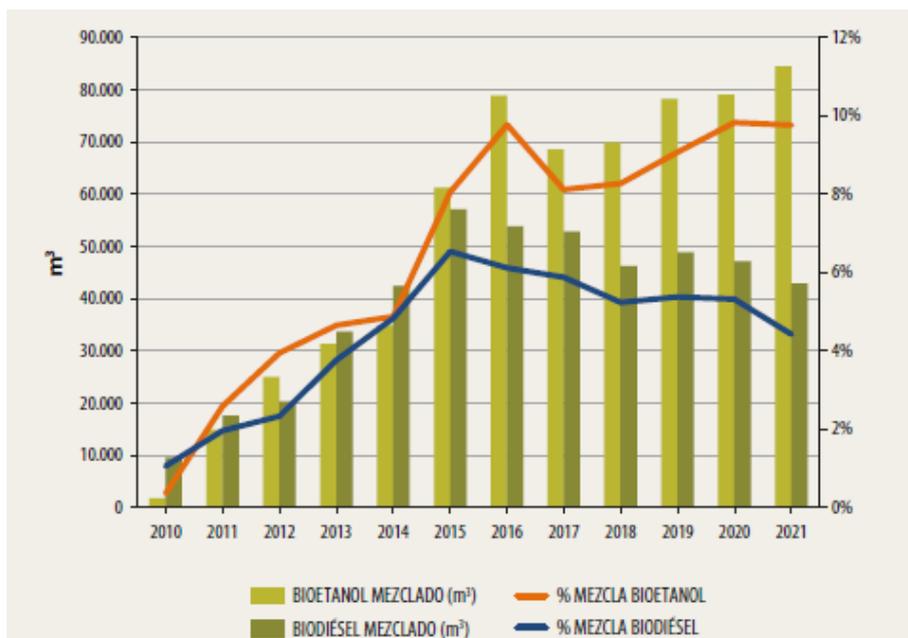


Figura 1.3.- Consumo de biocombustibles y porcentajes de mezcla (Ministerio de Industria,2021)

El resto de las fuentes que se utilizan en el sector transporte son los turbocombustibles y gasolinas de aviación.

La Figura 1.4 muestra el consumo del sector transporte en categorías: carretero, ferroviario, aéreo, marítimo y fluvial.

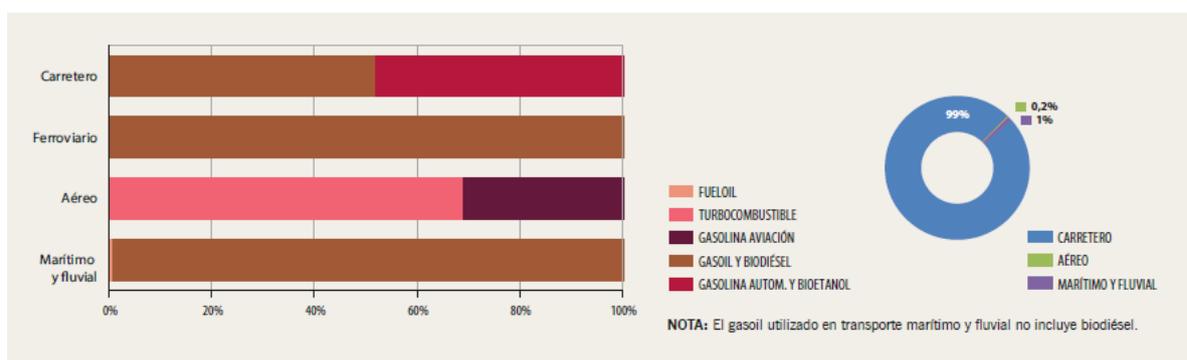


Figura 1.4.- Consumo del sector transporte (Ministerio de Industria,2021)

En Uruguay el mayor consumo de combustible del sector transporte, es en el sector carretero, el cual representa el 99 % del consumo del sector (Ministerio de Industria, 2021).

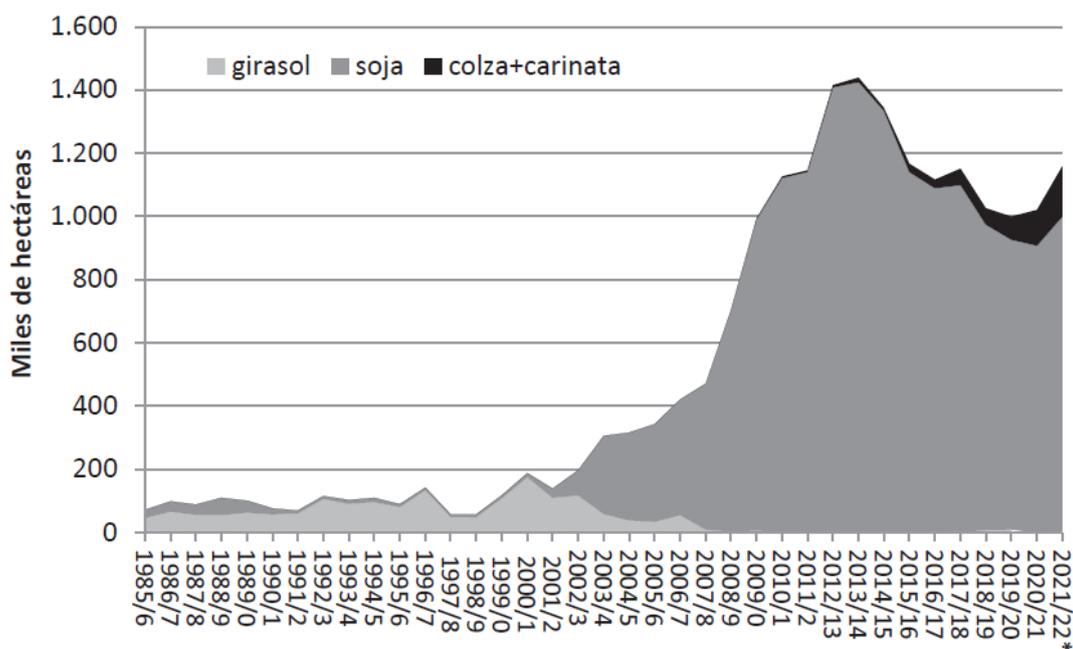
1.2.- Biocombustibles líquidos derivados de aceites vegetales

Las grasas y los aceites son materiales lipídicos compuestos principalmente por triacilgliceroles (TAG) en un 95-98 %, y por un grupo de compuestos minoritarios, entre los más comunes diacilgliceroles (DAG), monoacilgliceroles (MAG), ácidos grasos libres (FFA), fosfolípidos, compuestos volátiles, ceras, tocoferoles, pigmentos, entre otros (Cert et al., 2000).

Los TAG están formados por diferentes tipos de ácidos grasos (con diferente grado de insaturación, largo de cadena, presencia de isómeros) que determinan sus propiedades físicas y químicas. Las propiedades de los TAG dependen de su composición en ácidos grasos y también de cómo estos se distribuyen en la molécula de glicerol. Un aspecto de interés es la estabilidad oxidativa, la cual es la capacidad para resistir proceso de oxidación. Esta propiedad se vincula a la composición en ácidos grasos, mayor proporción de ácidos grasos saturados le da mayor estabilidad frente a la oxidación, mientras que un mayor grado de insaturación le da mayor vulnerabilidad al material a oxidarse (Sotelo-Boyas et al., 2012) .

En Uruguay las principales oleaginosas que se cultivan son soja, girasol y canola, la mayor parte de la producción se destina a la exportación. Durante la zafra 2020/21, el área oleaginosa totalizó 1,17 millones de hectáreas un 4 % por encima de la zafra anterior. La soja es el principal cultivo de la actividad agrícola del país, ocupando en 2021 el 56 % del área sembrada de Uruguay. La canola junto a la carinata en esta zafra se incrementó 56 % respecto al ciclo previo (114.000 hectáreas), alcanzando 290.000 toneladas con un rendimiento 1800 kg/ha y se espera que en 2022 alcance un récord de 470.000 toneladas. La producción de canola estuvo abocada a abastecer el mercado interno para la producción de biocombustibles. Con respecto al girasol, la superficie totalizó las 8500 hectáreas, el cultivo tuvo una gran recaída debido a enfermedades y plagas, actualmente se relanzó un plan comercial para incentivar la siembra de este cultivo (Anuraio Opya, 2023; Uruguay XXI, 2022).

En la Figura 1.5 muestra el área sembrada por tipo de cultivo de los distintos cultivos oleaginosos y la evolución en los años agrícolas. Se observa cómo se fue incrementando la producción para los cultivos de colza y carinata.



(*) Proyección.

Figura 1.5: Evolución del área de los distintos cultivos oleaginosos

Actualmente la única empresa en Uruguay que produce aceite a partir de semillas oleaginosas es COUSA (Compañía Oleaginosa Uruguay SA), y elabora distintos aceites, soja, girasol, girasol de alto oleico, canola.

Dado que también en Uruguay la producción de arroz es una actividad relevante, siendo el sexto exportador de arroz en el mundo, también se industrializa el aceite extraído del salvado de arroz (RBO). El arroz ocupa el 7 % del área total sembrada del país y la zafra 2021/22 será la mayor de la última década, totalizando 1,5 millones de toneladas (Uruguay XXI, 2022). Para la producción de arroz blanco, se deben limpiar los granos retirando la cascarilla y la capa de salvado, el contenido de lípidos en el salvado se encuentra entre 18 y 24 % (Gunstone FD & Harwood JL, 2007). En nuestro país la única empresa que produce RBO es ARROZUR SA, ubicada en Treinta y Tres. El aceite producido es destinado al mercado local y por su elevada estabilidad oxidativa se lo considera un excelente aceite para la fritura de alimentos, actividad que genera aceites de descarte que pueden ser destinados a la producción de biocombustibles.

El uso de aceites vegetales como combustibles para motores no es algo reciente, ya en 1900 durante la Exposición Universal de París, Rudolf Diesel llevó un prototipo de motor de ignición por compresión que funcionaba con aceite de maní. Y en 1912 aventuró que

el uso de aceites vegetales como combustible para motores iba a ser tan importante como los derivados del petróleo (Sharma & Singh, 2009; Smith et al., 2009).

Después de la II Guerra Mundial la alta disponibilidad y el bajo precio del petróleo, hicieron que los aceites vegetales como combustibles entraran en desuso. Sin embargo, el creciente interés por el impacto climático y el esfuerzo por disminuir las emisiones llevaron a la búsqueda de combustibles alternativos al fósil.

Los biocombustibles se clasifican en tres grupos, primera, segunda y tercera generación.

Los combustibles de primera generación son producidos por tecnología convencional y utilizan materias primas como grasas, aceites, azúcar, almidón. Los biocombustibles más comunes de primera generación son el biodiesel y el bioetanol generados a partir de materias primas también utilizadas para la producción de alimentos, lo que ha sido objeto de un fuerte debate y ha impulsado el interés por investigar sobre fuentes alternativas para combustibles de segunda generación (Orozco et al., 2017). Éstos se producen precisamente a partir de cultivos no destinados a la alimentación, como cultivos no comestibles (aceite de jatrofa, aceite de castor, aceite de macauba), biomasa y materiales destinados como desperdicios como por ejemplo el aceite de fritura (Bezergianni et al., 2010; Orozco et al., 2017).

Los biocombustibles de tercera generación son un recurso energético alternativo y son aquellos que se producen a partir de la producción de aceite de algas o microorganismos (Sanchez Rizza et al., 2017).

1.2.1.- Transesterificación de grasas y aceites

Una de las tecnologías más diseminadas para la producción de biocombustibles, es la producción de biodiesel que se obtiene mediante reacciones de transesterificación de aceites vegetales, y es una alternativa viable para satisfacer el compromiso de la reducción de consumo de combustible fósiles (Moser, 2010). Sin embargo, el biodiesel presenta ciertos inconvenientes, principalmente debido a la presencia de dobles enlaces en las cadenas hidrocarbonadas. Este aspecto le confiere baja estabilidad oxidativa, además, genera depósitos en los filtros de combustibles y boquillas de inyectores (Huber et al., 2007; Kochetkova et al., 2016). Estos inconvenientes suelen ser contemplados en las normativas sobre calidad de biodiesel que establecen límites al

grado de insaturación y, en consecuencia, al de las materias primas que pueden destinarse a la producción de este biocombustible (contenido de linolénico < 12 %, contenido de poliinsaturados < 1 %, estabilidad oxidativa a 110 °C > 8 horas, Norma UNIT 1100). Adicionalmente, si se intenta mitigar estos fenómenos recurriendo a materias primas de alto grado de saturación (grasas animales, aceites de palmas tropicales, etc.), de manera de mejorar la estabilidad oxidativa, el producto presentará elevadas temperaturas de fusión, con lo que se deterioran sus propiedades de flujo en frío.

En la elaboración del biodiesel, se obtienen ésteres alquílicos (biodiesel) y glicerol como subproducto. El glicerol producido en la reacción de transesterificación representa el 10 % del peso inicial del aceite, por lo que el aumento en la producción generó una saturación del mercado con el glicerol. Esto impulsó una búsqueda de la revalorización del glicerol y en paralelo la búsqueda de alternativas para la producción de biocombustibles.

En conclusión, debido a esta problemática resulta conveniente buscar alternativas para transformar los triglicéridos a un biocombustible con diferente estructura química y propiedades mejoradas, más similares a las del diésel de petróleo (Kovács et al., 2011).

1.2.2.-Hidrotratamiento catalítico de grasas y aceites

En el proceso de la refinación del petróleo, uno de los primeros pasos es la destilación para obtener distintas fracciones, con distintos rangos de ebullición. La refinación implica cambios en la estructura de los hidrocarburos.

La unidad de Reformado catalítico, permite obtener una nafta de alto octanaje con presencia de hidrocarburos cíclicos. Existe otra unidad donde se da el craqueo catalítico, donde las fracciones de hidrocarburos más pesados provenientes de la destilación se convierten en fracciones de menor tamaño y mayor valor añadido. En este proceso se obtiene el supergás, gasolina de alto octano y gasoil (Avidan A, 1993). En el proceso del refinado del crudo, el hidrotratamiento catalítico se utiliza para la eliminación de diferentes heteroátomos (N,S,O), mejorando la calidad de los productos obtenidos de la destilación.

El hidrotratamiento catalítico de grasas y aceites vegetales surgió como una alternativa para la producción de biocombustibles. El hidrotratamiento supone la hidrogenación de

los dobles enlaces de cadenas de los ácidos grasos y la eliminación del oxígeno en los centros metálicos de los catalizadores mediante diversas reacciones, para obtener una mezcla de parafinas e isoparafinas aptas para ser usadas como biocombustible (Vonortas & Papayannakos, 2014). En el proceso se generan subproductos gaseosos de mayor revalorización, y se evita la formación de glicerina de baja calidad cuyo destino final suele ser un problema (Tsuji et al., 2014).

Actualmente, aparece como una de las tecnologías más convenientes disponibles para la generación de biocombustibles (Choi et al., 2015; Dujjanutat & Kaewkannetra, 2020; Gutierrez et al., 2017).

Utilizando la tecnología del hidrotratamiento, se pueden obtener biocombustibles con excelente estabilidad termo-oxidativa, alto número de cetano y versatilidad en cuanto a sus propiedades (Kochetkova et al., 2016; Unlu D & Hilmioglu N, 2018; Yang et al., 2013). A estos biocombustibles se los denomina según su rango de hidrocarburos como biojet fuel (C8 a C16) (Makcharoen et al., 2021; Scaldaferrri & Pasa, 2019) (o green diésel (C15 a C19) siendo este análogo al diésel tradicional (Ameen et al., 2020; Scaldaferrri & Pasa, 2019). Al mismo tiempo se generan subproductos gaseosos como CO y CO₂, con potencial para ser utilizados en otros procesos (Brandão et al., 2021).

1.2.2.1.- Mecanismos de reacción involucrados

La transformación de triglicéridos mediante desoxigenación se ha estudiado desde los años 80 (Prasad & Bakhshi, 1985), lo que ha llevado a proponer esquemas de las reacciones que suceden en el proceso. El primer paso es la saturación de los dobles enlaces, es un mecanismo que se da rápidamente debido a la presencia de exceso de H₂ (F. Wang et al., 2019).

Se sugieren tres mecanismos de reacción: β eliminación o hidrogenólisis, y transferencia de hidrógeno y desoxigenación directa.

El mecanismo de β eliminación y transferencia de hidrógeno se da a temperaturas de más de 450 °C, y debido a que las reacciones de hidrotratamiento se dan en un intervalo de temperatura entre 300-400 °C, es probable que este mecanismo no tenga lugar (Gosselink et al., 2013).

Se puede dar las reacciones de β eliminación o hidrogenólisis, las reacciones β eliminación generan diglicéridos y ácidos carboxílicos, los diglicéridos pueden seguir sufriendo reacciones de β eliminación (Morgan et al., 2010). En la hidrogenólisis el H_2 rompe los enlaces éster y los FFA se van separando de uno de la molécula de glicerol, formándose mono y diglicéridos como intermediarios. Cuando todos los FFA se separan del glicerol, se obtiene propano como subproducto (Žula et al., 2022).

Por último, se puede dar la desoxigenación directa, en la cual los triglicéridos se transforman en hidrocarburos, sin la formación de ácidos grasos libres (FFA) como intermediarios. En la mayoría de los estudios sobre hidrotratamiento se reporta la aparición de FFA como intermediarios, por lo que la desoxigenación directa no es el mecanismo predominante.

La Figura 1.6 muestra las principales reacciones involucradas en el hidrotratamiento. La hidrogenólisis es una etapa rápida que genera los FFA, la remoción de oxígeno mediante diferentes mecanismos: hidrodeoxigenación (HDO), hidrodecarboxilación (HDCx) o hidrodecarbonilación (HDCn) a los hidrocarburos (Brandão et al., 2021; Gosselink et al., 2013; Žula et al., 2022).

La HDO produce HC con el mismo número de átomos de carbono que los ácidos grasos de partida, consume 15 moles de H_2 por mol de triglicérido y se liberan dos moléculas de agua por cada enlace éster.

La HDCn y HDCx producen HC con un átomo de carbono menos que los ácidos grasos de partida, se consumen 9 moles y 6 moles de H_2 por mol de triglicérido respectivamente, y liberando CO y una molécula de agua por cada enlace éster para HDCn y CO_2 por cada enlace éster para HDCx (Malins, 2021; Sotelo-Boyas et al., 2012; Žula et al., 2022).

Si se tiene en cuenta la composición media de los aceites vegetales y los mecanismos de reacción predominantes HDCn+HDCx y HDO, las parafinas lineales mayoritarias serán C17 y C18 respectivamente (Sotelo-Boyas et al., 2012).

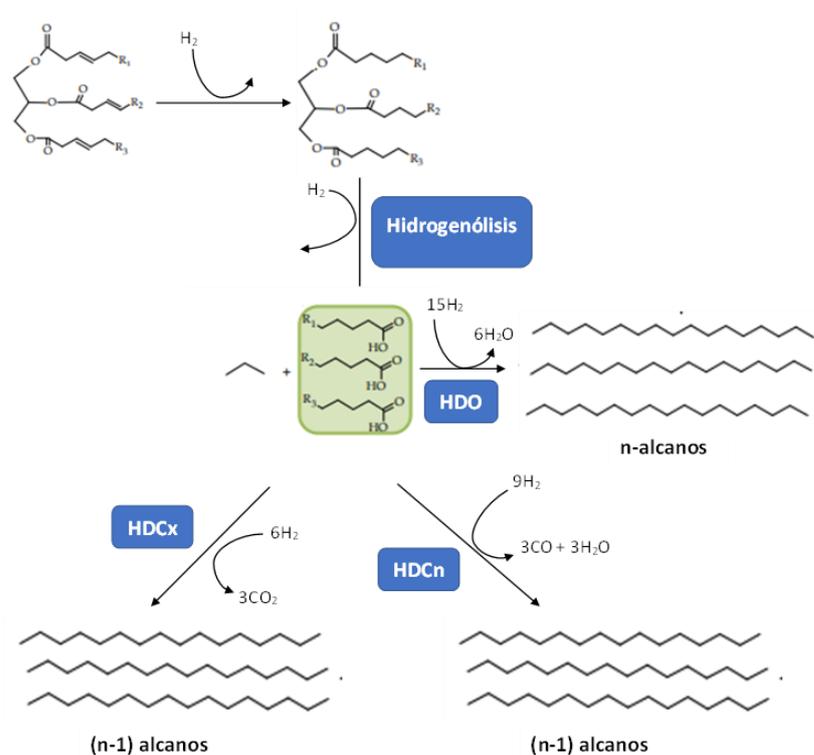


Figura 1.6.- Principales mecanismos que participan en la conversión de grasas y aceites a hidrocarburos mediante hidrot ratamiento catalítico.

La Figura 1.7 muestra otras reacciones que pueden tener participación en el hidrot ratamiento generando modificaciones en la estructura de los hidrocarburos generados en los procesos descritos en la Figura 1.6. La ocurrencia de cracking genera la formación de HC de cadenas más cortas, mientras que la isomerización conduce a la aparición de hidrocarburos ramificados o isoparafinas (Kordulis et al., 2016). Estos dos procesos pueden ser promovidos por las condiciones de reacción o el tipo de catalizador utilizado de acuerdo con las características buscadas en el combustible.

Otro proceso que puede estar presente, si bien en menor grado, es la elongación, donde se obtienen cadenas de mayor longitud que las propias del material de partida (Hermida et al., 2015; Studentschnig et al., 2013).

La distribución de los HC obtenidos en el producto final va a depender de cuál de las reacciones esta favorecida, esto depende de las condiciones del proceso: temperatura, presión, características del reactor y naturaleza del catalizador; es posible favorecer un tipo determinado de proceso si se seleccionan convenientemente los parámetros

operativos a utilizar. Por ejemplo, mediante la promoción del cracking es posible ajustar el largo de cadena de los hidrocarburos producidos al uso al que se destine el combustible y mediante la isomerización es posible modificar sustancialmente el comportamiento en frío del producto.

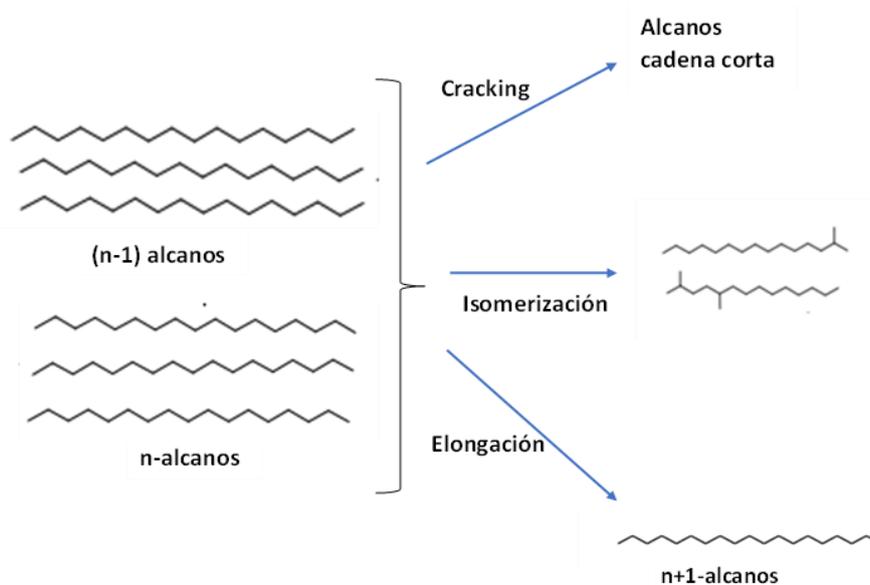


Figura 1. 7.- Reacciones que pueden ocurrir durante el hidrotratamiento que pueden modificar los hidrocarburos generados

A diferencia de los ésteres metílicos de ácidos grasos, el biogasoil es un combustible libre de oxígeno capaz de superar los inconvenientes que presenta el biodiesel, lo que convierte al hidrotratamiento de triacilglicerolos en una alternativa muy atractiva (Kalnes et al., 2007).

Además, el glicerol se convierte en propano, por lo que se evita la formación de la glicerina de baja calidad que se obtiene como subproducto del proceso de transesterificación propio del biodiesel, cuyo destino final suele ser un problema (Tsuji et al., 2014).

1.2.2.2.- Catalizadores

Hay muchas investigaciones sobre catalizadores heterogéneos, en las cuales emplean metales (Pd, Pt) sobre diferentes soportes, que han demostrado alta eficiencia en la catálisis de procesos de hidrotratamiento (Kordulis et al., 2016). Sin embargo, el alto costo de estos ha llevado a que a escala industrial se encuentren más diseminados

catalizadores basados en pares de metales de transición como el NiMo o CoMo, como tales o sulfurados (W. C. Wang & Tao, 2016).

Existen reportes (Kim et al., 2013; Veriansyah et al., 2012) que estudiaron la actividad y la selectividad de distintos soportes impregnados con níquel, catalizadores de metales nobles y con otros soportes convencionales sulfurados, en la conversión de aceite de soja a diésel renovable.

Se ha reportado el siguiente orden de actividad de los siguientes catalizadores en el hidrotratamiento de ácido palmítico: NiMo/Al₂O₃ (sulfurado)(92,9%) > Pd/Al₂O₃ (91,9%) > CoMo/ Al₂O₃ (sulfurado) (78,9%) > Ni/SiO₂- Al₂O₃ (60,8%) > Pt/ Al₂O₃ (50,8%) > Ru/ Al₂O₃ (39,7%). Demostrando ser los más activos el catalizador NiMo sulfurado y el catalizador Pd (Veriansyah et al., 2012).

Si bien la sulfuración potencia la actividad catalítica, el sangrado de azufre hacia el combustible desactiva progresivamente al catalizador y puede generar problemas de contaminación en el producto. Para evitar la desactivación del catalizador por desulfuración es necesario que el combustible a tratar contenga un mínimo de azufre para asegurar su suministro en forma constante, lo que también contribuye a la presencia de azufre en el producto final (Por lo que en los últimos años la investigación en esta área se ha centrado en la búsqueda de catalizadores alternativos capaces de catalizar eficientemente este proceso y que no posean metales nobles ni requieran de sulfuración. En la búsqueda de catalizadores que no necesiten ser sulfurados previamente, Liu y colaboradores (2012), reportaron un catalizador sin sulfurar al que le incorporaron como tercer metal el Ce al NiMo para promover la actividad catalítica (Liu et al., 2012). Por otro lado, se demostró una alta eficiencia en la conversión del aceite de Jatrofa Curcas con NiMoLa/Al₂O₃ (Zhang & Seddon, 2018).

Scaldeferri y Pasa, 2019, han reportado el uso de catalizadores alternativos poco habituales en el área de la hidrogenación como lo es el niobio bajo la forma de fosfato. Bajo condiciones moderadas de presión (10 bar de H₂), lograron una conversión de 97 % a hidrocarburos.

Recientemente, Malins informó del uso de un catalizador alternativo libre de azufre $\text{Ni}_{66\pm 5\%}/\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$, a 60 bar de H_2 , con una temperatura de reacción de 320 °C y utilizando un 5 % de catalizador se obtuvo un rendimiento de un 79 % en hidrocarburos, con una marcada selectividad a las reacciones de HDCn y HDCx (Malins, 2021).

Existe una gran diversidad de soportes, óxidos, óxidos mixtos, materiales mesoporosos. Los que han presentado mejor eficiencia se caracterizan porque poseen una alta superficie específica y una acidez media. En las reacciones de HDO el soporte del catalizador juega un papel fundamental (Centeno A. et al., 1995) y la naturaleza de este juega un papel importante en la actividad catalítica del catalizador (Nikulshin et al., 2016).

En el caso de las zeolitas, son soportes con alta acidez y favorecen la aparición reacciones de craqueo. Por lo que hay que buscar una acidez tal que favorezca la conversión y minimice el craqueo, si lo que buscamos es favorecer la fracción green diésel.

La actividad del níquel soportado en óxidos parcialmente reducibles como ZrO_2 , TiO_2 o CeO_2 , es elevada, lo que se suele atribuir a la contribución de la superficie en el mecanismo de reacción. El ZrO_2 destaca dentro de los óxidos, sobre todo en combinación con el CeO_2 , como óxido mixto.

Peng y colaboradores emplearon distintos soportes ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 y SiO_2 ; con un 10 % de Ni. Los catalizadores formados con los tres primeros soportes mostraron una conversión total del ácido esteárico mientras que con la alúmina y la sílice ofrecieron resultados considerablemente inferiores (63 y 45 % de conversión, respectivamente) (Peng et al., 2012).

1.2.2.3.- Situación local y escenario mundial

A nivel mundial, las ventajas que presentan estos biocombustibles frente a otras alternativas renovables han incrementado el interés de diferentes compañías en la investigación y producción de combustibles renovables mediante hidrotratamiento de materias primas lipídicas.

El primer proceso para la producción de biocombustibles de aviación fue propuesto por la empresa UOP Honeywell Company, elaborando "Honeywell Green Jet Fuel" el cual

cumple con los más altos estándares de calidad y pudiendo fabricarse con diferentes materias primas (UOP).

A escala industrial se destaca la finlandesa Neste Oil (a cuyo proceso han denominado NExBTL, BTL:"Biomass To Liquid"), es una de las más grandes empresas productoras de diesel y combustible de aviación renovables. Tienen 4 plantas en funcionamiento, dos en Finlandia, una en Singapur y otra en Rotterdam. En los últimos años, debido a presiones de la Comunidad Europea para limitar el uso de aceite de palma la cual contribuye a la deforestación, la empresa está comprometida en utilizar aceites de desecho y otros residuos aptos para ser convertidos en diésel renovable (Neste, 2021). Existe un convenio entre Neste, Jet Aviation y el aeropuerto de Zurich, que realizarán una mezcla de jet fuel renovable con el jet fuel de origen fósil el cual permitirá operar el aeropuerto con una reducción de la huella de carbono (Neste, 2020). Importantes compañías como Lufthansa usan biojet fuel producido en Neste Oil para vuelos comerciales (Díaz-Pérez & Serrano-Ruiz, 2020).

Actualmente Repsol, inició las obras del Complejo Industrial de Cartagena, una planta de biocombustibles que tendrá una capacidad de producción de 250.000 toneladas al año de biocombustibles y estará operativa en el primer semestre de 2023. Esto tendrá impacto en la reducción de huella de carbono(Repsol, 2022) .

En 2018 Volkswagen apostó a R33 o blue diésel, el cual el 26% está compuesto por green diésel, 7% por biodiesel y el resto sigue siendo diésel de origen fósil. Generando una disminución del 20% en las emisiones (Bioenergy International, 2018).

Por otro lado Audi, en febrero de 2022 anunció que ha homologado parte de su oferta de motores diésel para que sean utilizados únicamente con green diésel y tiene la ventaja de una disminución de las emisiones en más de un 70 % y a su vez poder seguir utilizando los motores diésel V6 (AUDI, 2022).

A nivel nacional, la tecnología del hidrotratamiento es utilizada en ANCAP hace más de quince años para procesar derivados del petróleo con distintas finalidades. Además, ANCAP proyecta poner en marcha un Proyecto Piloto con el objetivo de probar el hidrógeno como combustible en transporte de carga pesada o larga distancia (ANCAP, 2020).El Proyecto lo realizará conjuntamente con UTE, quien se encargará de la

obtención de H₂ mediante electrolisis del agua. Este convenio, abre la posibilidad de tener mayor disponibilidad de H₂ y brinda la oportunidad de poder incorporar el hidrotratamiento catalítico y así poder generar biocombustibles con todas las ventajas antes mencionadas.

En el escenario planteado, uno de los sectores más demandantes de energía es el del transporte. Es interesante plantear una transición hacia un modelo energético más diversificado y sostenible, donde los aceites vegetales aparecen como una alternativa prometedora.

Los biocombustibles de primera generación no han conseguido resolver el problema asociado a la demanda energética y debido a eso existe la necesidad de desarrollar nuevos procesos para la producción de biocombustibles, como es el hidrotratamiento catalítico.

En este sentido en este proyecto de tesis se han seleccionado dos sustratos: aceite de girasol alto oleico y aceite de salvado de arroz; catalizadores de distinta naturaleza y dos modalidades de reacción discontinua y continua, para la transformación de aceites vegetales en biocombustibles aptos para ser utilizados como combustible de aviación (biojet fuel) o como green diésel (biogasoil).

1.3.-Bibliografía

- Ameen, M., Azizan, M. T., Yusup, S., Ramli, A., Shahbaz, M., & Aqsha, A. (2020). Process optimization of green diesel selectivity and understanding of reaction intermediates. *Renewable Energy*, *149*, 1092–1106. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.108>
- ANCAP. (2020). *Producción de Hidrógeno Verde y su uso en Vehículos Pesados*. <https://www.ancap.com.uy/innovaportal/file/8385/1/verne---presentacion-general-agosto-2020-web.pdf>
- Anuraio Opya. (2023). *Uruguay emitió el primer bono indexado a indicadores de sostenibilidad y cambio climático*. <https://www.gub.uy/ministerio-ganaderia-agricultura-pesca/comunicacion/noticias/uruguay-emitio-primer-bono-indexado-indicadores-sostenibilidad-cambio>
- AUDI. (2022). *Audi homologa gran parte de sus motores V6 diésel para la utilización de combustible renovable*. <http://prensa.audi.es/2022/02/23/audi-homologa-gran-parte-de-sus-motores-v6-diesel-para-la-utilizacion-de-combustible-renovable/>
- Avidan A. (1993). ORIGIN, DEVELOPMENT AND SCOPE OF FCC CATALYSIS. In Magee JMitchell M. (Ed.), *Surface Science and Catalysis* (Vol. 76). Elsevier Science Publishers. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63824-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63824-0).
- Bezergianni, S., Dimitriadis, A., Kalogianni, A., & Pilavachi, P. A. (2010). Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part I: Effect of temperature on product yields and heteroatom removal. *Bioresource Technology*, *101*(17), 6651–6656. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.081>
- Bioenergy International. (2018). *Volkswagen completes testing of R33 BlueDiesel*. <https://bioenergyinternational.com/volkswagen-completes-testing-of-r33-bluediesel/>
- Brandão, R. D., de Freitas Júnior, A. M., Oliveira, S. C., Suarez, P. A. Z., & Prauchner, M. J. (2021). The conversion of coconut oil into hydrocarbons within the chain length range of jet fuel. *Biomass Conversion and Biorefinery*, *11*(3), 837–847. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01046-9>
- Centeno A., Laurent E., & Delmon B. (1995). Influence of the Support of CoMo Sulfide Catalysts and of the Addition of Potassium and Platinum on the Catalytic Performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl, and Guaiacol-Type Molecules. *Journal of Catalysis*, *154*(2), 288–298. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1170>
- Cert, A., Moreda, W., & Caminó, M. (2000). Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils. *Journal of Chromatography A*, *881*, 131–148. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00389-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00389-7)
- Choi, I. H., Hwang, K. R., Han, J. S., Lee, K. H., Yun, J. S., & Lee, J. S. (2015). The direct production of jet-fuel from non-edible oil in a single-step process. *Fuel*, *158*, 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.020>

- Díaz-Pérez, M. A., & Serrano-Ruiz, J. C. (2020). Catalytic production of jet fuels from biomass. In *Molecules* (Vol. 25, Issue 4). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/molecules25040802>
- Dujanutat, P., & Kaewkannetra, P. (2020). Production of bio-hydrogenated kerosene by catalytic hydrocracking from refined bleached deodorised palm/ palm kernel oils. *Renewable Energy*, *147*, 464–472. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.015>
- Ember. (2022). *Global Electricity Review*. <https://ember-climate.org/es/an%C3%A1lisis/investigaci%C3%B3n/global-electricity-review-2022/>
- Gholizadeh, M., Gunawan, R., Hu, X., Hasan, M. M., Kersten, S., Westerhof, R., Chaitwat, W., & Li, C. Z. (2016). Different reaction behaviours of the light and heavy components of bio-oil during the hydrotreatment in a continuous pack-bed reactor. *Fuel Processing Technology*, *146*, 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.01.026>
- Gosselink, R. W., Hollak, S. A. W., Chang, S. W., van Haveren, J., de Jong, K. P., Bitter, J. H., & van Es, D. S. (2013). Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oils and related model compounds. In *ChemSusChem* (Vol. 6, Issue 9, pp. 1576–1594). <https://doi.org/10.1002/cssc.201300370>
- Gunstone FD, & Harwood JL. (2007). *The Lipid Handbook* (CRC Press, Ed.; 3ra ed.).
- Gutierrez, A., Turpeinen, E. M., Viljava, T. R., & Krause, O. (2017). Hydrodeoxygenation of model compounds on sulfided CoMo/γ-Al₂O₃ and NiMo/γ-Al₂O₃ catalysts; Role of sulfur-containing groups in reaction networks. *Catalysis Today*, *285*, 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.003>
- Hermida, L., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2015). Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 42, pp. 1223–1233). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.099>
- Huber, G. W., O'Connor, P., & Corma, A. (2007). Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. *Applied Catalysis A: General*, *329*, 120–129. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.07.002>
- IPCC. (2021). *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. <https://doi.org/10.1017/9781009157896>
- Kalnes, T., Shonnard, D. R., & Marker, T. (2007). Green Diesel: A Second Generation Biofuel. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, *5*(A48), 1–8. www.eere.energy
- Kim, S. K., Brand, S., Lee, H. S., Kim, Y., & Kim, J. (2013). Production of renewable diesel by hydrotreatment of soybean oil: Effect of reaction parameters. *Chemical Engineering Journal*, *228*, 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.095>

- Kochetkova, D., Blažek, J., Šimáček, P., Staš, M., & Beňo, Z. (2016). Influence of rapeseed oil hydrotreating on hydrogenation activity of CoMo catalyst. *Fuel Processing Technology*, 142, 319–325. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.10.034>
- Kordulis, C., Bourikas, K., Gousi, M., Kordouli, E., & Lycourghiotis, A. (2016). Development of nickel based catalysts for the transformation of natural triglycerides and related compounds into green diesel: A critical review. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vol. 181, pp. 156–196). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.042>
- Kovács, S., Kasza, T., Thernesz, A., Horváth, I. W., & Hancsók, J. (2011). Fuel production by hydrotreating of triglycerides on NiMo/Al₂O₃/F catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 176–177, 237–243. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.110>
- Liu, J., Fan, K., Tian, W., Liu, C., & Rong, L. (2012). Hydroprocessing of Jatropha oil over NiMoCe/Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(23), 17731–17737. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.020>
- Makcharoen, M., Kaewchada, A., Akkarawatkhoosith, N., & Jaree, A. (2021). Biojet fuel production via deoxygenation of crude palm kernel oil using Pt/C as catalyst in a continuous fixed bed reactor. *Energy Conversion and Management: X*, 12. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100125>
- Malins, K. (2021). Synthesis of renewable hydrocarbons from vegetable oil feedstock by hydrotreatment over selective sulfur-free SiO₂-Al₂O₃ supported monometallic Pd, Pt, Ru, Ni, Mo and bimetallic NiMo catalysts. *Fuel*, 285. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119129>
- Ministerio de Industria, E. y M. (2020). *Balance Energético Nacional Uruguay* .
- Ministerio de Industria, E. y M. (2021). *Balance Energético Nacional Uruguay* .
- Morgan, T., Grubb, D., Santillan-Jimenez, E., & Crocker, M. (2010). Conversion of triglycerides to hydrocarbons over supported metal catalysts. *Topics in Catalysis*, 53(11–12), 820–829. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9456-1>
- Moser, B. R. (2010). Camelina (*Camelina sativa* L.) oil as a biofuels feedstock: Golden opportunity or false hope? *Lipid Technology*, 22(12), 270–273. <https://doi.org/10.1002/lite.201000068>
- Neste. (2020). *Annual Report-Change runs on renewables* .
- Neste. (2021). *Annual Report-Change runs on renewables* .
- Nikulshin, P. A., Salnikov, V. A., Varakin, A. N., & Kogan, V. M. (2016). The use of CoMoS catalysts supported on carbon-coated alumina for hydrodeoxygenation of guaiacol and oleic acid. *Catalysis Today*, 271, 45–55. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.032>
- ONU. (2015, December 12). *Conferencia de Paris sobre el Cambio Climático (COP21)*.

- ONU. (2021, November 12). *Convención de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (COP26)*.
- Orozco, L. M., Echeverri, D. A., Sánchez, L., & Rios, L. A. (2017). Second-generation green diesel from castor oil: Development of a new and efficient continuous-production process. *Chemical Engineering Journal*, 322, 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.027>
- Peng, B., Yuan, X., Zhao, C., & Lercher, J. A. (2012). Stabilizing catalytic pathways via redundancy: Selective reduction of microalgae oil to alkanes. *Journal of the American Chemical Society*, 134(22), 9400–9405. <https://doi.org/10.1021/ja302436q>
- Prasad, Y. S., & Bakhshi, N. N. (1985). EFFECT OF PRETREATMENT OF HZSM-5 CATALYST ON ITS PERFORMANCE IN CANOLA OIL UPGRADING. In *Applied Catalysis* (Vol. 18).
- Repsol. (2022). *Repsol inicia las obras de construcción de la primera planta de biocombustibles avanzados de España en su refinería de Cartagena*. <https://www.repsol.com/es/sala-prensa/notas-prensa/2022/repsol-inicia-obras-construccion-primera-planta-biocombustibles-avanzados-de-espana-en-refineria-cartagena/index.cshtml>
- Sanchez Rizza, L., Sanz Smachetti, M. E., do Nascimento, M., Salerno, G. L., & Curatti, L. (2017). Bioprospecting for native microalgae as an alternative source of sugars for the production of bioethanol. *Algal Research*, 22, 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.12.021>
- Scaldeferri, C. A., & Pasa, V. M. D. (2019). Production of jet fuel and green diesel range biohydrocarbons by hydroprocessing of soybean oil over niobium phosphate catalyst. *Fuel*, 245, 458–466. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.179>
- Sharma, Y. C., & Singh, B. (2009). Development of biodiesel: Current scenario. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 13, Issues 6–7, pp. 1646–1651). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.08.009>
- Smith, B., Greenwell, H. C., & Whiting, A. (2009). Catalytic upgrading of tri-glycerides and fatty acids to transport biofuels. *Energy and Environmental Science*, 2(3), 262–271. <https://doi.org/10.1039/b814123a>
- Sotelo-Boyas, R., Trejo-Zarraga, F., & Jesus Hernandez-Loyo, F. de. (2012). Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. In *Hydrogenation*. InTech. <https://doi.org/10.5772/48710>
- Studentschnig, A. F. H., Schober, S., & Mittelbach, M. (2013). Conversion of crude palm oil into hydrocarbons over commercial Raney nickel. *Energy and Fuels*, 27(12), 7480–7484. <https://doi.org/10.1021/ef401665x>
- Tsuji, T., Ohya, K. hei, Hoshina, T. aki, Hiaki, T., Maeda, K., Kuramochi, H., & Osako, M. (2014). Hydrogen solubility in triolein, and propane solubility in oleic acid for second generation BDF synthesis by use of hydrodeoxygenation reaction. *Fluid Phase Equilibria*, 362, 383–388. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.11.006>

- Unlu D, & Hilmioglu N. (2018). *Review of Renewable Biofuels in the Aviation Sector*.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-67134-5_3
- Uruguay XXI. (2022, July). *Sector agrícola en Uruguay* .
<https://www.uruguayxxi.gub.uy/uploads/informacion/20c2018b1a2e68514020b55bcd11b62c6874640e.pdf#:~:text=El%20incremento%20de%20los%20precios,en%20la%20campa%C3%B1a%202022%2D2023.&text=Uruguay%20cuenta%20con%2016%2C4,la%20superficie%20terrestre%20del%20pa%C3%ADs>.
- Veriansyah, B., Han, J. Y., Kim, S. K., Hong, S. A., Kim, Y. J., Lim, J. S., Shu, Y. W., Oh, S. G., & Kim, J. (2012). Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts. *Fuel*, *94*, 578–585. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.057>
- Vonortas, A., & Papayannakos, N. (2014). Comparative analysis of biodiesel versus green diesel. In *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* (Vol. 3, Issue 1, pp. 3–23). <https://doi.org/10.1002/wene.78>
- Wang, F., Jiang, J., Wang, K., Zhai, Q., Long, F., Liu, P., Feng, J., Xia, H., Ye, J., Li, J., & Xu, J. (2019). Hydrotreatment of lipid model for diesel-like alkane using nitrogen-doped mesoporous carbon-supported molybdenum carbide. *Applied Catalysis B: Environmental*, *242*, 150–160. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.077>
- Wang, W. C., & Tao, L. (2016). Bio-jet fuel conversion technologies. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 53, pp. 801–822). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.016>
- Yang, Y., Wang, Q., Zhang, X., Wang, L., & Li, G. (2013). Hydrotreating of C18 fatty acids to hydrocarbons on sulphided NiW/SiO₂-Al₂O₃. *Fuel Processing Technology*, *116*, 165–174.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.05.008>
- Zhang B, & Seddon D. (2018). *Hydroprocessing catalyst and processes*. World Scientific Publishing Europe.
- Žula, M., Grilc, M., & Likozar, B. (2022). Hydrocracking, hydrogenation and hydrodeoxygenation of fatty acids, esters and glycerides: Mechanisms, kinetics and transport phenomena. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 444). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136564>

2. OBJETIVOS

Contenido

2. OBJETIVOS	33
2.1.-Objetivo general:	35
2.2.-Objetivos específicos:	35
2.2.1.-OE1	35
2.2.2.-OE2	35
2.2.3.-OE3	35
2.2.4.- OE4	35
2.2.5.-OE5	35

2.1.- Objetivo general:

Estudio del proceso de hidrotratamiento catalítico de aceites y grasas comestibles de diverso origen y de interés en nuestro medio para la obtención de un producto constituido por una mezcla de hidrocarburos apta para ser usada como combustible alternativo a los tradicionales derivados del petróleo.

2.2.- Objetivos específicos:

2.2.1.- OE1

Síntesis y caracterización de catalizadores NiMo soportados sobre alúmina y catalizadores alternativos.

2.2.2.- OE2

a- Estudio del desempeño de los diferentes catalizadores obtenidos en el proceso de hidrotratamiento discontinuo de un aceite vegetal refinado, comparación con diferentes catalizadores comerciales.

b- Estudio del efecto de los parámetros operativos del proceso discontinuo sobre la eficiencia en el rendimiento de hidrocarburos y sobre la composición del producto final.

2.2.3.- OE3

Estudio del rendimiento del proceso en la conversión de aceites con diferente grado de oxidación y de aceites de descarte utilizados en fritura de alimentos.

2.2.4.- OE4

a- Montaje y puesta en marcha de un reactor tubular continuo para el hidrotratamiento catalítico de aceites vegetales bajo esta modalidad

b- Estudio del efecto de los parámetros operativos sobre la eficiencia del proceso continuo en el rendimiento de hidrocarburos y sobre la composición del producto final.

2.2.5.- OE5

Caracterización de los productos obtenidos según su composición en hidrocarburos, y contenido de fracciones aplicables a biogasoil o combustible de aviación.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Contenido

3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	36
3.1- Materiales	38
3.2- Métodos.....	38
3.2.1-Perfil de ácidos grasos	38
3.2.2- Preparación de distintos catalizadores	39
a.- Catalizador tipo NiMo	39
b.- Catalizador tipo NiMoCe soportado en alúmina	40
c.- Catalizador Ni-GDC.....	40
3.2.3- Pretratamientos de los catalizadores	40
a.- Sulfuración del catalizador NiMo/Al ₂ O ₃	40
b.-Reducción de los catalizadores.....	41
3.2.4- Resumen de catalizadores utilizados.....	41
3.2.5.- Caracterización de los catalizadores	42
a.- Caracterización textural	42
b.- Difracción de rayos X (DRX).....	42
3.2.6.-Preparación de muestras de aceite oxidado	43
3.2.7.-Hidrotratamiento catalítico-Reactor Discontinuo	43
3.2.8.-Hidrotratamiento catalítico-Reactor continuo	44
3.2.9.- Superficie de Respuesta.....	45
3.2.10.- Análisis de productos	46
a.- Composición por GC/FID	46
b. Destilación Simulada (SimDis).....	47
c. Viscosidad y Densidad	47
3.3.-Bibliografía	48

3.1- Materiales

Se utilizó como materias primas principales aceite de salvado de arroz refinado (RBO) comercial de la empresa ARROZUR (Treinta y Tres, Uruguay) y aceite de girasol alto oleico (HOSFO) comercial de la empresa COUSA (Montevideo, Uruguay) los que fueron adquiridos en comercios de venta al público en Uruguay.

El aceite de descarte de fritura fue donado por una industria alimentaria local, el origen del aceite es aceite de salvado de arroz.

A partir de los distintos aceites se obtuvieron los distintos productos de hidrotratamiento. Para las reacciones de hidrotratamiento se utilizaron los catalizadores de origen comercial NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃, lo que fueron suministrados por una empresa, y los catalizadores PtO₂ (#206032 y Pd/ Al₂O₃ (#440086) fueron adquiridos en Sigma Aldrich. El H₂ (pureza = 99.999 %) se adquirió a Air Liquide Uruguay S.A.

Los precursores para preparar los distintos catalizadores fueron adquiridos en Sigma Aldrich; Ni(NO₃)₂.6H₂O (pureza 97,4%), (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O (pureza 100%), (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (pureza 99,9%), Ni(NO₃).6H₂O (pureza 97,4%), y Gd(NO₃)₃.6H₂O (pureza 99,9%).

La γ -Al₂O₃ (Puralox SFCa140, Sasol) utilizada para la preparación de los catalizadores fue adquirida directamente con el proveedor.

Los solventes orgánicos, estándares analíticos y reactivos necesarios para los análisis realizados fueron adquiridos en Dexin S.R.L., Montevideo, Uruguay (representante de Sigma-Aldrich / Merck KGaA).

3.2- Métodos

3.2.1-Perfil de ácidos grasos

Las muestras fueron previamente derivatizadas a sus correspondientes ésteres metílicos según el método AOCS Ce 2-66 (AOCS, 2009).

Se colocaron 20-30 mg del material graso en un tubo con tapa rosca de 15 mL y se agregó 1,5 mL de una solución de hidróxido de sodio 0.5 N en metanol. Se eliminó el aire del tubo con corriente de N₂, se lo cerró y se lo colocó en un bloque calefactor a 100 °C durante 10 minutos, agitándolo periódicamente. Se retiró del bloque y se lo dejó enfriar a temperatura ambiente. Se agregó 2 mL de una solución de BF₃ en metanol (14 % m/m) y se lo colocó en el bloque calefactor durante 5 minutos. Se lo retiró y dejó enfriar a

temperatura ambiente. Para extraer los ésteres metílicos obtenidos se agregaron 2 mL de hexano o heptano y 5 mL de una solución acuosa saturada de cloruro de sodio. Se lo agitó en vortex por 30 segundos, se centrifugó a 3500 rpm durante 5 min y se transfirió la fase superior conteniendo los ésteres metílicos a un vial de 4 mL mediante una pipeta Pasteur. Se agregó al vial una punta de espátula de sulfato de sodio anhidro y se centrifugó por 5 minutos a 3500 rpm. Se separó la fase orgánica a un vial de 4 mL y se reservó hasta su análisis por GC.

1 uL de los ésteres metílicos así preparados se inyectaron en un cromatógrafo de gases Shimadzu modelo GC-2014, equipado con inyector tipo split (1:80) y detector FID y provisto de una columna capilar Supelco SP 2560 (100m x 0,25mm x 0,2µm). El programa de temperatura se inició a 50 °C, seguido de una rampa a 5 °C/min hasta 220 °C y permaneciendo a esta temperatura durante 15 min. Se utilizó nitrógeno de alta pureza a 250 kPa como gas portador y una relación de split de 1:80 en la inyección.

En todos los casos la identificación de los picos se realizó mediante el análisis de estándares de ésteres metílicos de los ácidos grasos de interés (Sigma Aldrich). Los análisis fueron realizados por duplicado.

3.2.2- Preparación de distintos catalizadores

a.- Catalizador tipo NiMo

Además de utilizarse catalizadores comerciales se procedió a la preparación de un catalizador del tipo NiMo/Al₂O₃. La preparación de este catalizador fue realizada en el marco de una pasantía en el Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies-LAFIDESU, DETEMA, mediante el método impregnación y mediante el empleo de humedad incipiente (Regalbutto, 2007; Wijngaarden et al., 1998). Se prepararon dos disoluciones acuosas, una de Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma Aldrich, pureza 97,4%) y otra de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Sigma Aldrich, pureza 100%) que se adicionaron sobre la γ-Al₂O₃ de manera de lograr una concentración final de 5 % en peso de NiO y 10 % en peso de MoO₃, y el volumen de agua a agregar se calculó teniendo en cuenta la solubilidad de ambas sales y el punto de humedad incipiente de la alúmina. Luego de la adición de ambas soluciones la alúmina se secó durante toda la noche en estufa a 120 °C y luego se calcinó en una mufla a 500 °C durante 5 horas.

b.- Catalizador tipo NiMoCe soportado en alúmina

Para preparar el catalizador NiMoCe/Al₂O₃ se impregnó el catalizador NiMo/Al₂O₃ de origen comercial con una disolución acuosa de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (Sigma Aldrich, pureza 99.9%), se secó durante toda la noche a 120 °C y luego se calcinó en mufla a 500 °C durante 5 horas, de manera de lograr una concentración final de 5% CeO.

c.- Catalizador Ni-GDC

Se preparó el catalizador de dos fases, una de óxido de níquel y otra de óxido de cerio dopada con gadolinio (Ni-GDC) utilizando el método de combustión de gel asistida, el cual se realizó en colaboración con colegas del Cryssmat-Lab (DETEMA) (Grassi et al., 2021).

La síntesis de 5 g de Ni-GDC se llevó a cabo utilizando Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma Aldrich, pureza 97,4%), (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ y Gd(NO₃)₃·6H₂O (Sigma Aldrich, pureza 99,9%). Los reactivos se mezclaron en cantidades estequiométricas en 100 mL de agua destilada con EDTA como agente complejante, con una relación EDTA/metal 1:1 (10% de exceso EDTA) para asegurarse que todos los iones estén complejados se agrega HNO₃ (70%) y NH₄OH (28–30%) para formar NH₄NO₃ y promover la combustión del EDTA.

La solución pH=10 se calentó con agitación constante a 150 °C hasta que se formó el gel, luego se retiró la pastilla magnética y se siguió calentando hasta 350 °C, temperatura a la que se produjo la autoignición.

Finalmente, el residuo del proceso de combustión compuesto por un sólido finamente dividido constituido por los tres metales íntimamente mezclados se calentó a 5 °C/min hasta 900 °C, permaneciendo a esa temperatura durante 5 horas, a los efectos de eliminar posibles residuos carbonosos.

3.2.3- Pretratamientos de los catalizadores

a.- Sulfuración del catalizador NiMo/Al₂O₃

Los catalizadores NiMo/Al₂O₃ fueron utilizados como tales o, alternativamente, luego de someterlos a un proceso de sulfuración. Éste fue realizado en un reactor tubular bajo flujo continuo de hidrógeno y aumentando la temperatura gradualmente en varias etapas según método recomendado por Haldor Topsoe (Haldor Topsoe, 2007). Alcanzados los 180 °C se comenzó a dosificar una solución de disulfuro de dimetilo (DMDS) 4,5 % en hexano y se continuó aumentando la temperatura hasta los 350 °C.

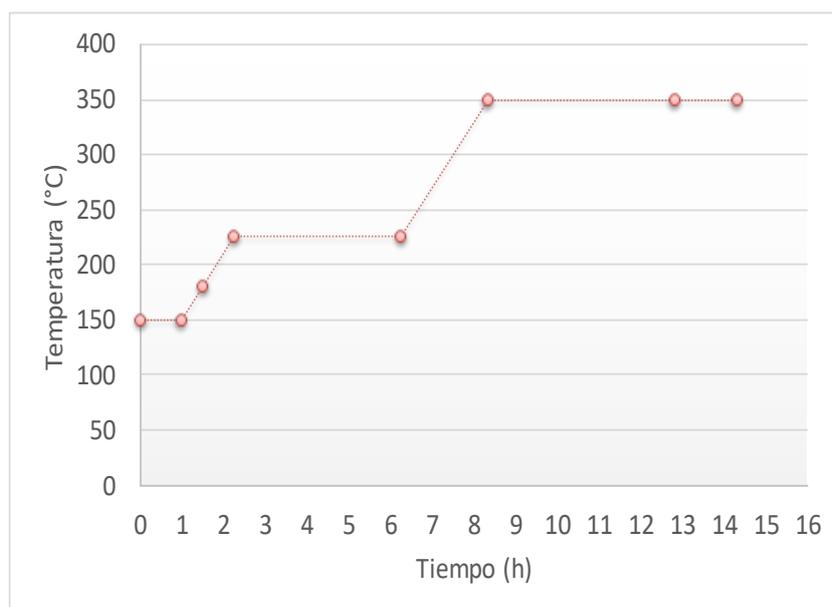


Figura 3.1. Rampa de temperatura utilizada en la sulfuración

b.-Reducción de los catalizadores

Previo al uso de los catalizadores de NiMo/Al₂O₃ (origen comercial) y NiMoCe/Al₂O₃ (NiMo de origen comercial y Ce agregado por el método de humedad incipiente) es necesario realizar una reducción del catalizador, para esto se utilizó un reactor tubular Parr de 24 mL (el reactor tubular se montó y se puso a punto durante la realización de esta Tesis), en el cual se cargaron los catalizadores y se activaron utilizando 35 bar de H₂, flujo de H₂ 50 mL/min y 400 °C por 3 horas.

3.2.4- Resumen de catalizadores utilizados

En la Tabla 3.1 se muestran los catalizadores de distinta naturaleza, y los catalizadores sometidos a distintos tratamientos.

Tabla 3.1.- Catalizadores utilizados, pretratamientos realizados y codificación utilizada.

Catalizador	Pretratamiento	Codificación
PtO ₂	No	PtO ₂
Pd/Al ₂ O ₃	No	Pd
CoMo/Al ₂ O ₃ (comercial)	No	CoMo(c)
NiMo/Al ₂ O ₃ (comercial)	No	NiMo(c)
NiMo/Al ₂ O ₃ (comercial)	Reducción	NiMo(c)(r)
NiMo/Al ₂ O ₃ (comercial)	Sulfuración	NiMo-S(c)
NiMo/Al ₂ O ₃ (sintetizado)	Sulfuración	NiMo-S(s)
NiMoCe/Al ₂ O ₃ (comercial)	No	NiMoCe(c)
NiMoCe/Al ₂ O ₃ (comercial)	Reducción	NiMoCe(c)(r)
Ni-GDC	No	Ni-GDC

3.2.5.- Caracterización de los catalizadores

a.- Caracterización textural

La caracterización textural de los catalizadores se hizo por fisisorción de N₂ a -196°C en un equipo Micromeritics ASAP 2020. El área superficial específica se determinó por el método Brunauer, Emmet y Teller (BET) (Brunauer et al., 1938); el método se basa en la adsorción en el rango de presión relativas (P/Po) de 0,03-0,3. El volumen total de poros (Vp) se calculó a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbido a presiones relativas de 0,99. El volumen de microporos se calculó utilizando la ecuación de Dubinin-Astakhov. Previo al análisis la muestra fue desgasificada a 120 °C durante 8 horas.

b.- Difracción de rayos X (DRX)

La presencia y/o modificación de fases cristalinas de los materiales se analizó por difracción de rayos X, los difractogramas fueron realizados por un difractómetro de polvo Rigaku Ultima IV, utilizando radiación monocromática CuK α generada a 40 kV y 30 mA, el ángulo varió $\theta_i=10^\circ$ y $\theta_f=60^\circ$, con $\Delta\theta=0,020^\circ$.

3.2.6.-Preparación de muestras de aceite oxidado

A los efectos de evaluar la eficiencia del proceso de hidrotratamiento frente a muestras de aceites oxidados, se procedió a someter al aceite de arroz refinado comercial (RBO) a alta temperatura en contacto con el aire por diferentes períodos, de manera de obtener muestras con diferente grado de oxidación (RBOox) por una metodología reproducible.

En todos los casos se colocaron 300 mL de RBO a un vaso de bohemia, el cual se calentó a 180 °C sobre una plancha calefactora provista de sonda para el control de temperatura durante diferentes períodos, manteniéndolo bajo agitación magnética constante a 200 rpm.

Periódicamente se tomaron muestras de aceite las que se analizaron mediante la determinación del contenido de polímeros

El contenido de polímeros se determinó mediante análisis por HPLC según método AOCS Cd 22–91. A las muestras de aceite oxidadas seleccionadas se les determinó además el contenido de compuestos polares según norma IUPAC 2.507.

3.2.7.-Hidrotratamiento catalítico-Reactor Discontinuo

Primeramente, se realizó un montaje del reactor Parr 4570 HP/HT de 250 mL (Figura 3.2) acoplando las distintas partes del mismo y los sistemas de control que permiten un seguimiento de las diferentes condiciones de operación (temperatura, presión de H₂ y velocidad de agitación) durante el período de reacción: 1.- bureta con regulador de presión; 2.- Suministro de H₂ con válvula de retroceso; 3.- Tacómetro digital; 4.- Agitador con dispersor de gas; 5.- Transductor de presión; 6.- Colector de muestra.

Las reacciones en el sistema discontinuo se realizaron a diferentes temperaturas entre 320 y 350 °C, presiones de H₂ entre 70 y 100 bar, y velocidad de agitación entre 1200 y 1700 rpm. En cada corrida se procesó entre 100 y 150 g de sustrato con diferente porcentaje de catalizador (de 1 a 5 % en base a la masa de aceite) y el proceso se prolongó por diferentes períodos entre 2 y 6 horas.

Alternativamente se realizó purgas de gas desde el cabezal del reactor a diferentes períodos durante el proceso. Las mismas se realizaron mediante la cuidadosa apertura de la válvula de salida hasta una disminución de un 20 % de la presión del reactor,

permitiendo luego el reingreso de hidrógeno hasta recuperar la presión de trabajo (insumiendo toda la operación menos de 10 segundos).

Periódicamente se realizó la toma de muestras de la fase líquida de la mezcla de reacción mediante un dispositivo diseñado para esto (no se muestra en la Figura 3.2).

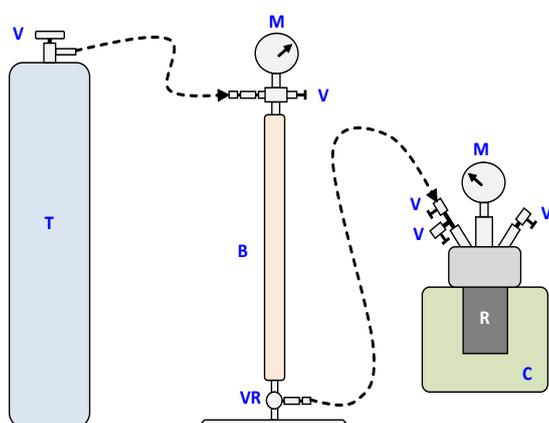


Figura 3.2.- Esquema del sistema de reacción discontinuo (R: reactor, C: camisa, T: tanque de H₂, V: Válvulas, M: Manómetros, B: bureta, VR: regulador de presión).

3.2.8.-Hidrotratamiento catalítico-Reactor continuo

Se realizó el montaje del reactor Parr modelo 5402 de 24mL (24" L x 0.37" ID) (Figura 3.3), para esto se acopló al cuerpo del reactor, el horno calefactor, el sistema de alimentación de gas y la bomba dosificadora de líquido. El reactor cuenta con un sistema de control que permite un seguimiento de las diferentes condiciones de operación (temperatura, flujo de H₂, presión de H₂, flujo de aceite) durante el período de reacción.

Las reacciones en el sistema continuo se realizaron a temperaturas entre 300 y 400 °C, presión de H₂ entre 35 y 80 bar y un flujo de aceite entre 0,03 y 0,1 mL/min.

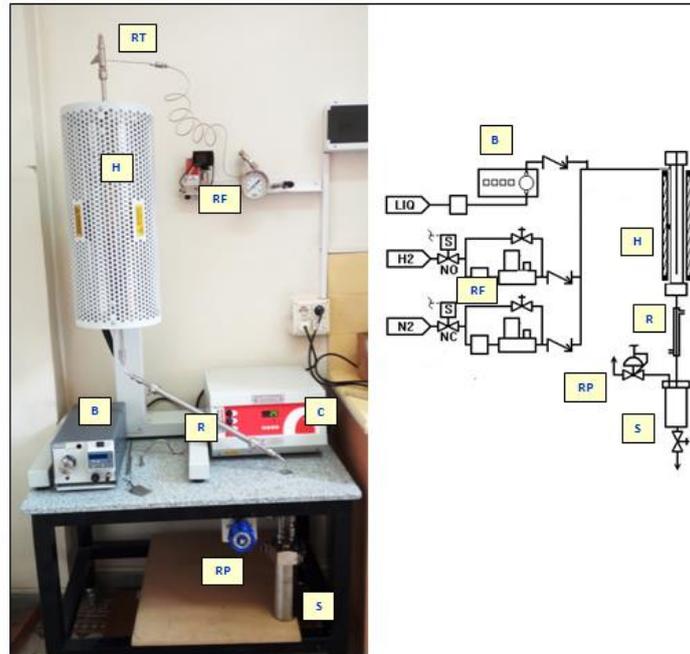


Figura 3.3.- Esquema del sistema de reacción continuo, RF: regulador de flujo gaseoso(Bronkhorst, Modelo F-221M-AAD-11-V); RT: reactor tubular; H: horno; R: refrigerante; S: separador; RP: regulador de contrapresión(TESCOM 26-1700); B: bomba de líquido.

3.2.9.- Superficie de Respuesta

Con el objetivo de estudiar el efecto de las diferentes variables operativas sobre la eficiencia del proceso se aplicó la metodología de “superficie de respuesta” (RSM). Para esto se utilizó HOSFO como materia prima y como catalizador Pd/Al₂O₃ en el caso del proceso en el reactor discontinuo y NiMo/Al₂O₃ en el caso del reactor tubular continuo. Esta metodología permite combinar análisis de regresión y diseño experimental para analizar el efecto de varias variables independientes sobre la respuesta (en este caso la eficiencia del proceso) y determinar el modelo matemático que mejor se ajuste.

Para ello se escogió un modelo polinómico de segundo orden con la siguiente forma general:

$$Y = \beta_o + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j=1}^k \beta_{ii} x_{ii}^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Donde:

Y : respuesta
 $\beta_i, \beta_j, \beta_{ii}$ y β_{ij} : coeficientes constantes
 x_i, x_j : variables
 ε : error aleatorio

En las dos modalidades de trabajo (discontinuo y continuo), se escogieron tres variables como las más significativas.

Para la modalidad discontinua, se seleccionó: presión de H₂, la temperatura y el porcentaje de catalizador, quedando la región experimental definida por los rangos 300-350 °C, 60-100 bar y 0,5-1,0 %. Dejando como variables fijas el tiempo de reacción en 4 horas y la agitación en 1400 rpm.

Para la modalidad continua, las variables seleccionadas fueron: presión de H₂, temperatura y flujo de aceite, quedando la región experimental definida por los rangos 300-350 °C, 50-80 bar y 0,05-0,1 mL/min. Fijando las siguientes variables: flujo de H₂ en 50 mL/min, masa de catalizador 6,3 g. La aplicación de un diseño compuesto central factorial con las tres variables (k) definidas y dos niveles (l) para cada una determina ocho combinaciones posibles ($l^k = 2^3$). Para el punto central (0,0,0) se fijó: 325 °C, 80 bar y 0,75 % de catalizador para la modalidad discontinua y para la modalidad continua: 325 °C, 65 bar y 0,075 mL/min.

En ambos casos, se realizaron tres réplicas del punto central y seis puntos axiales ($\pm\alpha, 0, 0$), $(0, \pm\alpha, 0)$, $(0, 0, \pm\alpha)$, se necesitaron en total 17 corridas para completar el diseño experimental. El tratamiento de datos se realizó mediante el programa "STATISTICA", versión 1998 (de StatSoft Inc.).

3.2.10.- Análisis de productos

a.- Composición por GC/FID

La composición de las muestras obtenidas durante la reacción y de los productos finales fueron previamente silanizadas. Se colocó en un vial 1 g de muestra y se agregó 5 mL de hexano, luego se hizo una toma de 20 uL de la solución y se colocó en otro vial al cual se le agregó 200 uL de pridina y 50 uL de MSTFA, el vial se colocó en un bloque calefactor

a 50 °C durante 30 minutos. Se le agregó hexano para que la concentración final de la solución sea de 1,5 mg/mL.

Posteriormente, las muestras fueron analizadas por cromatografía gaseosa, donde se inyectó 1 ul en un equipo Shimadzu GC2010, equipado con detector FID, inyector on-column y columna capilar MET-BIODIESEL (14 m x 0,1 µm x 0,53 mm). El programa de temperatura se inició a 45 °C, seguido de una rampa a 10 °C/min hasta 230 °C, luego se empleó una segunda rampa de 5 °C/min hasta 350°C donde permaneció por 10 minutos. Se empleó nitrógeno de alta pureza como gas portador.

En todos los casos la identificación de los picos se realizó mediante el análisis de estándares de hidrocarburos de interés (Sigma Aldrich).

b. Destilación Simulada (SimDis)

La Destilación simulada (SimDis) fue realizada en un GC Agilent 6890N equipado con inyector serie 7683 y columna Agilent DB-HT-SIMDIS (5,0 m x 0,53 mm x 0,15 µm).

Previo al análisis de destilación simulada se realizó una curva de calibración, desarrollando una curva de tiempos de retención versus punto de ebullición. Se preparó una mezcla de un estándar, con una mezcla de hidrocarburos livianos (C5-C28) y otra de hidrocarburos pesados (C30-C100) ambas mezclas diluidas en sulfuro de carbono (CS₂). La calibración de los puntos de ebullición se realizó correlacionando el número de carbonos, el punto de ebullición y el tiempo de reacción estándar para cada carbono. Esta curva de calibración permite la posterior identificación de los compuestos de las muestras analizadas.

El procesamiento de datos se realizó con el software SimDis Expert v8 (Separation Systems Inc.), este análisis se realizó durante una pasantía en el Laboratorio de Energías Renovables de la Universidad de Graz, Austria, en 2018.

c. Viscosidad y Densidad

La determinación de la viscosidad y la densidad fue realizada en un equipo Anton Parr modelo SVM 3000, el equipo permite controlar la temperatura por lo cual las medidas se hicieron de acuerdo con la normativa vigente ASTM D-1298 para densidad (15 °C) y ASTM D-445 para viscosidad (40 °C). Este análisis también se realizó durante la pasantía mencionada en el punto anterior.

3.3.-Bibliografía

- American Oil Chemists Society (AOCS) (2009). Official Method Cd 22-91: Determination of polymerized triglycerides by gel-permeation HPLC. Official methods and recommended practices of AOCS, 7th ed. AOCS Press. 2009.
- Brunauer S., Emmet P.H., Teller E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60: 309–319.
- Grassi, J., Macías, M. A., Basbus, J. F., Castiglioni, J., Gauthier, G. H., Serquis, A. C., & Suescun, L. (2021). Synthesis and Characterization of High Temperature Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ Superconductor as Potential Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Material Science and Technology Research*, 8, 82–91.
- IUPAC, Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. (1992). Standard Method 2.507- International Union of Pure and Applied Chemistry. 1st supplement to 7th edition, Pergamon Press, Oxford.
- Regalbuto, J. Catalyst Preparation. (2007) New York: CRC Press- Taylor & Francis Group.
- Topsøe H. (2007). The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts. (2007). *Applied Catalysis A*, 322: 3–8.
- Wijngaarden, R., Kronberg, A., & Westerterp, K. (1998). *Industrial Catalysis: Optimizing Catalysts and Processes*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH.

4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Contenido

4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	49
4.1.- Introducción	51
4.2.- Caracterización textural	51
4.3.-Caracterización por difracción de rayos X (DRX)	56
4.3.1.-Catalizadores sintetizados	56
a- NiMo	56
b- Ni-GDC	57
4.3.2.-Catalizadores de origen comercial	59
a- NiMo	59
b-NiMoCe	61
c-Pd/Al ₂ O ₃	61
4.4.- Bibliografía	63

4.1.- Introducción

La caracterización de los catalizadores es importante ya que proporciona diferente información, composición y estructura química, textura y actividad catalítica.

La caracterización textural, se determina mediante el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) el cual permite determinar el área superficial específica y la distribución de los poros de los materiales (Gregg & Sing, 1982). Se propone una clasificación de los poros en microporosos, mesoporosos y macroporosos (Dubinin, 1960).

La difracción de rayos-X es una técnica que permite determinar el tamaño y la composición de las partículas cristalinas, y de esa forma determinar las fases y los compuestos que forman parte del catalizador (Cullity BD & Stock SR, 2014).

4.2.- Caracterización textural

Para la caracterización textural de los catalizadores se realizaron medidas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K y se aplicó la metodología BET (S_{BET}), para determinar el área. El volumen total de poros (V_p) se calculó a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbido a presiones relativas de 0,99.

La adsorción de N_2 es la técnica más usada para determinar la superficie específica de sólidos de diferente tipo como los catalizadores de interés y para caracterizar la textura porosa de los mismos. El método consiste en registrar el número de moléculas de N_2 adsorbidas en una monocapa a una temperatura constante de 77 K. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión relativa desde 0 a 0,998 se puede recoger en una isoterma de adsorción. De la misma forma se registra la desorción de los moles de adsorbato durante el regreso de la presión relativa al valor inicial, obteniendo de esa forma una isoterma de desorción.

La clasificación de isotermas de la IUPAC es una actualización de la clasificación BDDT (Brunauer, Demming, Demming, Teller) y que distingue 9 tipos de isotermas según sus características (Rouquerol et al., 1999).

En la Figura 4.1, se muestra las isothermas de adsorción y desorción obtenidas para el catalizador Ni-GDC, donde se observa una alta coincidencia entre ambas isothermas lo que indica que no existió histéresis.

La representación se corresponde con una isoterma de tipo II de acuerdo con la clasificación de BDDT, la que corresponde a los sólidos no porosos o macroporosos y representa una adsorción en monocapa-multicapa.

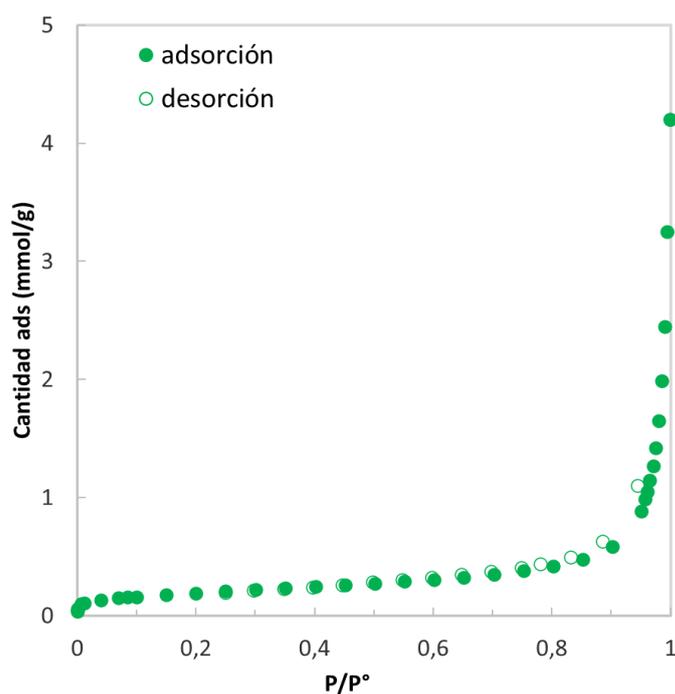


Figura 4.1.- Isothermas de adsorción y desorción para el catalizador Ni-GDC

La Figura 4.2 muestra las isothermas de adsorción y desorción obtenidas para el catalizador NiMo(c)(r). A diferencia del caso anterior, se observa una zona por encima de una presión relativa de 0,7 donde ambas isothermas no coinciden correspondiente a un ciclo de histéresis. En este caso la clasificación BTTD indica que corresponde a una isoterma tipo IV, típica de una adsorción en multicapas y es característica de sólidos mesoporosos.

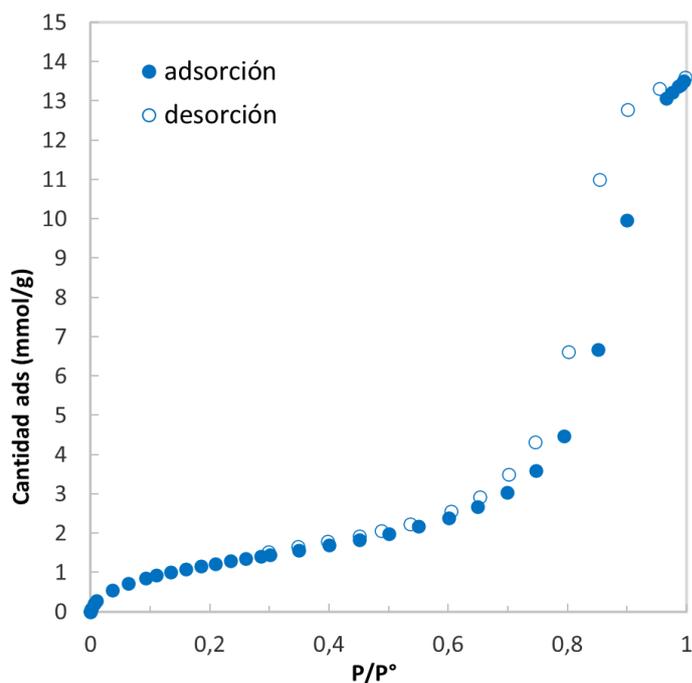


Figura 4.22.- Isoterma de adsorción y desorción para el catalizador NiMo(c)(r)

Todos los catalizadores con excepción del catalizador Ni-GDC, presentaron isotermas tipo IV, características de sólidos mesoporosos, lo que obviamente responde a que todos ellos corresponden a metales soportados sobre Al_2O_3 . De acuerdo con la definición establecida por la IUPAC, los materiales mesoporosos son aquellos cuyos poros poseen un tamaño en el rango de 2-50 nm (Rouquerol et al., 1999). Los sólidos mesoporosos le confieren una alta superficie específica, el tamaño de los poros va a depender de las condiciones de síntesis del material (Sousa et al., 2008).

El método BET se aplicó a los diferentes catalizadores comerciales utilizados y a los catalizadores sintetizados en el laboratorio por métodos de impregnación. Como soporte para éstos últimos se utilizó gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), dada sus características de alta estabilidad térmica, gran área específica y eficiente interacción con los metales que se impregnan, por lo cual es un material frecuentemente utilizado como adsorbente, catalizador o soporte en distintos procesos (Sanchez-Valente et al., 2004). La gamma alúmina presenta sitios ácidos de Brönsted, sitios ácidos de Lewis y sitios básicos de Lewis (Ertl et al., 1997; Tanabe, 1970).

La Tabla 4.1 muestra los parámetros de caracterización textural obtenidos para los distintos catalizadores, los que serán utilizados en los ensayos de hidrotratamiento que se describirán en los capítulos siguientes.

Se observa que la γ -alúmina presentó una gran área específica de $142 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen total de poro de $0,47 \text{ cm}^3/\text{g}$, datos que coinciden con la hoja técnica que brinda el proveedor (Sasol Puralox, 2017).

En el caso del catalizador NiMo(s) el área específica fue de $135 \text{ m}^2/\text{g}$ y el volumen total de poro de $0,39 \text{ cm}^3/\text{g}$, valores algo inferiores que los de la Al_2O_3 de utilizada para su preparación. Esta reducción puede atribuirse al bloqueo de poros provocado por la impregnación con los metales Ni y Mo (Afshar Taromi & Kaliaguine, 2018b; Pricel et al., 2011).

El catalizador NiMo-S(s), obtenido mediante la sulfuración de NiMo(s) mostró, al igual que éste, menor área BET y volumen de poro que la alúmina soporte, lo que es coherente con el efecto de la impregnación. Se observa también que los valores de ambos parámetros son inferiores que los obtenidos para el NiMo(s). Estos resultados pueden relacionarse con que los procesos térmicos a los que se somete el catalizador durante su preparación provocan la pérdida de área específica del soporte, debido al colapso del sistema poroso (Téllez Romero et al., 2020).

En el caso de los catalizadores comerciales, se observa que el NiMo(c) presentó valores de área específica y volumen total de poro del orden, si bien algo superiores, que los obtenidos para el NiMo(s). Se observa también que reducción del catalizador NiMo(c) produjo una drástica reducción del área específica, lo que también puede vincularse al efecto del tratamiento térmico sobre el soporte.

La impregnación con Ce (5 % m/m) del catalizador NiMo(c) no produjo ningún cambio importante en sus parámetros texturales, los cuales tampoco variaron en forma significativa luego de su reducción (NiMoCe(c)(r)).

En el caso del catalizador Pd, los valores de área BET y volumen de poro obtenidos coincidieron con los reportado previamente por Malins et al. (2021), donde se informa un valor de S_{BET} de $101 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro de $0,22 \text{ m}^3/\text{g}$.

Cuando se analizó el catalizador Ni-GDC se obtuvo un valor de área BET de 15 m²/g, mucho menor que la obtenida para los catalizadores soportados en alúmina. Esa baja área superficial es coherente con que este catalizador fue obtenido mediante combustión de gel asistida, por lo que no posee un soporte sólido como los demás. Además, debido a que este catalizador fue sometido a un proceso de calcinación a 900 °C, se lo obtiene en fase cristalina, lo que hace disminuir notablemente el área superficial (Sahni et al., 2007). Según el valor de área específica obtenido, se trataría de una fase cristalina cúbica (Choo et al., 2016).

Tabla 4.1.- Parámetros de caracterización textural de los diferentes catalizadores (S_{BET}: área específica, V_p: volumen total de poro, V_{micro}: volumen de microporo)

Catalizadores	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)
γ-Al ₂ O ₃	142	0,47	0,02
Sintetizados			
NiMo(s)	135	0,39	0,03
NiMo-S (s)	111	0,33	0,03
Comerciales			
NiMo(c)	159	0,44	0,08
NiMo(c)(r)	106	0,47	0,03
NiMo-S (c)	159	0,64	0,02
NiMoCe (c)	159	0,62	0,07
NiMoCe(c)(r)	152	0,60	0,06
Ni-GDC	15	0,12	0,006
Pd	99	0,21	0
PtO ₂ *	≥60	-	-

**Datos del fabricante*
c- comercial
s- sintetizado
r- reducido

4.3.-Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una importante herramienta de caracterización para los catalizadores, ya que permite determinar la estructura cristalina de materiales y precursores además de caracterizar metales y sus aleaciones.

4.3.1.-Catalizadores sintetizados

a- NiMo

La Figura 4.3 muestra los difractogramas de la γ -alúmina y de los catalizadores NiMo(s) y NiMo-S(s) sintetizados por impregnación sobre este soporte.

El patrón de difracción de la γ -alúmina, presenta la estructura cristalina con su estructura cúbica de grupo espacial Fd3m dado los picos de difracción ubicados en $2\theta=19^\circ,33^\circ,37^\circ,39,5^\circ,46^\circ$ (Adamowska & da Costa, 2015; W. Wang et al., 2015). Asimismo, la ausencia de picos de difracción bien definidos y agudos sugiere que se trata de un material de muy baja cristalinidad, como ya ha sido reportado (Srifa et al., 2015). Los patrones de difracción de los catalizadores NiMo(s) y NiMo-S(s) no muestran ningún pico característico de los metales que lo constituyen o de sus sulfuros, debido que el porcentaje de dichos metales no superan el 10 % de Mo y el 5 % de Ni, y los picos se enmascaran con los del soporte. Esta característica de los difractogramas ya ha sido reportada para el catalizador NiMo/Al₂O₃ con niveles menores al 15 % de Mo y 5 % de Ni, cuyos difractogramas no mostraron diferencia con el de la alúmina soporte (Wang et al., 2004).

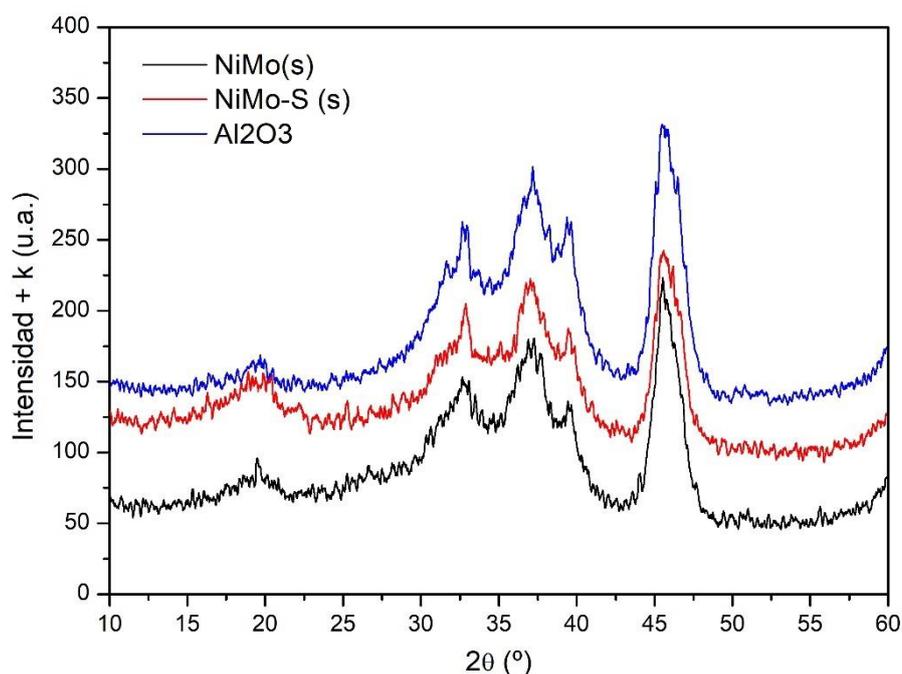


Figura 4.3.- Patrones de difracción de rayos-X de la γ -alúmina y de los catalizadores NiMo(s) y NiMo-S(s) preparados por impregnación

b- Ni-GDC

En la búsqueda de alternativas a los catalizadores comúnmente utilizados en la industria petrolera y que no requieran sulfuración se preparó mediante combustión en gel un catalizador mixto de óxido de cerio y níquel, dopado con gadolinio (Ni-GDC).

No se encontraron reportes relativos al uso de este catalizador en procesos de hidrotratamiento, el cual ha sido reportado como material del ánodo de Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFCs), con las que se logró la conversión completa de etanol a H_2 , CO y CH_4 , como productos mayoritarios (Augusto et al., 2014).

Muy diferente es el caso del patrón de difracción de rayos X obtenido para el catalizador Ni-GDC y para GDC y NiO-GDC, donde efectivamente sus difractogramas confirma que se trata de materiales de una alta cristalinidad (Figura 4.4). La figura muestra el difractograma "c" correspondiente a la fase GDC previo al agregado de Ni, el cual exhibe picos de difracción a ángulos característicos de una estructura fluorita ($2\theta=28,5^\circ, 33^\circ, 47^\circ, 56,5^\circ, 60^\circ$) (Database: JCPDS 75-0161) (Chourashiya et al., 2010).

El difractograma “a”, correspondiente al análisis de la fase GDC con el agregado de óxido de níquel (GDC+NiO), exhibe picos coincidentes con los del difractograma “c” correspondiente al análisis del material GDC, al que se suman los picos a ángulos correspondientes a la fase de óxido de níquel en su forma cúbica ($2\theta=45^\circ, 52^\circ$) (Database: JCPDS 78-0643). Este resultado coincide con lo reportado por Chourashiya et al. (2010) para el análisis de NiO-GDC, confirmando la presencia de la fase NiO y la formación de Ni-GDC.

El difractograma “b” corresponde al análisis del GDC+NiO luego de sometido a un proceso de reducción en atmósfera de H_2 a $900^\circ C$ por 12 horas. Se observa que el mismo presenta también los picos característicos de la fase CDG más los característicos del patrón de difracción de la forma cúbica del Ni ($2\theta=37^\circ, 43^\circ$) (Database: JCPDS 04-0850) (Chourashiya et al., 2010; Fu et al., 2013). La total desaparición de los picos correspondientes al óxido demuestra que el proceso de reducción fue efectivo para la completa conversión del catalizador a su forma reducida.

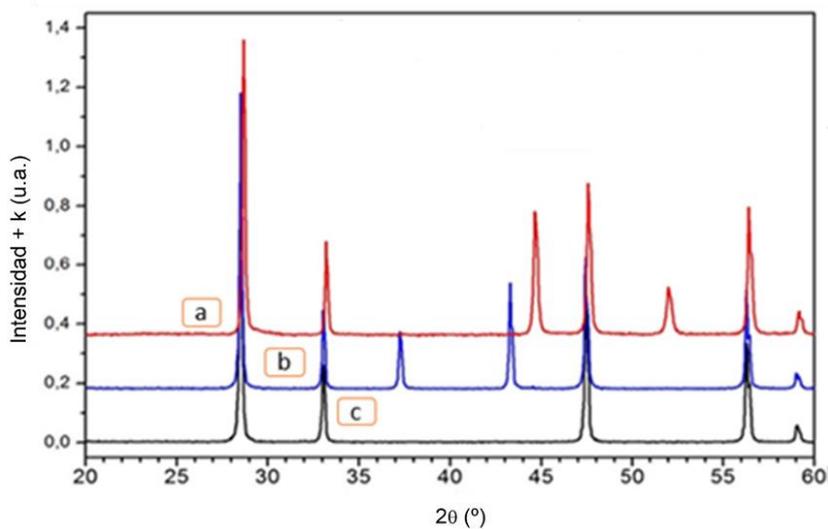


Figura 4.4.- Patrones de difracción de rayos-X para obtenidos en el análisis de: **a-** NiO-GDC **b-** Ni-GDC **c-** GDC

4.3.2.-Catalizadores de origen comercial

a- NiMo

En la Figura 4.5a se muestran los difractogramas para los catalizadores NiMo(c) y NiMo(c)(r), obtenido luego de la reducción del primero, y en la Figura 4.5b se muestra el obtenido luego de sometido a la etapa de sulfuración NiMo-S(c).

Esto coincide con los resultados obtenidos en el análisis de los catalizadores sintetizados, donde sólo se detectaron los picos del soporte. Esta característica se detecta en el catalizador NiMo/Al₂O₃ conteniendo un 15 % de Mo, donde no se detectan picos de difracción de óxidos y se confirma el patrón de difracción de la alúmina (Afshar Taromi & Kaliaguine, 2018).

Los tres difractogramas indican que se tratan de materiales de mínima cristalinidad, mostrando picos de difracción a ángulos correspondientes a los mencionados anteriormente para la γ -alúmina. Esto coincide con los resultados obtenidos en el análisis de los catalizadores sintetizados, donde sólo se detectaron los picos del soporte. Esta característica coincide con lo reportado por Afshar Taromi y Kaliaguine (2018) para estos mismos catalizadores conteniendo un 15 % de Mo, lo que atribuyen al bajo porcentaje de óxidos metales sobre el soporte de alúmina.

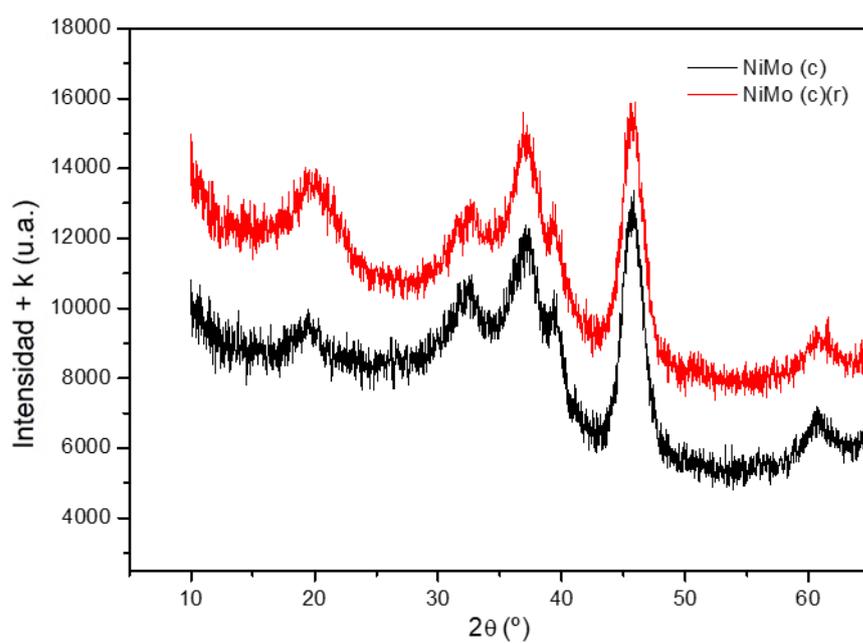
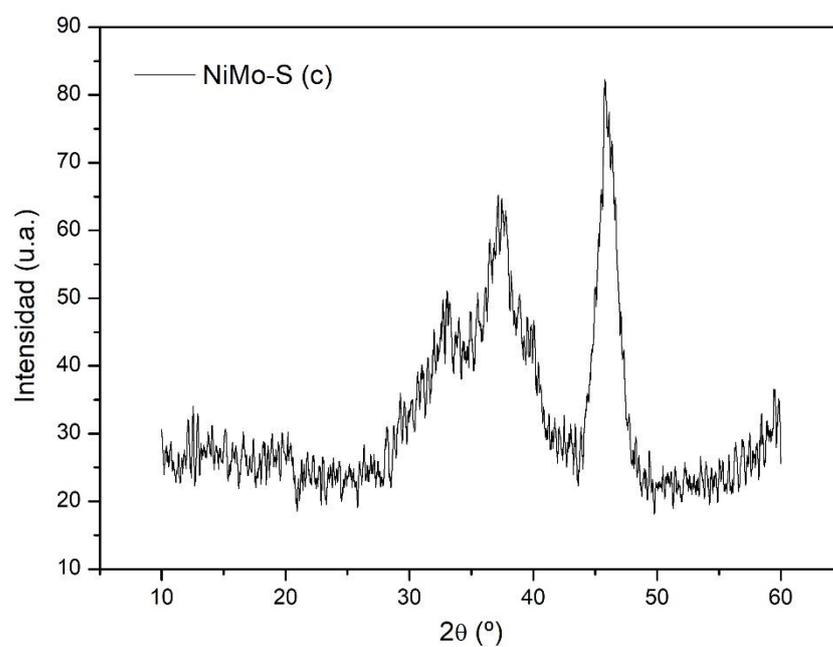
a**b**

Figura 4.5.- Patrones de difracción de rayos-X para los catalizadores: a- NiMo(c) y NiMo(c)(r) b- NiMo-S(c)

b-NiMoCe

En la Figura 4.6 se muestran los difractogramas de los catalizadores NiMoCe(c) y NiMoCe(c)(r), los cuales también exhiben mínima cristalinidad y los picos de difracción son los característicos de la alúmina soporte ($2\theta=19^\circ, 33^\circ, 37^\circ, 39,5^\circ, 46^\circ$). En el caso del catalizador NiMoCe(c) sin embargo es posible apreciar los picos correspondientes a la presencia del CeO_2 ($2\theta=29^\circ, 33^\circ, 47^\circ, 57^\circ$) (Zhou et al., 2016).

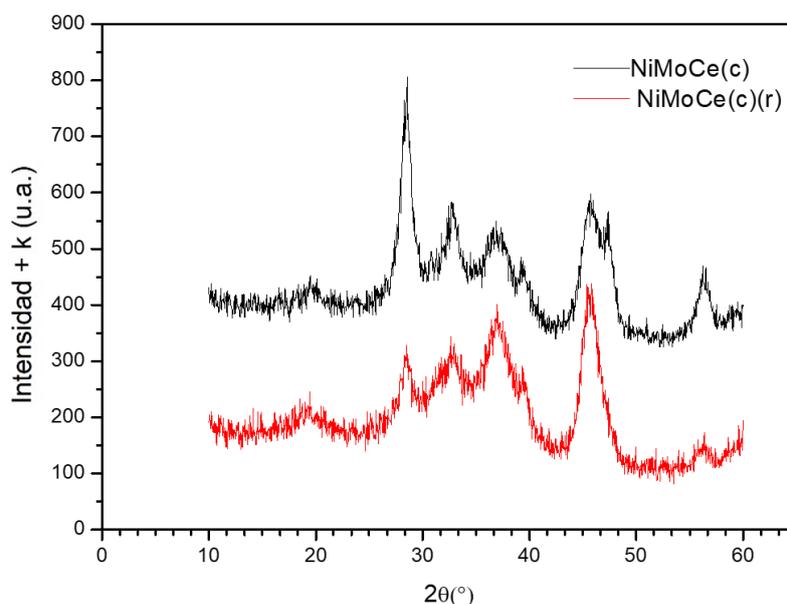


Figura 4.63.- Patrones de difracción de rayos-X para los catalizadores NiMoCe(c) y NiMoCe (c)(r)

c-Pd/Al₂O₃

La Figura 4.7, muestra el patrón de difracción para el catalizador Pd/Al₂O₃, además de los picos característicos de la alúmina soporte, se observan los picos de difracción correspondientes al Pd en su forma cristalina ($2\theta=, 40^\circ, 46^\circ$), tal como lo fuera reportado por Kiatkittipong et al., 2013y Patil y Vaidya, 2019.

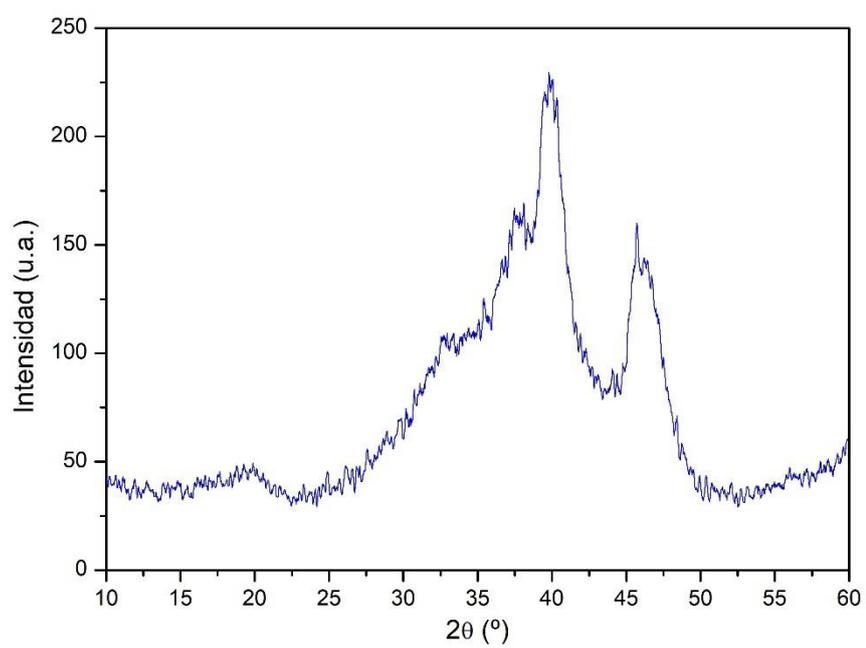


Figura 4.7.- Patrón de difracción de rayos-X para el catalizador Pd/Al₂O₃

De esta forma se logró realizar una caracterización de los catalizadores que se utilizaron durante la Tesis.

4.4.- Bibliografía

- Adamowska, M., & Da Costa, P. (2015). Structured Pd/ γ -Al₂O₃ Prepared by Washcoated Deposition on a Ceramic Honeycomb for Compressed Natural Gas Applications. *Journal of Nanoparticles*, 2015, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2015/601941>
- Afshar Taromi, A., & Kaliaguine, S. (2018a). Green diesel production via continuous hydrotreatment of triglycerides over mesostructured Γ -alumina supported NiMo/CoMo catalysts. *Fuel Processing Technology*, 171, 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.10.024>
- Afshar Taromi, A., & Kaliaguine, S. (2018b). Hydrodeoxygenation of triglycerides over reduced mesostructured Ni/ Γ -alumina catalysts prepared via one-pot sol-gel route for green diesel production. *Applied Catalysis A: General*, 558, 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.03.030>
- Augusto, B. L., Noronha, F. B., Fonseca, F. C., Tabuti, F. N., Colman, R. C., & Mattos, L. v. (2014). Nickel/gadolinium-doped ceria anode for direct ethanol solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(21), 11196–11209. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.088>
- Choo, C., Horri, B., & Salamatinia, B. (2016, October). Synthesis and Characterization of Nickel (II) Oxide/Gadolinium-Doped Ceria (NiO/GDC) Nanocomposites As a Potential Material for Anode Supported LT-SOFCs. *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science*.
- Chourashiya, M. G., Bhardwaj, S. R., & Jadhav, L. D. (2010). Fabrication of 10%Gd-doped ceria (GDC)/NiO-GDC half cell for low or intermediate temperature solid oxide fuel cells using spray pyrolysis. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(10), 1869–1875. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1013-0>
- Cullity BD, & Stock SR. (2014). *Elements of X-ray Diffraction* (3rd edition). Pearson Education Limited.
- Dubinin, M. M. (1960). The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chemical Reviews*, 60, 235–241.
- Ertl, G., Knozinger, H., & Vch, J. W. (1997). *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (2nd edition, Vol. 5). Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/9783527619474>
- Fu, Y., Yang, Z., Li, X., Wang, X., Liu, D., Hu, D., Qiao, L., & He, D. (2013). *Template-free synthesized Ni nanofoams as nanostructured current collectors for high-performance electrodes in lithium ion batteries*.
- Gregg, & Sing. (1982). *Adsorption surface area and porosity* (2nd edition). Academic Press.
- Kiatkittipong, W., Phimsen, S., Kiatkittipong, K., Wongsakulphasatch, S., Laosiripojana, N., & Assabumrungrat, S. (2013). Diesel-like hydrocarbon production from hydroprocessing of

- relevant refining palm oil. *Fuel Processing Technology*, 116, 16–26.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.04.018>
- Malins, K. (2021). Synthesis of renewable hydrocarbons from vegetable oil feedstock by hydrotreatment over selective sulfur-free SiO₂-Al₂O₃ supported monometallic Pd, Pt, Ru, Ni, Mo and bimetallic NiMo catalysts. *Fuel*, 285.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119129>
- Patil, S. J., & Vaidya, P. D. (2019). Hydrotreatment of jatropha oil over noble metal catalysts. *Chemical Engineering Communications*, 206(5), 605–618.
<https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1514602>
- Priecel, P., Čapek, L., Kubička, D., Homola, F., Ryšánek, P., & Pouzar, M. (2011). The role of alumina support in the deoxygenation of rapeseed oil over NiMo-alumina catalysts. *Catalysis Today*, 176(1), 409–412. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.022>
- Rouquerol, F., Rouquerol, J. (Jean), & Sing, K. S. W. (1999). *Adsorption by powders and porous solids : principles, methodology, and applications*. Academic Press.
- Sahni, S., Reddy, S. B., & Murty, B. S. (2007). Influence of process parameters on the synthesis of nano-titania by sol-gel route. *Materials Science and Engineering A*, 452–453, 758–762.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.005>
- Sanchez-Valente, J., Bokhimi, X., & Toledo, J. A. (2004). Synthesis and catalytic properties of nanostructured aluminas obtained by sol-gel method. *Applied Catalysis A: General*, 264(2), 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.041>
- Sasol Puralox. (2017). High-Purity Calcined Aluminas . In *Puralox Catalox*.
- Sousa, A., Souza, K. C., & Sousa, E. M. B. (2008). Mesoporous silica/apatite nanocomposite: Special synthesis route to control local drug delivery. *Acta Biomaterialia*, 4(3), 671–679.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2007.11.003>
- Srifa, A., Faungnawakij, K., Itthibenchapong, V., & Assabumrungrat, S. (2015). Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel. *Chemical Engineering Journal*, 278, 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.106>
- Tanabe, K. (1970). *Solid acids and bases. Their catalytic properties*. (1st edition). Kodansha.
- Téllez Romero, J. G., Sarabia-Bañuelos, P., Hernández-González, S., & Nolasco-Arizmendi, V. A. (2020). Mecanismos de desactivación de catalizadores heterogéneos. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnología*, 14(26), 1e–16e.
<https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69642>
- Wang, W., Li, L., Wu, K., Zhang, K., Jie, J., & Yang, Y. (2015). Preparation of Ni-Mo-S catalysts by hydrothermal method and their hydrodeoxygenation properties. *Applied Catalysis A: General*, 495, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.041>

- Wang, X., Li, G., & Ozkan, U. S. (2004). Hydrogenation of hexanal over sulfided Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 217(1–2), 219–229. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.03.037>
- Zhou, L., Li, X., Yao, Z., Chen, Z., Hong, M., Zhu, R., Liang, Y., & Zhao, J. (2016). Transition-Metal Doped Ceria Microspheres with Nanoporous Structures for CO Oxidation. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep23900>

5. HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO DE UN ACEITE VEGETAL EN SISTEMA DISCONTINUO

Contenido

5. HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO DE UN ACEITE VEGETAL EN SISTEMA DISCONTINUO	66
5.1.- Introducción	68
5.2.- Puesta a punto del método de hidrotratamiento.....	68
5.3.- Efectos de los parámetros de reacción en la eficiencia del proceso de hidrotratamiento	75
5.4.-Catalizador NiMo/Al ₂ O ₃	80
5.4.1.- NiMo/Al ₂ O ₃ sin modificar	80
5.4.2.- NiMo/Al ₂ O ₃ reducido	80
5.4.3.-NiMo/Al ₂ O ₃ sulfurado	81
5.4.4.-Catalizador NiMoCe/Al ₂ O ₃	83
5.4.5.- Rendimiento final en hidrocarburos	85
5.5.-Composición del producto final	87
5.5.1.- Composición de la fracción de hidrocarburos	87
5.5.2.- Rendimientos en biogasoil y combustible de aviación	89
5.5.3.- Evolución de la composición de la mezcla de reacción	93
5.5.4.- Grado de participación de cada tipo de reacción en el proceso	97
5.5.5.-Velocidad específica inicial	102
5.6.- Análisis por Destilación Simulada (SimDis)	104
5.7.- Determinaciones de propiedades físicas: Viscosidad y Densidad	109
5.8.-Conclusiones	111
5.9.- Bibliografía	113

5.1.- Introducción

Como se ha mencionado, el hidrotratamiento catalítico de grasas y aceites vegetales surgió como una alternativa para la producción de biocombustibles de alta calidad y compatibilidad con los tradicionales derivados del petróleo (Choi et al., 2015; Dujjanutat & Kaewkannetra, 2020; Gutierrez et al., 2017).

Se trata de un proceso versátil que permite obtener una mezcla de parafinas e isoparafinas aptas para ser destinadas a diferentes usos como biocombustibles según sus características (Vonortas & Papayannakos, 2014). La etapa más importante en la conversión catalítica de triacilglicérols a HC es obviamente la remoción de oxígeno, que sucede en forma consecutiva o simultánea a la hidrogenación de los dobles enlaces. La remoción del oxígeno puede darse mediante tres tipos de reacciones: hidrodeoxigenación (HDO), hidrodecarbonilación (HDCn) o hidrodecarboxilación (HDCx), en orden decreciente de consumo de hidrógeno (Ver Figura 1.6).

El producto del proceso, según el rango del largo de cadena de sus HC, puede fraccionarse para destinarse a usos como combustible de aviación (o biojet fuel o BJF), desde C8 hasta C16, (Makcharoen et al., 2021; Scaldaferrri & Pasa, 2019) o biogasoil (o green diesel o GD) desde C15 hasta C19 sustituyendo al gasoil tradicional (Ameen et al., 2020; Scaldaferrri & Pasa, 2019).

5.2.- Puesta a punto del método de hidrotratamiento

Inicialmente, para la puesta a punto del método de hidrotratamiento se seleccionaron condiciones de operación relativamente extremas en base a lo reportado en la bibliografía a los efectos de verificar la correcta operación de todos los dispositivos de control instalados en el reactor y asegurar alcanzar un grado de conversión significativo, lo que permitiría también evaluar los métodos de análisis de los productos obtenidos.

Como materia prima se eligió el aceite de girasol de alto oleico (HOSFO) dado que por su composición en ácidos grasos relativamente simple permite una más clara interpretación de qué tipo de modificaciones sufre el material durante el proceso.

En cuanto a la naturaleza de los catalizadores eficientes para este tipo de proceso, se han reportado metales nobles, como Pt y Pd, así como sistemas bimetalicos compuestos por pares de diferentes metales de transición, como NiMo y CoMo. Siendo estos últimos obviamente los de mayor interés tecnológico dado su precio sensiblemente inferior al de los primeros (Arun et al., 2015).

Se ha reportado una alta eficiencia de los catalizadores NiMo/Al₂O₃-sulfurado, Pd/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃-sulfurado en el hidrotratamiento de aceite de soja, alcanzándose conversiones a HC de 92,9%, 91,9% y 78,9%, respectivamente, operando un reactor batch a 400 °C, 92 bar de H₂ durante 2 horas (Veriansyah et al., 2012). Mientras que en las mismas condiciones con los catalizadores Ni/SiO₂-Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃ apenas se superó el 60 % de rendimiento.

También, en el hidrotratamiento de aceite de soja en un reactor discontinuo a 350 °C y 92 bar de presión de H₂ utilizando los catalizadores Ni/SiO₂-Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃-sulfurado, se alcanzaron conversiones en HC de 45,4 y 55,8%, respectivamente, en tan solo 1 hora de reacción (Kim et al., 2013).

En base a estos antecedentes, se decidió operar a una temperatura superior a los 300 °C, presión de H₂ mayor a 70 bar, prolongando el período de reacción por al menos 2 horas y utilizando los catalizadores comerciales CoMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃ y PtO₂

Sin embargo, los productos obtenidos en los ensayos en los que se utilizaron los catalizadores CoMo(c) y NiMo(c) no mostraron presencia de HC, y su composición se encontró en su totalidad constituida por FFA y Gli (Tabla 5.1). Estos resultados resultaron muy llamativos dado los reportes previos sobre la eficiencia de la generación de HC en condiciones de reacción similares y utilizando catalizadores de la misma naturaleza como se mencionó anteriormente.

Tabla 5.1.- Catalizadores utilizados para el hidrot ratamiento en discontinuo del HOSFO, condiciones de operaci3n y composici3n del producto obtenido expresada en porcentaje en peso de HC, FFA y Gli.

Corridas- Catalizador	T(°C)	P(bar)	t(min)	Cat(%)	HC(%)	FFA(%)	Gli(%)
1-CoMo(c)	320	70	120	4,9	0	58	42
2-CoMo (c)	350	100	120	5,0	0	98	2
3-NiMo (c)	350	100	120	4,7	0	92	8
4-NiMo*(c)(r)	350	100	120	4,7	0	85	15
5-PtO ₂ (c)	350	100	120	0,44	17,4	54,6	28

*Se hizo una reducci3n del catalizador durante 2h a 20 bar de H₂ y 400 °C.

En cambio, cuando se utiliz3 como catalizador PtO₂ a una concentraci3n del orden de s3lo 10 % de la utilizada con los otros catalizadores, se logr3 generar HC, los que alcanzaron a un 17,4 % del producto luego de 120 min de reacci3n.

Que esa relativa eficiencia del proceso catalizado por PtO₂ resulte elevada, se le puede atribuir a que se trata del compuesto puro, sin soporte, por lo que, a3n utilizado en muy baja proporci3n, en t3rminos de porcentaje de metal activo resulta muy superior al del resto de los catalizadores.

Si bien la conversi3n alcanzada fue baja en comparaci3n con lo reportado en los trabajos similares mencionados anteriormente, este resultado sugiri3 que no se deber3a estar lejos de las condiciones de reacci3n necesarias para conseguir conversiones en HC m3s elevadas.

El uso de soporte para los catalizadores met3licos tiene varias ventajas, como facilitar su recuperaci3n, mejorar su estabilidad mec3nica, conferirle una granulometr3a acorde al uso al que se destina, optimizar la concentraci3n del metal activo y, en consecuencia, reducir su costo debido al uso del metal en peque3a proporci3n, adem3s de afectar su performance (Kumar et al., 2014; Malins, 2021).

Por este motivo y su alto costo, los resultados obtenidos en la cat3lisis con PtO₂ resultaron del mayor inter3s para la puesta a punto del proceso, pero el trabajo

posterior se dirigió a lograr generar elevado contenido de HC en el producto utilizando el resto de los catalizadores. Los resultados obtenidos (Tabla 5.2) indicaron que, además de la ausencia de HC en los productos, éstos se componían en su gran mayoría por ácidos grasos libres y, en menor grado, por glicéridos, lo que sugirió que existía alguna condición de reacción que favoreciera la hidrólisis frente a las reacciones de interés.

Para analizar la situación debe tenerse en cuenta la secuencia de las diferentes etapas involucradas en el hidrotreamiento de triglicéridos (TAG) para convertirlos en HC. En primer lugar, es de esperar que ocurra la saturación de los dobles enlaces de los ácidos grasos (Wang et al., 2019). Posteriormente, se inicia la hidrogenólisis, en la cual el H_2 rompe los enlaces éster y los FFA se van separando de a uno de la molécula de glicerol, formándose mono- y diglicéridos como intermediarios. Se trata de una etapa rápida que cuando se completa los TAG han sido convertidos totalmente a FFA y propano. Posteriormente los FFA serán convertidos a HC mediante hidroxigenación (HDO), hidroxidecarboxilación (HDCx) o hidroxidecarbonilación (HDCn) o combinación de estos procesos, dependiendo de las condiciones de reacción y del tipo de catalizador (Brandão et al., 2021; Gosselink et al., 2013; Žula et al., 2022).

Si se considera que en nuestro caso el proceso ocurre de la manera descrita, se puede evaluar el impacto de la generación de propano al inicio del proceso. Considerando que la capacidad del reactor es de 250 mL y que el mismo se carga con 100 g de aceite, el volumen libre del mismo sería de aproximadamente 139 mL. Considerando este volumen y una presión de reacción de 100 bar, mediante la ecuación de los gases ideales (si bien es una aproximación en este caso) dicho volumen estará ocupado por 0,269 o 0,282 moles gaseosos si la temperatura de reacción es 350 o 320 °C, respectivamente. Luego, un cálculo estequiométrico simple indica que la conversión total del glicerol contenido en los 100 g de aceite a propano generaría unos 0,113 moles de este gas en el sistema, lo que implica fracciones molares de 0,42 o 0,40 del mismo a 350 o 320 °C, respectivamente. Suponiendo que en esta primera etapa el volumen libre del reactor contiene únicamente el H_2 suministrado al sistema y el propano generado por la reacción, las fracciones molares del H_2 serán de 0,58 y 0,60 a cada temperatura. En consecuencia, esto conduce a que la presión parcial del H_2 durante la reacción sería aproximadamente 58 o 60 bar según la temperatura a la cual se realizó la misma.

Este cálculo sencillo, si bien aproximado, sugiere que la presión parcial de hidrógeno disponible para la siguiente etapa del proceso, fundamental ya que involucra la conversión de los FFA a HC, es muy inferior a la presión total del sistema. Por lo tanto, esto sugiere que para corregir este efecto y permitir que la presión de hidrógeno se aproxime a la presión total del sistema es necesario realizar purgas desde el cabezal del reactor, de manera de expulsar del mismo el propano generado y permitir que el sistema de suministro de H₂ permita que este gas recupere su concentración manteniéndose como el principal componente gaseoso del sistema.

Adicionalmente, en el caso de la catálisis con PtO₂ al abrir el reactor ya finalizada la reacción y cuando se alcanzó la temperatura ambiente, se verificó la presencia de una importante cantidad de agua en su interior. Esto sugirió que la acumulación de agua (producto del hidrotratamiento) podría también favorecer los procesos de hidrólisis causantes de la acumulación de FFA y Gli en el reactor, impidiendo el avance de la reacción hacia los HC de interés. Para verificar si la realización de purgas desde el cabezal del reactor eliminaría también el agua generada en el proceso, debe verificarse su estado de agregación en las condiciones de reacción. Obviamente un análisis detallado del sistema reaccionante resultaría extremadamente complejo dado que la composición de este varía con el tiempo de reacción, sumado a la existencia de miscibilidades parciales entre los diferentes componentes del mismo. Pero sí es posible considerar una situación simplificada considerando el agua prácticamente inmisible con el resto de los componentes orgánicos presentes, de manera de sacar algunas conclusiones en función de su diagrama de equilibrio líquido-vapor del agua. La Figura 5.1 muestra el diagrama de equilibrio para el agua pura (Lemmon et al., 2010) y sobre el mismo los dos puntos correspondientes a las condiciones de presión y temperatura de trabajo indicados en la Tabla 5.2.

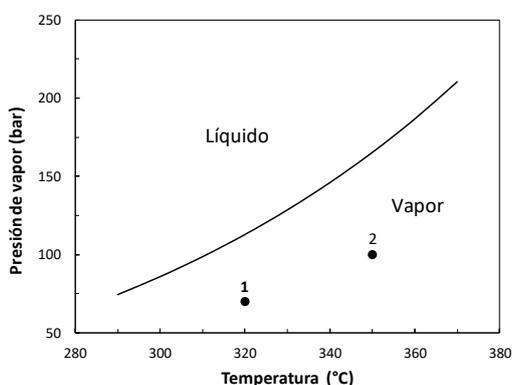


Figura 5.11.- Curva de equilibrio líquido-vapor para el agua pura (Lemmon et al., 2010). Punto 1: 320 °C, 70 bar; punto 2: 350 °C, 100 bar.

Esto sugiere que en las condiciones de reacción la termodinámica indica que el agua tenderá a encontrarse en estado gaseoso y por lo tanto acumulándose en el espacio libre del cabezal del reactor, por lo que la realización de purgas periódicas de gas desde el cabezal de reacción durante el proceso también permitiría su eliminación.

Adicionalmente, otro efecto favorable que puede atribuirse a las purgas se relaciona con retirar del reactor, además del propano y el agua, los demás productos gaseosos generados en el proceso (CO_2 y CO) y sustituirlos con H_2 manteniendo su presión parcial próxima a la presión total del sistema durante el período de reacción (Figura 5.2), lo cual favorece por ambos efectos la obtención de HC en el producto final.

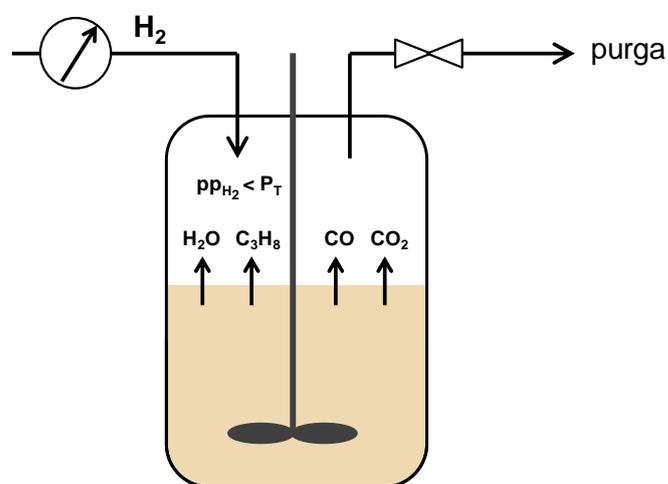


Figura 5.2.- Las purgas de gas desde el cabezal del reactor eliminan todos los productos gaseosos permitiendo que presión parcial de H_2 coincida con la presión total del sistema.

Para verificar esto, el HOSFO se procesó en tres etapas a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y 100 bar de H_2 en presencia de 1 % de PtO_2 . En la primera etapa, la reacción se prolongó por 3 h y no se realizaron purgas, mientras que las siguientes dos etapas fueron de 2 h de duración y durante dicho período se realizaron purgas regulares del gas acumulado en el cabezal del reactor: cada 5 minutos durante la primera hora y cada 10 en la segunda.

Para realizar las purgas se procedió realizando rápidamente la siguiente secuencia de operaciones: se cerró la válvula que controla el suministro de H_2 e inmediatamente se abrió la válvula de salida que conecta con el cabezal del reactor hasta que la presión del mismo descendió a 80 bar, momento en que se volvió a cerrar esta válvula y se abrió nuevamente la válvula de suministro de H_2 , permitiendo que el regulador de presión restablezca la presión H_2 a la presión de trabajo (100 bar).

Esta operación se repitió a intervalos regulares, promediando una velocidad espacial de gas por hora (GHSV) de 28 o 56 h⁻¹, según se repitiera a intervalos de 10 o 5 minutos, respectivamente.

La Figura 5.3 muestra la concentración de los tres componentes principales constituyentes de la mezcla de reacción luego del primer proceso realizado sin efectuar purgas (Etapa 1) y de las dos etapas siguientes donde se aplicaron las purgas según lo descrito anteriormente.

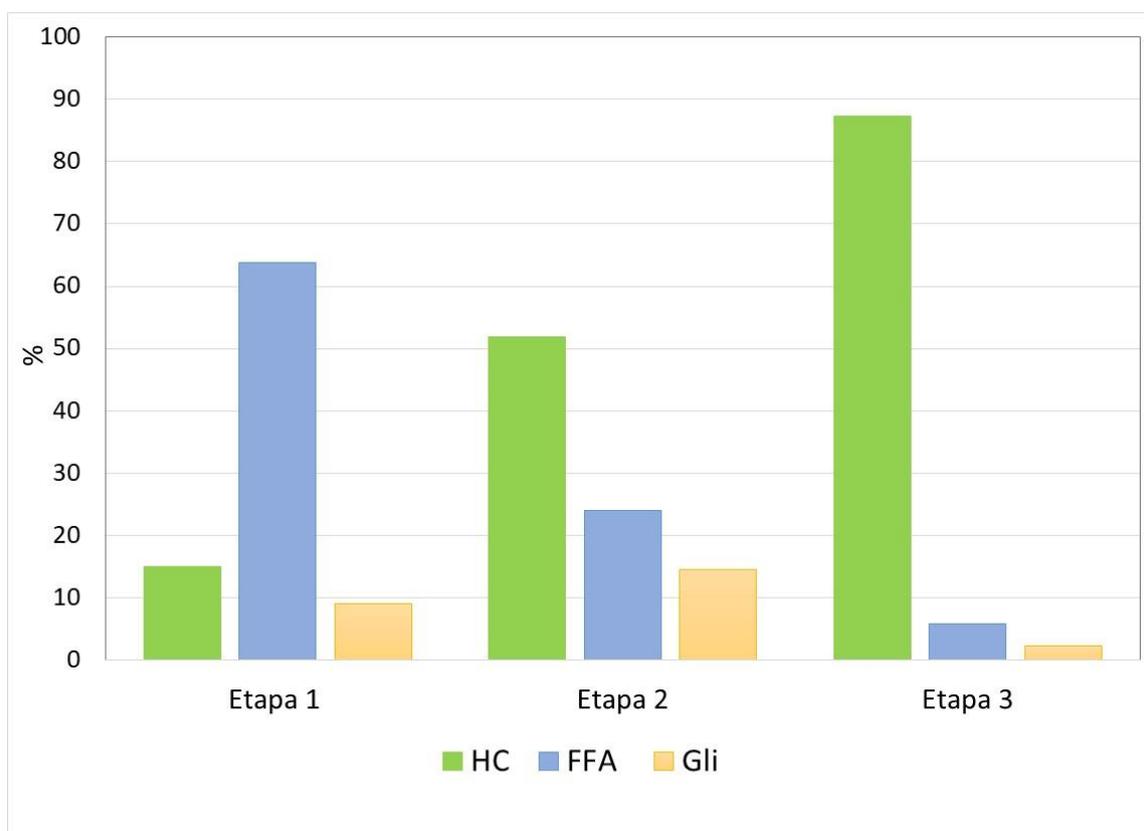


Figura 5.32.- Concentración de hidrocarburos (HC), ácidos grasos libres (FFA), y glicéridos (Gli) en los productos obtenidos mediante hidrotatamiento del HOSFO a 350 °C y 100 bar de H₂ con 1 % de PtO₂ como catalizador en una primera etapa de 3h y sin purgas de gas y dos etapas sucesivas de 2 horas de duración cada una con purgas regulares.

Se observa que en la primera etapa se alcanzó un rendimiento a HC de sólo el 15 % y que el producto estuvo constituido mayoritariamente por FFA (63,8 %) y un 9,1 % de Gli. Sin embargo, cuando este producto (conteniendo el catalizador usado en la etapa anterior) fue vuelto a procesar por 2 horas adicionales, pero realizando purgas regulares de gas desde el cabezal del reactor, la proporción de HC se incrementó a 51 % y la de

FFA disminuyó a 24 %. Luego, en la tercera etapa se alcanzó una proporción de HC de 87 % y los FFA disminuyeron a un 3 %.

Estos resultados fueron los primeros ensayos en los que se alcanzó una elevada conversión a HC y permitieron comprobar que el sistema de reacción diseñado permite obtener HC eficientemente mediante el hidrotratamiento de aceites vegetales, pero que para ello es determinante poder realizar purgas regulares de gas desde el cabezal del reactor.

A diferencia de los ensayos realizados sin efectuar purgas, no se verificó la presencia de agua al abrir el reactor al finalizar las corridas en las que se purgó el sistema, lo que confirmó que efectivamente el agua se acumulaba al estado vapor en el cabezal del reactor en las condiciones de reacción y que la modalidad de purgas realizada era eficiente para su eliminación.

5.3.- Efectos de los parámetros de reacción en la eficiencia del proceso de hidrotratamiento

Posterior a la puesta en marcha del reactor y optimización de la operativa del mismo mediante los ensayos preliminares descritos en el punto anterior y detectada la necesidad de realizar purgas regulares de gas del sistema para potenciar la generación de HC en los productos de reacción, resultó necesario evaluar el efecto de las diferentes variables operativas sobre la eficiencia del proceso: temperatura de reacción, presión de H₂, período de reacción, velocidad de agitación, porcentaje de catalizador. A los efectos de restringir el número de variables a estudiar se decidió fijar el período de reacción en 4 horas, la velocidad de agitación en 1400 rpm y la frecuencia de las purgas la primera hora cada 5 minutos y las otras cada 10 minutos. Esta decisión se basó en resultados previos sugirieron que esta velocidad de agitación es necesaria para lograr un eficiente mezclado del sistema heterogéneo de reacción (H₂ gas, aceite líquido y catalizador). En relación con el período de reacción, se demostró que 4h de reacción son suficientes para alcanzar altas conversiones a HC en determinadas condiciones y que además es un tiempo razonable para ejecutar todas las operaciones necesarias en una jornada de trabajo (preparación y carga del reactor, puesta en marcha y establecimiento

de condiciones operativas, período de reacción, enfriamiento, recuperación de productos).

Se elaboró un diseño compuesto central factorial donde se presentó el número de tratamientos entre las combinaciones de las variables independientes presión, temperatura y porcentaje de catalizador y la respuesta como eficiencia del proceso. Los valores centrales (nivel cero) elegidos para el diseño experimental son: 325 °C, 80 bar y 0,75% de catalizador (Ver Anexo A1).

Los diseños factoriales son muy convenientes cuando en el proceso interviene el efecto combinado de tres factores (variables independientes) sobre la respuesta (variable dependiente)(Montgomery, 2005). En este caso la variable dependiente elegida fue el porcentaje de HC en el producto. Dado que la ejecución del diseño involucró un número importante de ensayos y que para todos ellos se requirió disponer de cantidad suficiente de un mismo catalizador y que este se presente de forma homogénea, se utilizó el catalizador comercial Pd, el cual demostró buena actividad en los ensayos previos sin requerir tratamiento previo alguno, lo cual de ser necesario aportaría una variable adicional.

En la Tabla 5.2, se detalla el análisis de regresión del modelo ajustado a los datos (sin exclusión de los términos no significativos), según ese análisis se obtuvo la ecuación del modelo (Ec. 5.1).

$$\% HC = 62,8 + 23,66T - 2,28P + 6,44C - 0,32TxP + 8,25TxC + 9,65PxC - 1,88T^2 + 8,66P^2 + 0,087C^2 \quad [\text{Ec.5.1}]$$

T-Temperatura; P-Presión; C-% Catalizador

El coeficiente de determinación (R^2) igual a 0,842 indica que el modelo ajustado explica el 84,2 % de la variabilidad total de la respuesta y el 15,8 % corresponde al error total, el estadístico del modelo es $F=4,152$ con un p valor de 0,03692.

El p-valor $< 0,05$ se utilizó como una herramienta para determinar la significancia de los coeficientes, el único coeficiente significativo y el parámetro más influyente fue la temperatura. Las demás variables, tienen un p-valor mayor a 0,05 por lo que no existe una relación estadísticamente significativa entre las variables.

Tabla 5.2.- Análisis de la regresión para la superficie de respuesta ajustado a un modelo cuadrático (T: temperatura, P: presión, C: porcentaje de catalizador)

Fuente	Coefficiente	Error Estándar	Estadístico t	Valor p
Constante	62,80	10,359	6,062	0,00051
T	23,66	4,694	5,041	0,0015
P	-2,275	4,694	-0,485	0,643
C	6,437	4,694	1,371	0,213
T*T	-0,325	6,639	-0,049	0,962
T*P	8,250	6,639	1,243	0,254
T*C	9,650	6,639	1,454	0,189
P*P	-1,875	4,267	-0,439	0,6974
P*C	8,663	4,267	2,030	0,082
C*C	0,0875	4,267	0,021	0,984

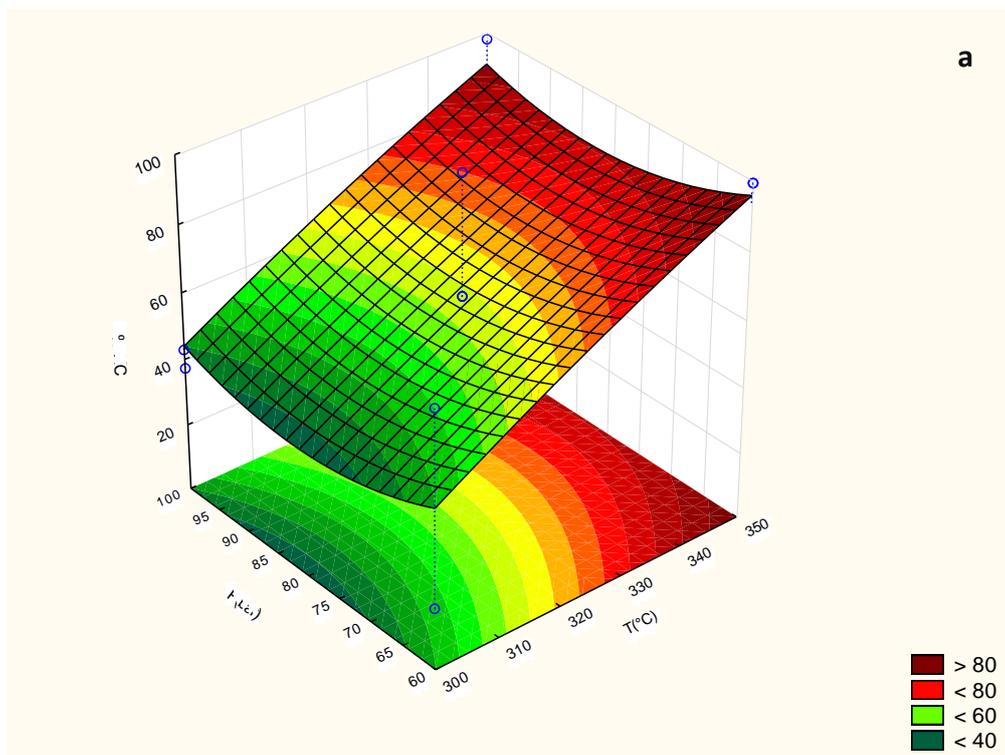
La Figura 5.4 muestra las representaciones tridimensionales de superficie de respuesta y sus proyecciones, mostrando el efecto sobre el rendimiento en porcentaje de HC de las diferentes variables estudiadas, tomadas de a pares y fijando la tercera en su nivel central.

La Figura 5.4a muestra el porcentaje de HC obtenido en función de la temperatura y presión, los resultados indican claramente que el rendimiento en HC aumenta con la temperatura de reacción. En cambio, el efecto de la presión de hidrógeno aparece moderado, con un leve valle próximo a los valores medios de dicha variable.

La Figura 5.4b muestra al igual que la anterior un fuerte efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión a HC, el cual se acentúa con el aumento del porcentaje de catalizador (de 0,45 a 1,05 %). De manera similar el aumento del porcentaje de catalizador afecta más fuertemente el rendimiento en HC en la región de mayor temperatura, por lo cual la combinación de porcentaje de catalizador y temperatura elevados maximiza el rendimiento en HC.

Finalmente, la Figura 5.4c muestra cómo el aumento del porcentaje de catalizador resulta favorable para el aumento del rendimiento en HC del proceso y que dicho efecto es más acentuado a los mayores valores de presión. En cuanto al efecto de la presión se observa que el mismo es muy leve en la zona de alta concentración de catalizador, mientras que a las menores concentraciones de catalizador la disminución de presión favorece el rendimiento en HC. Este resultado resulta inesperado, ya que el suministro del H₂ necesario para el avance del proceso debería verse favorecido por el incremento de su presión.

Si bien varias hipótesis pueden plantearse en búsqueda de una explicación de este resultado, como el favorecimiento de procesos asociados a un menor consumo de H₂ (como la HDCx e HDCn) a menores presiones y menores porcentajes de catalizador, o un mayor consumo de H₂ destinado a la saturación de las cadenas hidrocarbonadas a mayores presiones que pudiera empobrecer la superficie del catalizador en el H atómico necesario para el resto de las reacciones, u otros aspectos de la cinética de los diferentes procesos que participan y su efecto sobre dicha densidad de átomos de H sobre el catalizador, no se pudieron identificar elementos que permitieran identificar con certeza qué fenómeno explica mejor este resultado.



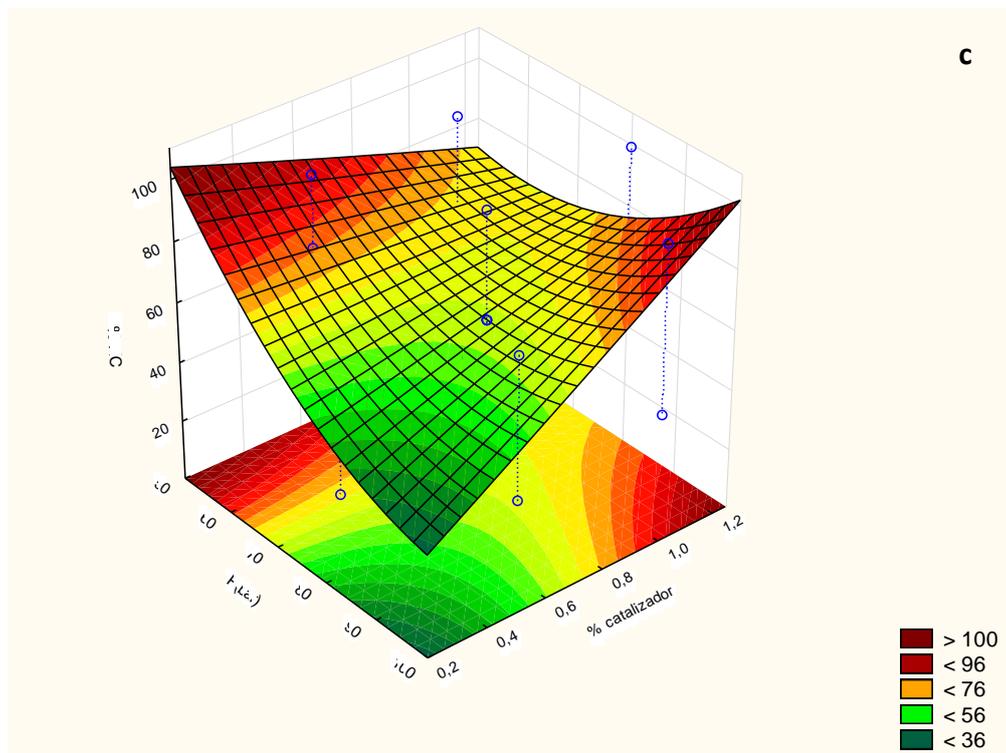
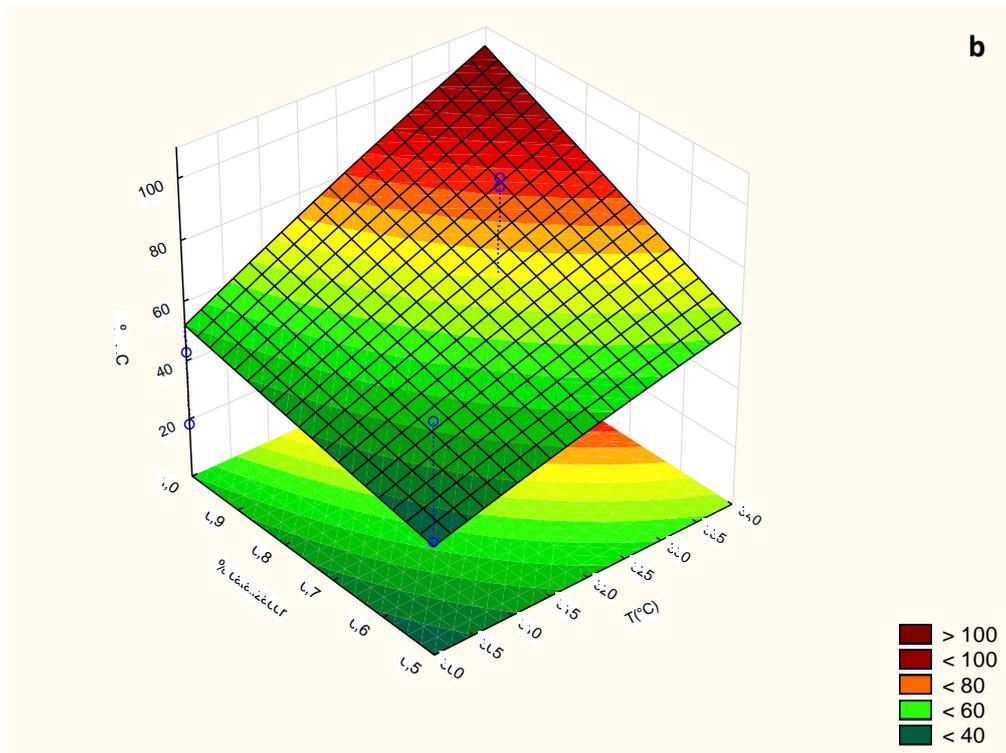


Figura 5.4.- Superficies de respuesta representando el efecto de las diferentes variables operativas sobre el porcentaje de HC en el producto del hidrot ratamiento de HOSFO **a-** % de catalizador: 1% **b-** Presión H₂: 100bar **c-** Temperatura: 350 °C

En base a estos resultados y resultados reportados por otros investigadores, se seleccionaron condiciones de operación en 350 °C y 100 bar de presión de H₂. En cuanto al porcentaje de catalizador, este parámetro se fijará en función de la naturaleza de cada uno y reportes previos relativos a la posible eficiencia de estos.

5.4.-Catalizador NiMo/Al₂O₃

5.4.1.- NiMo/Al₂O₃ sin modificar

Sin duda como ya se ha mencionado por varios motivos éste es uno de los catalizadores de mayor interés para el proceso, ya que está ampliamente diseminado en refinerías convencionales, por lo que también existen varios proveedores que lo producen con las características más convenientes para cada aplicación y tiene un costo bajo en comparación con aquellos que contienen metales nobles.

Por este motivo, una vez puesto a punto el método de hidrotratamiento, se evaluó la eficiencia del proceso aplicado sobre HOSFO en presencia de un catalizador NiMo(c) comercial adicionado al 4,7 %, a 350 °C y 100 bar de H₂. Luego de un período de reacción de 4 h se alcanzó una conversión a HC de sólo 5 %, obteniéndose un producto compuesto en un 83% por FFA.

Por lo cual, se decidió modificar este catalizador sometiéndolo a procesos de reducción y de sulfurado como se detalla a continuación.

5.4.2.- NiMo/Al₂O₃ reducido

Uno de los pretratamientos posibles para activar este tipo de catalizadores es su reducción. Para ello se lo suele someter a corriente de H₂ a alta temperatura por un tiempo prolongado hasta que los metales en forma de óxidos se transforman a fase metálica, potenciando su actividad frente a reacciones de hidrotratamiento (Srifa et al., 2015a).

Para estudiar el efecto de la reducción en la actividad del catalizador NiMo(c), 6,4 g de este se trataron como se describe en el punto 3.2.2-b.; exponiéndolo a una corriente de hidrógeno de 50 mL/min a 400 °C durante 3 horas.

La Figura 5.5 muestra el ennegrecimiento típico que indica la conversión de los óxidos metálicos a sus respectivos metales.

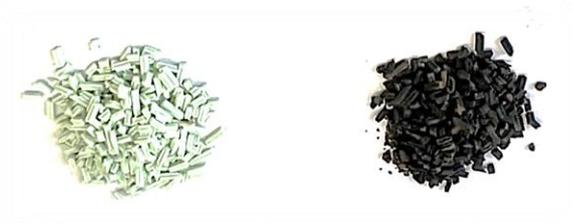


Figura 5.5.- Catalizador NiMo(c) antes (izquierda) y después de la reducción(derecha).

En la Figura 5.6 se comparan los porcentajes de HC en los productos obtenidos del hidrotratamiento durante 4 horas de 100 g de HOSFO a 350 °C y 100 bar de H₂ utilizando 4,7 o 1,0 % del catalizador NiMo/Al₂O₃(c) sin reducir y reducido (r), respectivamente. Se observa que con el catalizador reducido se obtuvo un porcentaje en HC muy superior (40 %) al mismo sin reducir (5,4 %), pese que se lo dosificó en una cantidad 5 veces menor.

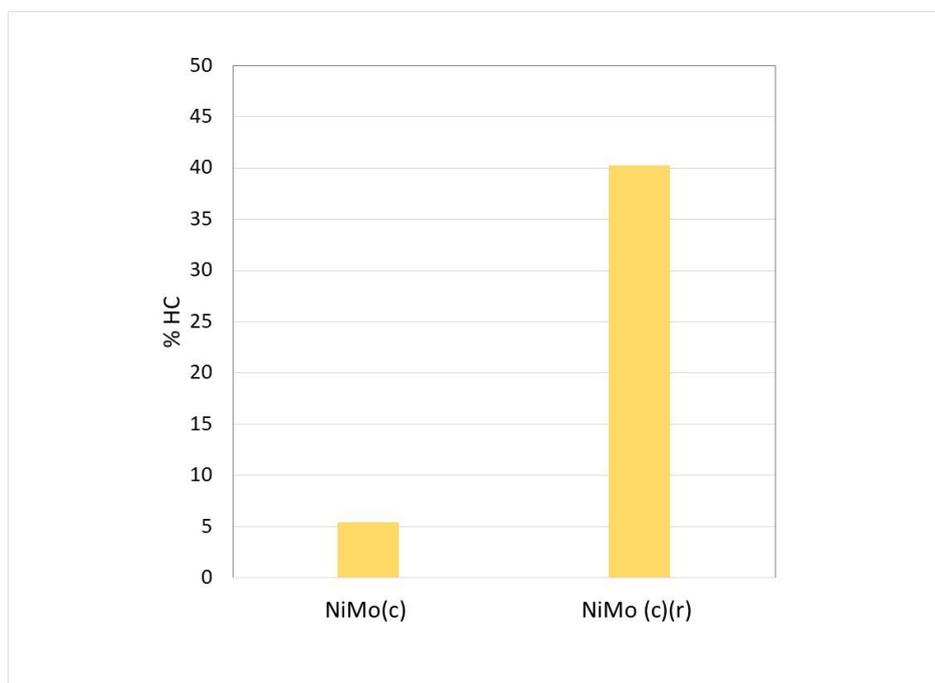


Figura 5.63.- Porcentaje de HC en los productos obtenidos del hidrotratamiento de HOSFO catalizado por 4,7 % de NiMo/Al₂O₃(c) sin reducir y 1,0 % del mismo el reducido (r) a 350 °C y 100 bar de H₂ durante 4h.

5.4.3.-NiMo/Al₂O₃ sulfurado

Otra alternativa para potenciar el poder catalítico de este tipo de catalizador en procesos de hidrotratamiento es modificarlo mediante sulfuración, de manera de

transformar los óxidos metálicos originales de los metales activos en sus correspondientes sulfuros. Los catalizadores utilizados en estado sulfurado son muy utilizados en la industria petrolera, y han demostrado ser activos y selectivos frente a las reacciones de hidrotratamiento (Chen et al., 2015; Kubička & Kaluža, 2010). Por ejemplo, la planta de desulfuración de gasoil de la empresa ANCAP en Uruguay utiliza un catalizador de NiMo que es suministrado ya sulfurado por la empresa Axens.

Para estudiar el efecto de la sulfuración de este catalizador sobre su actividad, una muestra de este fue tratada en corriente de H₂ enriquecida en dimetildisulfuro (DMDS), como se describe en el punto 3.2.2-a.

La Figura 5.7 muestra el efecto de este tratamiento en la apariencia del catalizador NiMo(c), observándose el cambio del color verde original a negro como consecuencia del cambio estructural de óxidos a sulfuros.

Cuando se repitió en las mismas condiciones operativas que en los dos casos anteriores el tratamiento del HOSFO utilizando el mismo catalizador luego de la sulfuración (NiMo-S(c)), el producto final mostró un drástico aumento en el contenido de HC respecto a los ensayos anteriores: 89 % de HC y solo un 1 % de FFA.



Figura 5.74.- Catalizador NiMo(c) antes (izquierda) y después de la sulfuración(derecha).

La Figura 5.8 compara los rendimientos en HC del proceso catalizado por NiMo(c) bajo las tres formas en que se lo utilizó, observándose el gradual aumento de 5,4 a 40 y a 89 % en el contenido de HC del producto al utilizarlo sin modificar, reducido o sulfurado, respectivamente.

Los resultados demostraron que, si bien la reducción tuvo un efecto positivo sobre la actividad catalítica del sistema NiMo, la sulfuración fue el proceso que más impactó en la obtención de HC.

También, se repitió el proceso en las mismas condiciones utilizando el catalizador sintetizado en el laboratorio como se describió en 3.2.1-a sometido previamente al mismo proceso de sulfuración (NiMo(s)), obteniéndose un rendimiento en HC de 87 %, prácticamente el mismo que el obtenido con el catalizador comercial.

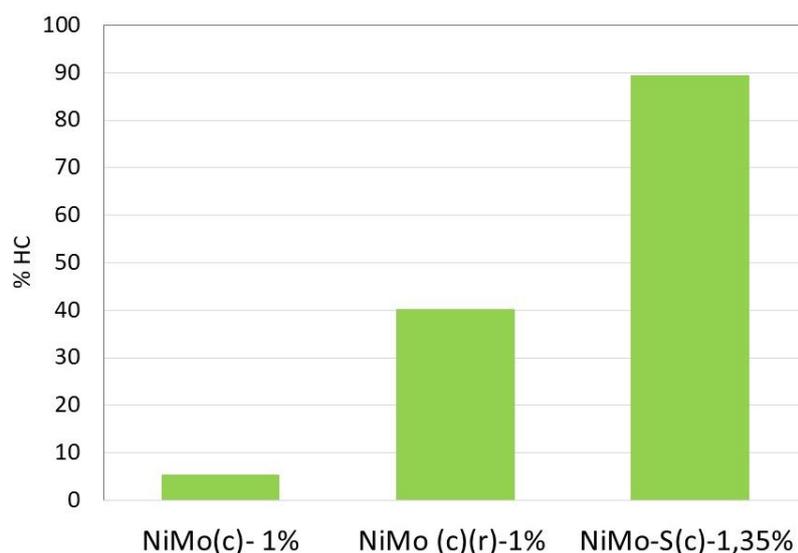


Figura 5.85.- Porcentaje de HC obtenido del proceso de hidrot ratamiento de HOSFO 350 °C y 100 bar de H₂ catalizado por (a) NiMo(c) (b) NiMo(c)(r) (c) NiMo-S(c) durante 4h.

5.4.4.-Catalizador NiMoCe/Al₂O₃

Si bien los resultados anteriores demostraron la alta eficiencia del catalizador NiMo sulfurado, la utilización de catalizadores de este tipo presenta varios inconvenientes. Es conocido que durante su utilización estos catalizadores se van desulfurando lentamente, lo que hace que su actividad se vaya reduciendo gradualmente con el tiempo y que el azufre perdido quede contenido en los productos (Yakovlev et al., 2009).

Asimismo, la presulfuración del catalizador implica operaciones que en conjunto consumen un tiempo muy prolongado (36 horas en total en etapa de laboratorio), por lo que resulta del mayor interés alternativas que permitan maximizar la actividad catalítica prescindiendo del proceso de sulfuración.

Se ha reportado que una de las alternativas para potenciar la actividad catalítica del sistema NiMo es la incorporación de Ce en baja concentración (5 %), sin la necesidad de recurrir al proceso de sulfuración (Liu et al., 2012). En base a este antecedente

se decidió estudiar el efecto de esta alternativa, para lo cual se efectuó la incorporación del tercer metal mediante impregnación del NiMo(c), como se describe en 3.2.1-c, obteniéndose el NiMoCe(c).

Posteriormente se procesó el HOSFO en las mismas condiciones que en el caso anterior conteniendo un 1% de este catalizador. Alternativamente, una muestra de catalizador fue sometida a una etapa de previa de reducción, y el NiMoCe(c)(r) obtenido fue evaluado en las mismas condiciones.

La Figura 5.9 muestra que el porcentaje de HC obtenido cuando se utilizó NiMoCe(c) fue de 24 %, mientras que cuando se lo utilizó reducido el rendimiento de HC aumentó a 46 %. Estos resultados coinciden con los resultados reportado por Yulia & Zulys(2020) para la conversión del aceite de la nuez de la india mediante hidrot ratamiento a 400 °C, 35 bar de H₂ durante 5 horas, proceso que arrojó una conversión a HC de 48,6 %.

Si bien el porcentaje de HC obtenido aumentó cuando el proceso se catalizó con NiMoCe(c)(r) respecto a cuando se utilizó NiMoCe(c), el aumento fue mucho menor en comparación al obtenido con NiMo(c)(r), lo que cuestiona la conveniencia del proceso extra que implica la impregnación con Ce. Asimismo, el porcentaje de HC alcanzado fue muy inferior del 89 % de HC alcanzado con el catalizador NiMo-S(c).

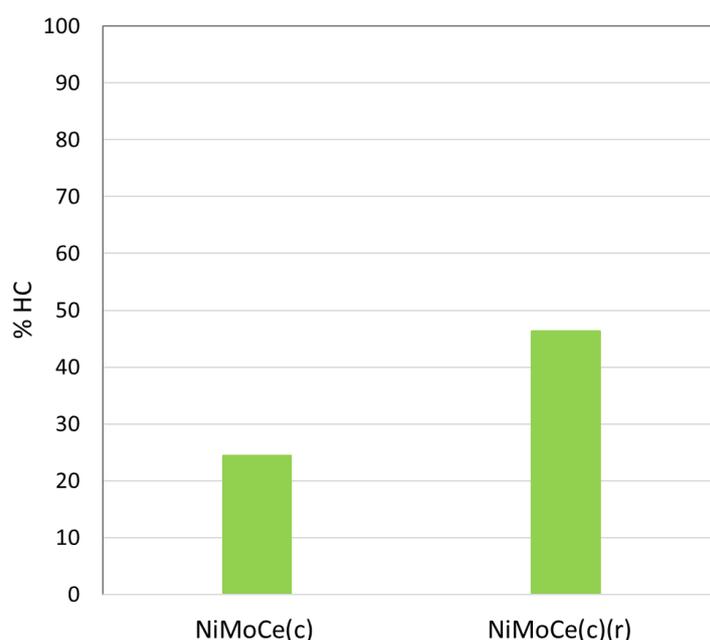


Figura 5.96.- Porcentaje de HC en el producto obtenido luego de 4h de hidrotratamiento de HOSFO a 350 °C y 100 bar de H₂ catalizado por NiMoCe(c)/Al₂O₃ sin reducir y reducido.

Para evaluar el efecto de prolongar la reacción por un período de tiempo mayor con este nuevo catalizador en su forma reducida, se repitió la corrida en las mismas condiciones, pero durante 6 horas, lo que permitió aumentar la conversión a HC al 68 %. Si bien este rendimiento en HC fue aún inferior al obtenido con el catalizador NiMo-S(c) en 4h de reacción, debe considerarse que éste se lo utilizó dosificado al 1,35 %, mientras que el NiMoCe(c)(r) se lo dosificó al 1%.

5.4.5.- Rendimiento final en hidrocarburos

Además de ensayar los catalizadores NiMo en sus diferentes variantes y PtO₂, a efectos comparativos se evaluó la eficiencia del proceso catalizado por Pd, como ya se mencionó los catalizadores de metales nobles están reportados por su alta actividad catalítica en el hidrotratamiento (Zhang et al., 2020).

Asimismo, se evaluó la eficiencia del catalizador Ni-GDC descrito en el capítulo precedente. Este catalizador compuesto por un óxido de níquel y cerio dopado con gadolinio, si bien es muy utilizado en celdas de combustible, no existen reportes de su uso como catalizador en hidrotratamiento, por lo que resultó interesante estudiar su desempeño en este proceso.

En la Figura 5.10 se compara el porcentaje final de HC y de FFA en los productos obtenidos luego de 4 horas de hidrotratamiento de 100 g de HOSFO a 350 °C y 100 bar de H₂ catalizado por PtO₂, Pd, NiMo(c), NiMo(c)(r), NiMoCe(c), NiMoCe(c)(r), Ni-GDC y dos catalizadores NiMo sulfurados: uno sintetizado NiMo-S(s) y otro comercial NiMo-S(c). Se definieron los porcentajes de catalizador en base a la naturaleza y reportes de actividad de cada uno.

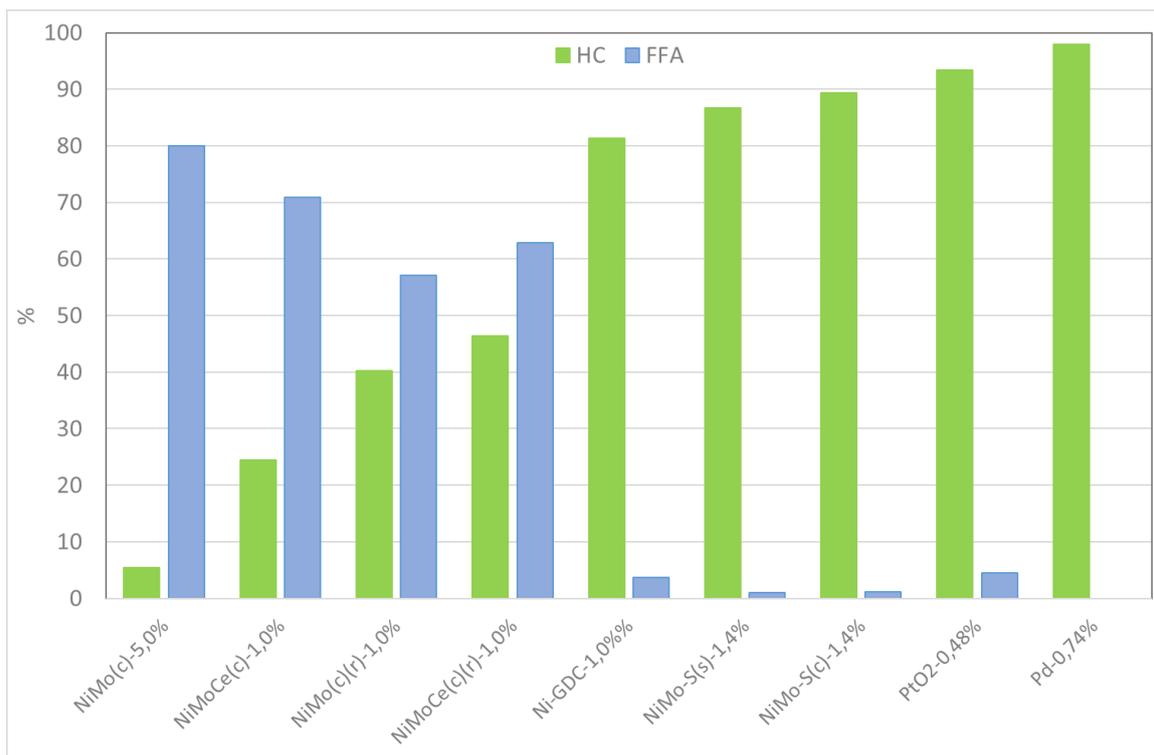


Figura 5.107.-Porcentaje de HC y FFA en el producto obtenido luego de 4h de hidrotratamiento del HOSFO con diferentes catalizadores a 350°C y 100 bar de H₂

Se observa que los menores porcentajes de HC (5,4 y 24 %) se obtuvieron con los catalizadores NiMo y NiMoCe, ambos sin reducir y dosificados al 5,0 y 1,0 % respectivamente. En cambio, al utilizarlos reducidos previamente los porcentajes en HC se incrementaron en forma importante, alcanzando al 40,2 % en el caso del NiMo(r) y al 46,0 % en el caso del NiMoCe(r), pese a que en ambos casos se los utilizó al 1 %.

Con el resto de los catalizadores se obtuvieron muy altas conversiones a HC, superando el 80 % en todos los casos. En particular con ambos catalizadores NiMo/Al₂O₃ sulfurados utilizados al 1,4 % se obtuvieron productos con contenidos de HC próximos al 90 % (91 y 89 % para el comercial y el sintetizado, respectivamente), confirmando el fuerte impacto positivo de la sulfuración sobre el desempeño de estos. Los resultados confirmaron también la alta eficiencia relativa de los dos catalizadores comerciales de metales nobles, ya que con tan sólo un 0,45 % de PtO₂ se obtuvo una conversión a HC de 93 %, mientras que con un 1,0 % de Pd la conversión a HC alcanzó al 98 %.

Finalmente, cuando se utilizó un 1,0 % de catalizador Ni-GDC se obtuvo una conversión a HC de 81 %, resultado que si bien está por debajo de los obtenidos con los catalizadores de metales nobles y el NiMo-S, resulta atractivo ya que se trata de un

catalizador de menor costo que aquellos que contienen metales nobles y que no contiene azufre.

5.5.-Composición del producto final

5.5.1.- Composición de la fracción de hidrocarburos

El análisis de la composición de la fracción de HC realizado mediante análisis por Cromatografía de gases (GC) es de particular interés, no sólo porque aporta información complementaria sobre las características del proceso y su mecanismo, sino porque en definitiva será determinante sobre la aplicación a la que finalmente pueda destinarse el producto obtenido.

Si se considera que el HOSFO (Ver perfil de ácidos grasos en Anexo A.2) está constituido casi exclusivamente por ácidos grasos de 18 y 16 carbonos (96 y 4 %, respectivamente), la presencia de los HC C18 y C16 en el producto es indicativa de la ocurrencia de la reacción de HDO. En cambio, la presencia de HC C17 y C15 indica la ocurrencia de reacciones de HDCn e HDCx, con la correspondiente pérdida de un carbono. Luego, la presencia de HC más cortos evidencia la presencia de fenómeno de cracking.

La Figura 5.11 muestra el perfil de la fracción de HC en los productos finales para los casos en que la misma superó al 80 %. Se observan leves diferencias en la distribución de largos de cadena de HC entre los productos obtenidos con ambos catalizadores NiMo-S/Al₂O₃ y PtO₂, lo que sugiere que en estos casos las diferentes reacciones (HDO, HDCn +HDCx y cracking) tuvieron un grado de participación similar. En cambio, los catalizadores Pd/Al₂O₃ y Ni-GDC condujeron a un producto de composición claramente diferente, con extraordinariamente alta concentración de C17. La prevalencia de HC con un largo de cadena en una unidad inferior al del principal ácido graso constituyente del HOSFO sugiere que los procesos de HDCn y/o HDCx deben haberse visto favorecidos frente a la HDO. También, el bajo contenido de HC de cadenas más cortas indica que con estos catalizadores se verificaron fenómenos de cracking menos importantes.

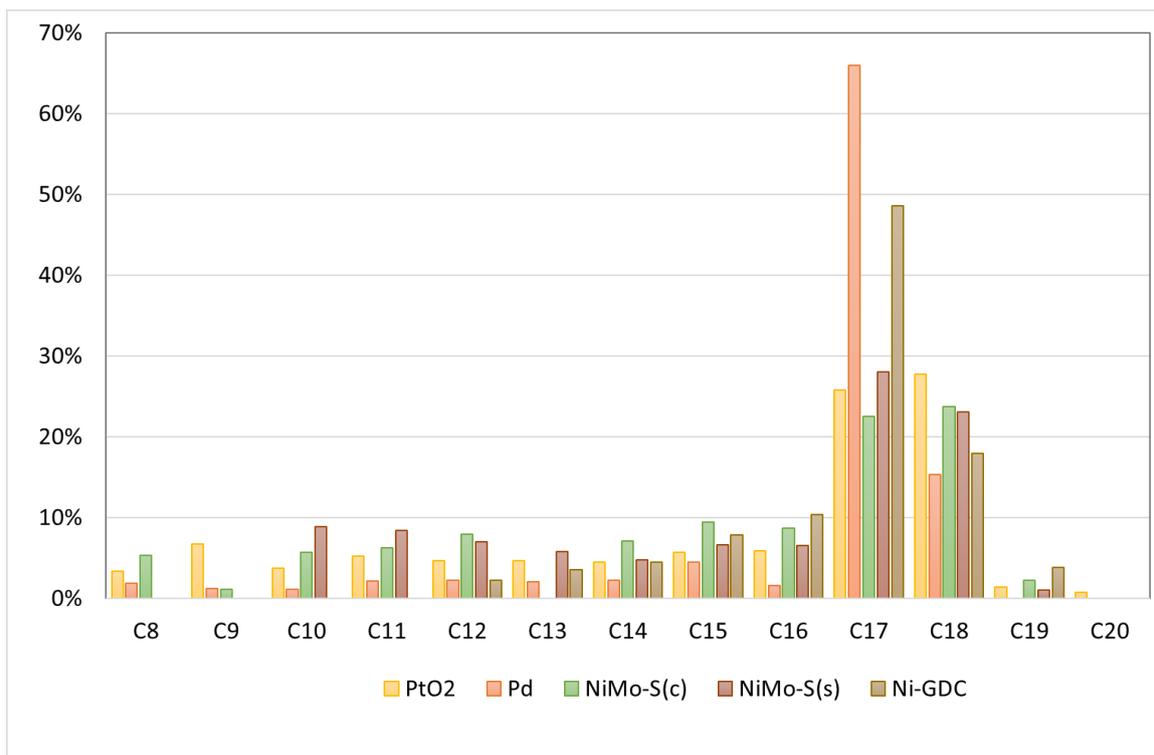


Figura 5.118.- Composición de la fracción de hidrocarburos en los productos finales obtenidos luego de 4 h del hidrotratamiento del HOSFO a 350°C y 100 bar de H₂, catalizado por: PtO₂, Pd, NiMo-S(c), NiMo-S(s) y Ni-GDC.

La Figura 5.12 muestra los perfiles de la fracción de HC en los productos obtenidos con los catalizadores NiMo(c)(r), NiMoCe(c), NiMoCe(c)(r), en los cuales la conversión a HC no alcanzó al 50 %

Se observa en todos ellos una muy baja proporción de HC de cadena corta, no detectándose HC con largos de cadena inferiores a C11, lo que indica en general una baja incidencia de fenómenos de cracking, los que fueron levemente más importantes en el caso del NiMoCe(c)(r).

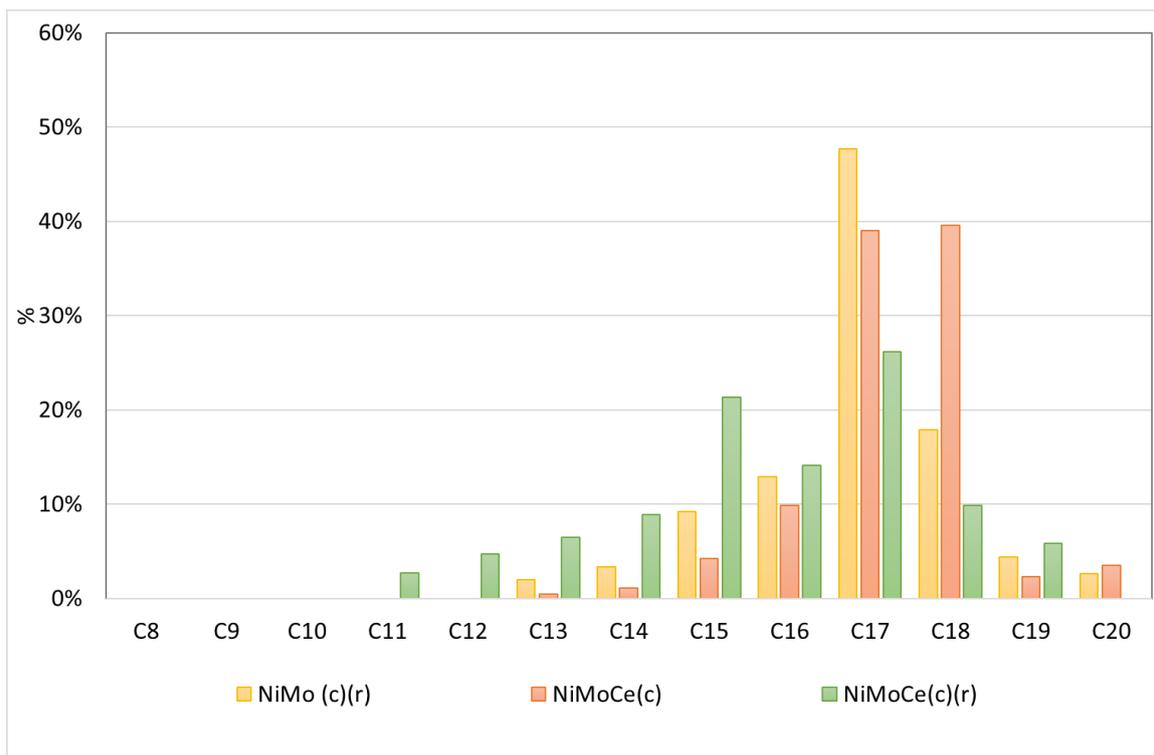


Figura 5.129.- Composición de la fracción de hidrocarburos de los productos finales obtenidos luego de 4 h del hidrotratamiento del HOSFO a 350°C y 100 bar de H₂, catalizado por: NiMo(c)(r)/Al₂O₃, NiMoCe(c)/Al₂O₃, NiMoCe(c)(r)/Al₂O₃

Todos los productos obtenidos mostraron presencia de HC de cadena C19 y C20, de mayor longitud que las propias del material de partida, esto demuestra que se produjeron en alguna medida procesos de elongación de la cadena. La ocurrencia de estos fenómenos de elongación en procesos de hidrotratamiento, han sido reportados y se han atribuido a mecanismos similares a los que ocurren en los procesos de síntesis del tipo Fischer-Tropsch (Hermida et al., 2015; Studentschnig et al., 2016).

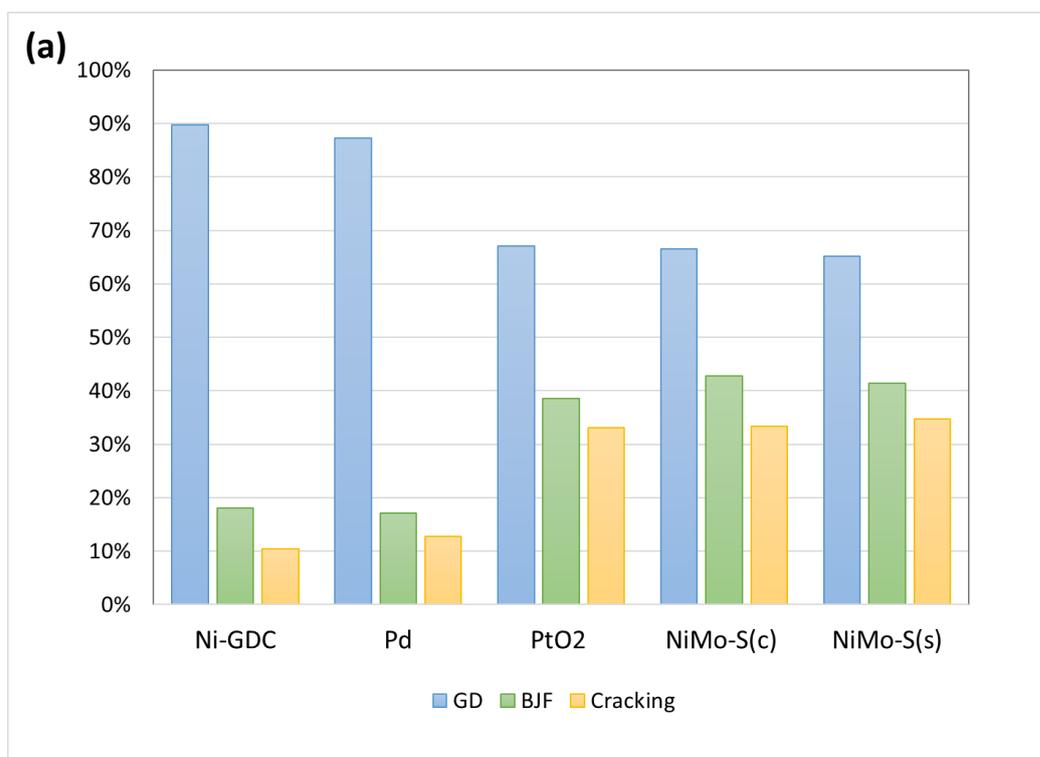
5.5.2.- Rendimientos en biogasoil y combustible de aviación

Según el largo de cadena de los HC que lo constituyen, entre otros aspectos, diferentes fracciones de un combustible diésel puede destinarse a diferentes usos. Dos de las fracciones más importantes de un biocombustible son aquellas aptas para ser utilizada como combustible de aviación (BJF o “*biojet fuels*”), constituida por HC de C8 a C16 (García-Sánchez et al., 2019; Makcharoen et al., 2021; Tao et al., 2017) o la apta para ser usada como biogasoil (GD o “*green diesel*”, que comprende el rango de C15 a C19 (Al-Muhtaseb et al., 2016; Scaldaferrri & Pasa, 2019).

Dado que el proceso de HDO o la combinación de (HDCx + HDCn) conducen a HC con el mismo largo de cadena o con sólo un carbono menos que los ácidos grasos del aceite, respectivamente, la ocurrencia exclusivamente de dichos procesos resultará en un producto rico en la fracción apta para GD. Por lo tanto, para la generación de productos ricos para BJF será determinante la ocurrencia de fenómenos de cracking durante el proceso de hidrotratamiento.

La Figura 5.13 muestra los porcentajes de HC de largos de cadena correspondientes a los rangos de GD y BJF en la fracción de HC y el porcentaje de HC que por su largo de cadena corresponden a productos generados por cracking (C8-14).

Obviamente los parámetros del proceso junto con las características del catalizador son determinantes sobre el grado de participación de los diferentes mecanismos de reacción. Dado que las condiciones de reacción para la obtención de los diferentes productos de la Figura 5.13 fueron las mismas (temperatura, presión, agitación, purgas y período de reacción), las diferencias en las proporciones entre BJF y GD es consecuencia del tipo de catalizador utilizado y de la mayor o menor ocurrencia de cracking promovido por el mismo.



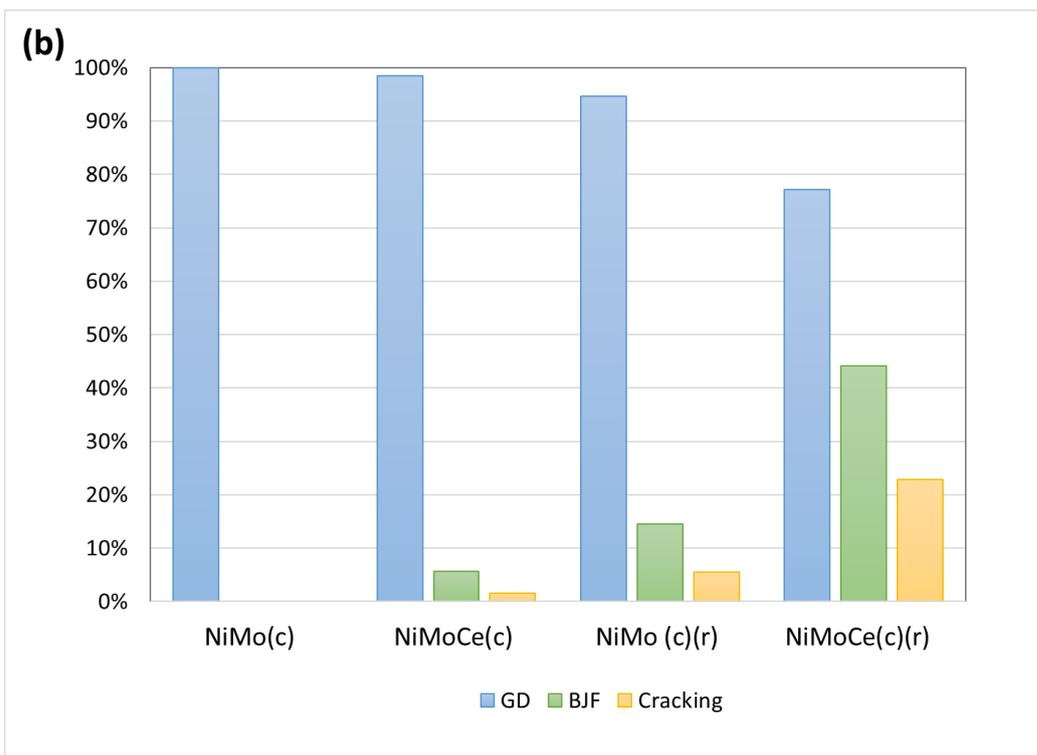


Figura 5.1310.- Porcentaje de GD (C15-19), BJJ (C8-16) e hidrocarburos generados por cracking (C8-14) en la fracción de hidrocarburos de los productos obtenidos luego de 4h de hidrotratamiento del HOSFO con diferentes catalizadores a 350°C y 100 bar de H₂. (a) Productos con fracción de HC > 80 %, (b) Productos con fracción de HC < 50 %.

La Figura 5.13a muestra, entre los productos que alcanzaron un contenido total de HC superior al 80 %, dos perfiles de distribución de largos de cadena, uno correspondiente a los obtenidos con los catalizadores Ni-GDC y Pd y otro correspondiente a la catálisis con PtO₂ y los dos catalizadores NiMo.

Se observa que los productos obtenidos con los catalizadores Pd y Ni-GDC fueron los que demostraron tener la mayor proporción de HC correspondientes al GD, 87 y 90 % respectivamente. Mientras que la correspondiente al BJJ se vio desfavorecida, representando solo un 17 y un 18 %, respectivamente. Esto sugiere que el uso de estos catalizadores resulta en una muy poca incidencia de los fenómenos de cracking en la composición del producto final, por lo que mediante el uso de cualquiera de estos catalizadores es posible obtener las fracciones de HC más ricas en GD.

En particular el resultado obtenido con Ni-GDC resulta interesante dado que se trata de un catalizador novedoso y del cual aún no hay reportes de su uso en procesos de hidrotratamiento.

Los productos obtenidos con PtO_2 , como lo obtenidos con los catalizadores sulfurados NiMo-S(c) y NiMo-S(s) , mostraron un porcentaje de GD en su fracción de HC prácticamente idéntica (67, 67 y 65 % respectivamente). Siendo también muy similares sus porcentajes de BJT, 39 % para el PtO_2 , y para los sulfurados: 43% para NiMo-S(c) y 41 % para NiMo-S (s) .

Tanto los catalizadores sulfurados como el catalizador PtO_2 , fueron los que promovieron en mayor medida la ocurrencia de cracking, por lo tanto, los que condujeron a productos con un mayor contenido de fracción de BJT. La Figura 5.13b muestra la distribución por tipo de HC de los productos obtenidos con el resto de los catalizadores, con los cuales se alcanzaron conversiones a HC menores al 50%.

Se observa que el producto obtenido con el catalizador NiMo(c) fue en su totalidad correspondiente a la fracción GD. Dado que el contenido de HC de este producto fue mínimo pese a que el catalizador se dosificó al 5 %, este resultado sugiere que actividad catalítica fue extremadamente baja para cualquiera de los procesos involucrados. Mientras que cuando se agregó Ce al catalizador NiMo(c) y se lo utilizó en el proceso al 1 % se obtuvo un producto con un porcentaje mayor de HC, y la fracción GD representa el 77 %.

Cuando el proceso se catalizó con los catalizadores reducidos (NiMo(c)(r) , NiMoCe(c)(r)), si bien los porcentajes de HC se incrementaron respecto al alcanzado con los catalizadores no reducidos, en ninguno de los casos superaron el 50 %. El producto obtenido con el catalizador NiMoCe(c)(r) fue el que presentó la mayor incidencia del cracking, por lo que su fracción en BJT se vio favorecida alcanzando a un 44 %, si bien la de GD continuó siendo mayoritaria (77 %). Cuando se utilizó NiMo(c)(r) como catalizador, la fracción del producto correspondiente a GD y BJT fue de 95 y 15 %, respectivamente.

Es interesante notar en base a los resultados obtenidos con este grupo de catalizadores, que son los que mostraron los menores niveles de actividad catalítica, que aquellos con los que se alcanzó una mayor conversión a HC son con los que también se generó cracking en mayor porcentaje. Por lo tanto, esto sugiere que aquellos que mostraron una mayor actividad catalítica fueron más activos en la catálisis de todos los tipos de

proceso, tanto las reacciones de HDO, HDCx e HDCn como los fenómenos de cracking, y en consecuencia generando una mayor proporción de BJF en los productos.

Para maximizar la fracción GD, es necesario tener alta conversión a HC y una baja ocurrencia del cracking. Al contrario, si lo que queremos es maximizar la fracción obtenida de BJF, tener una mayor incidencia del cracking hace que eso se favorezca.

Los productos obtenidos con los catalizadores Pd y Ni-GDC, son los que presentan mayor porcentaje de GD, menor porcentaje de BJF y menor cracking.

Si se quisiera maximizar la fracción BJF, el uso de catalizadores sulfurados o Pt, son los más adecuados porque el proceso de cracking tiene mayor incidencia.

5.5.3.- Evolución de la composición de la mezcla de reacción

Si bien la composición del producto final es de fundamental importancia para conocer la eficiencia del proceso global y la aplicabilidad del producto, la evolución de la composición de la mezcla durante el proceso aporta información relevante sobre el mecanismo de reacción.

La Figura 5.14 muestra la evolución de la concentración de los tres principales tipos de compuestos constituyentes del medio de reacción para el proceso catalizado con los catalizadores con los cuales se obtuvo una conversión mayor al 80 %. En todos los casos se observa un aumento inicial en la concentración de FFA, lo cual como ya se mencionó es resultado del proceso de hidrogenólisis por el cual se rompen los enlaces éster de los TAG y, en consecuencia, explica también el drástico descenso inicial en la concentración de glicéridos.

En el caso de la reacción catalizada con PtO_2 (Fig. 5.14a) el descenso de los glicéridos se acompaña de la aparición de una cantidad importante de FFA, que en 30 minutos alcanza el 63 % y se obtiene una cantidad incipiente de HC (7 %). Luego se observa que en las restantes 3,5 horas de reacción se da la progresiva disminución de los FFA y el aumento de los HC, que continúan aumentando hasta constituir casi la totalidad del producto (93 %) al final del período de reacción.

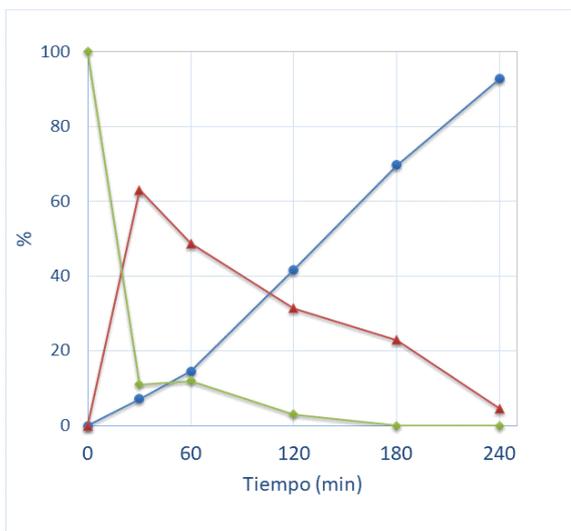
En el caso de la reacción catalizada por Pd (Fig. 5.14b), se observa que la mezcla de reacción experimentó una evolución en su composición similar en rasgos generales al caso anterior: rápido descenso glicéridos, aumento inicial y posterior descenso de FFA e incremento gradual de HC. Sin embargo, la pendiente al inicio de la curva de HC es muy

superior en este caso, lo que indica una mayor velocidad inicial de generación de HC, cuya concentración alcanzó el 49 % luego de 30 minutos de reacción.

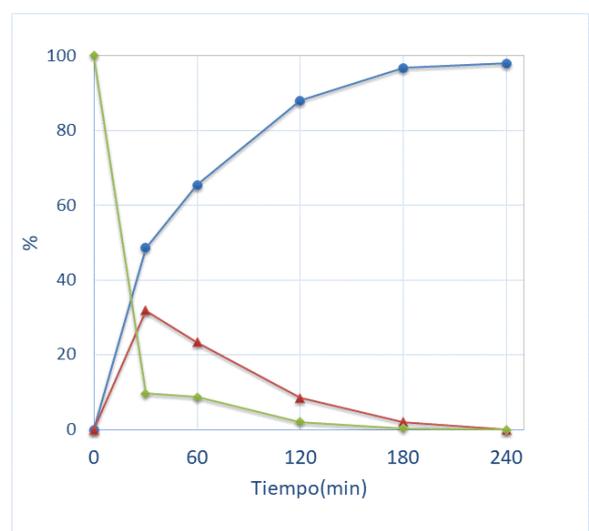
La mayor rapidez en la generación de HC en el caso de la catálisis con Pd que con PtO₂ es coherente con la menor concentración de FFA encontrada en el sistema a los 30 min de reacción (32 % frente a 63 % en el caso de la reacción catalizada con PtO₂), lo cual sugiere que luego de la rápida generación de FFA debido a la hidrogenólisis, éstos son consumidos más rápidamente en el caso de la catálisis con Pd que con PtO₂, lo que se manifiesta por una menor acumulación de FFA en el primer caso transcurridas las 4 horas de reacción, la concentración de HC alcanza un 98 %.

Esta mayor eficiencia del Pd frente al Pt como catalizadores en procesos de hidrotratamiento ya fue reportada para el procesamiento de aceite de palma mediante hidroxigenación (Srifa et al., 2015).

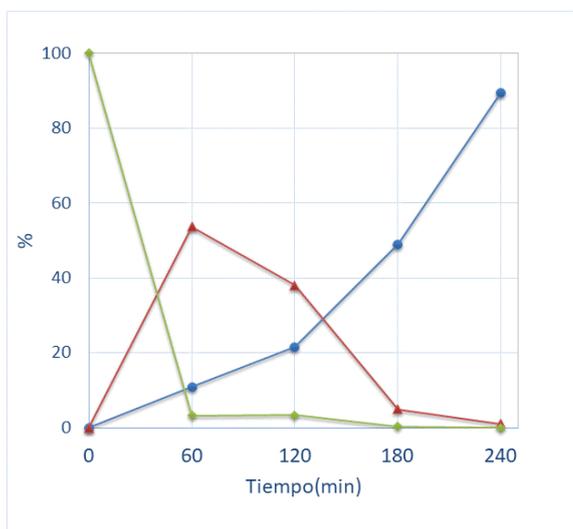
a.-PtO₂



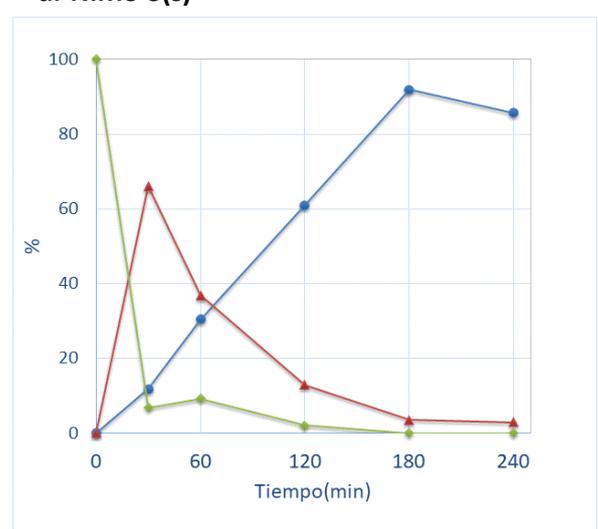
b.-Pd/Al₂O₃



c.-NiMo-S(c)



d.-NiMo-S(s)



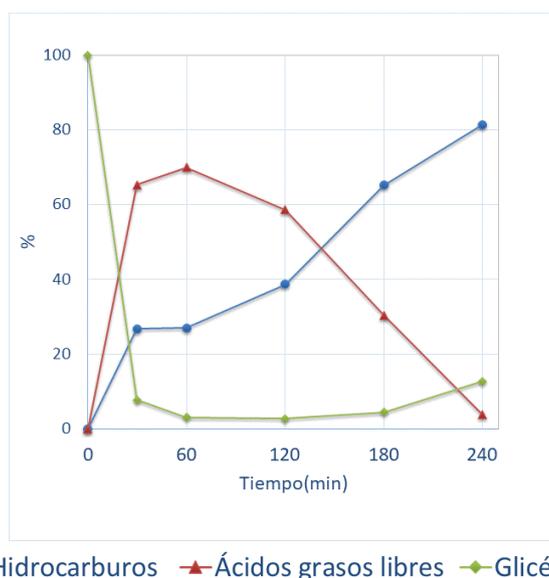


Figura 5.1411.- Variación de la concentración de glicéridos totales, ácidos grasos libres e hidrocarburos durante el hidrotreatmento de HOSFO a 350 °C y 100 bar de H₂ catalizado por: a-PtO₂, b-Pd, c-NiMo-S(c), d-NiMo-S(s), e- Ni-GDC.

Cuando se ensayaron los catalizadores sulfurados NiMo-S(c) y NiMo-S(s) (Fig. 5.14c y 5.14d, respectivamente) la composición de la mezcla de reacción evolucionó siguiendo un patrón en rasgos generales similar a la verificada con los catalizadores de metales nobles, pero con características propias. Con el catalizador NiMo-S(s) se alcanzó un nivel de HC del 30 % luego de 1 hora de reacción. En cambio, con el catalizador NiMo-S(c), se obtuvo solamente un 10 % de HC luego de 1 hora de reacción. Sin embargo, pese a estas diferencias la concentración de HC alcanzada a las 4 horas de reacción fue muy similar 89 y 87 % con NiMo-S(s) y NiMo-S(c) respectivamente, lo que demuestra que ambos catalizadores se mantuvieron activos durante todo el período de reacción y permitieron alcanzar una alta conversión a HC.

Cuando se evaluó el catalizador Ni-GDC (Fig. 5.14e), el contenido de HC al inicio aumentó rápidamente, y continuó incrementándose hasta alcanzar un 80 % a las 4 horas de reacción.

En el estudio de otros catalizadores con los que se obtuvo una menor conversión a HC, como el catalizador NiMo(c)(r) (Fig. 5.15a) si bien el porcentaje de HC alcanzado a las 4 horas de reacción fue de 40 %, el comportamiento es similar a los otros catalizadores ensayados con un rápido descenso de glicéridos, aumento inicial y posterior descenso de FFA con un incremento gradual de HC. Luego de los 180 minutos se nota un aumento de los HC más pronunciado.

Para el catalizador NiMoCe(c), cuando no fue sometido a pretratamiento (Fig. 5.15b) luego del aumento inicial de HC y el descenso pronunciado de los glicéridos el porcentaje de HC se mantuvo constante durante todo el período de reacción al igual que el contenido de FFA.

Cuando el catalizador NiMoCe se sometió a un proceso de reducción (Fig. 5.15c) se observó un comportamiento similar al catalizador de NiMo(c)(r) (Fig. 5.15a), al alcanzar un porcentaje similar de HC: 40 % y 46% respectivamente.

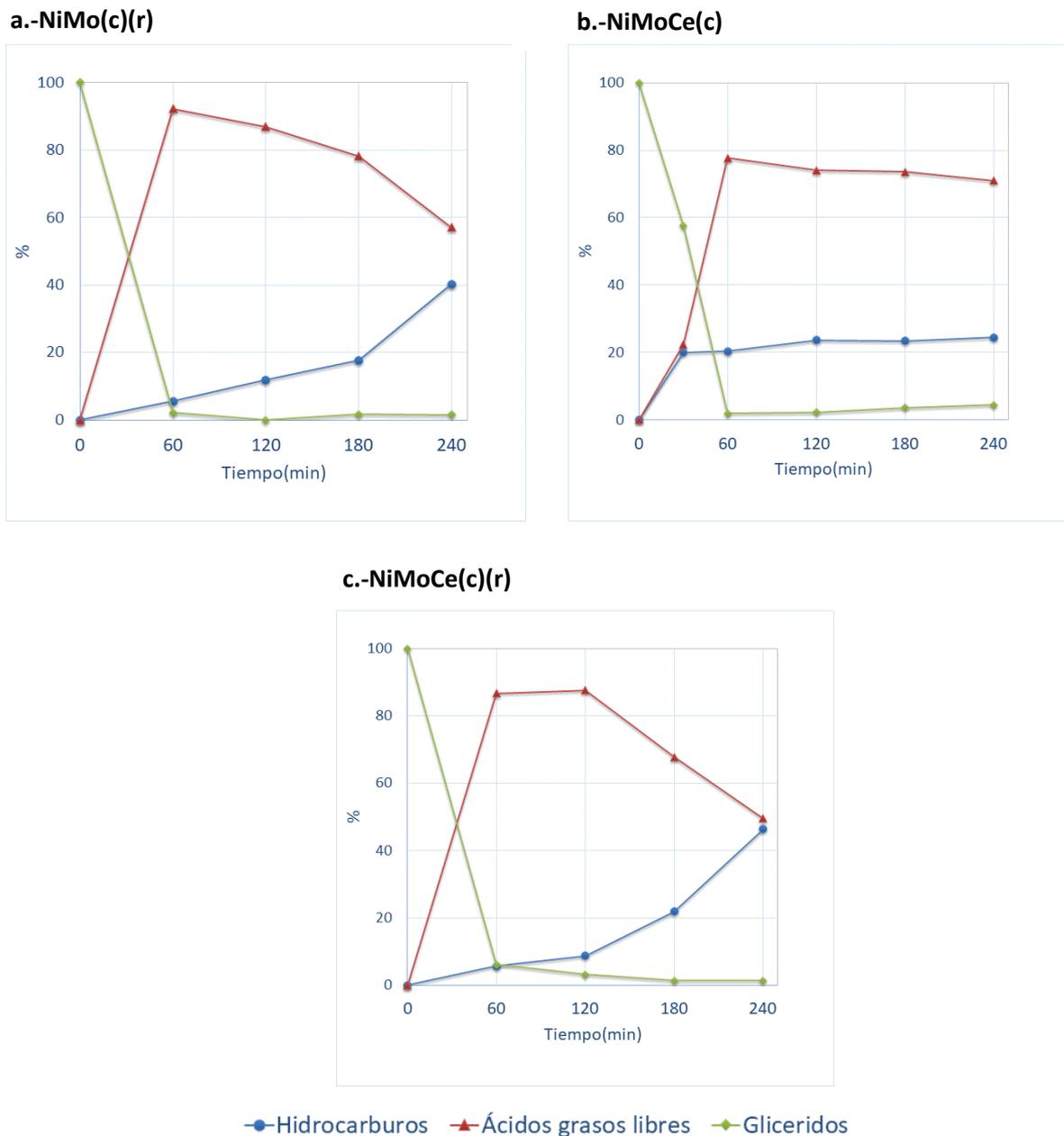


Figura 5.1512.- Variación de la concentración de glicéridos totales, ácidos grasos libres e hidrocarburos durante el hidrotratamiento de HOSFO a 350 °C y 100 bar de H₂ catalizado por: **a**-NiMo(c)(r), **b**-NiMoCe(c), **c**-NiMoCe(c)(r)

La Figura 5.16 muestra la evolución de la concentración obtenida en este ensayo para los tres principales tipos de compuestos constituyentes del medio de reacción para el catalizador NiMoCe(c)(r). Se observa la misma tendencia en general que con el resto de los catalizadores, un rápido incremento de los FFA a expensas de los glicéridos y el incremento gradual y continuo de los HC. Se observa también que la extensión del período de reacción a 6 horas permitió alcanzar un 66% de HC. Lo que nuevamente demuestra que el tiempo es clave en este catalizador, ya que la mayor actividad del catalizador fue luego de los 180 minutos.

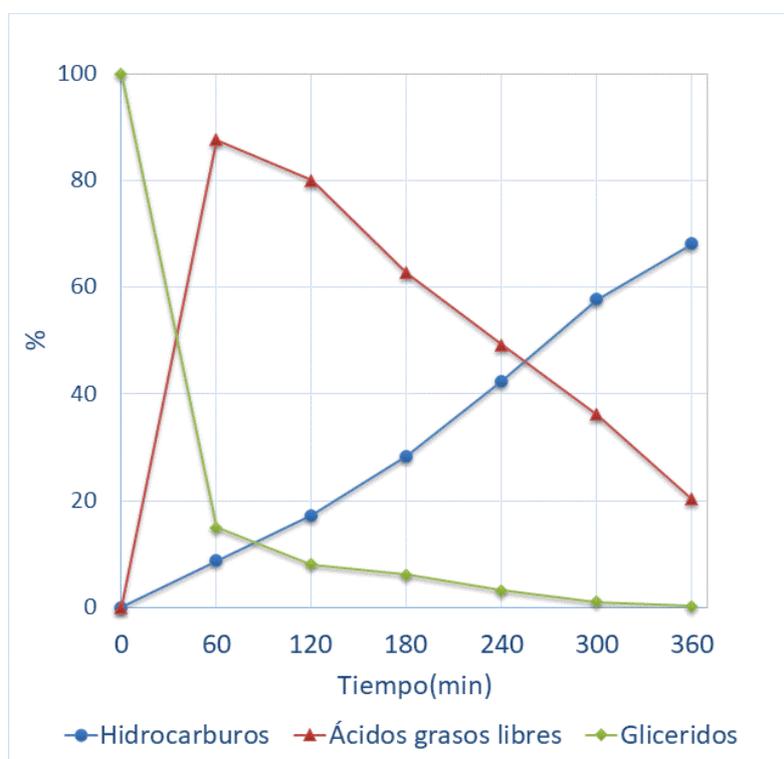


Figura 5.16.- Variación de la concentración de glicéridos totales, ácidos grasos libres e hidrocarburos durante el hidrotatamiento de HOSFO a 350 °C y 100 bar de H₂ catalizado por NiMoCe(c)(r) durante 6h de reacción

5.5.4.- Grado de participación de cada tipo de reacción en el proceso

El análisis de las muestras recogidas en diferentes períodos de reacción permite determinar la variación en el perfil de la fracción de HC a lo largo del tiempo de reacción. Dado que los diferentes mecanismos de reacción (HDO, HDCn, HDCx y cracking) tienen

efecto sobre el largo de cadena de los HC en el producto, esta información permite estimar el grado de participación de cada tipo de reacción en el proceso.

La Ecuación 5.2 estima el grado de participación de HDO, mientras que la contribución a los mecanismos HDCx y HDCn se estima mediante la Ecuación 5.3.

$$\% HDO = 100 \frac{HC_{18}+HC_{16}}{(HC_{18}+HC_{16})+(HC_{17}+HC_{15})} \quad [\text{Ec.5.2}]$$

$$\% (HDCn + HDCx) = 100 \frac{HC_{17}+HC_{15}}{(HC_{18}+HC_{16})+(HC_{17}+HC_{15})} \quad [\text{Ec.5.3}]$$

Donde: % HDO: contribución de la HDO al proceso

 % (HDO_n + HDC_n): contribución de la suma de HDO_x e HDC_n al proceso

 HC_i: porcentaje del hidrocarburo de largo de cadena i en el producto

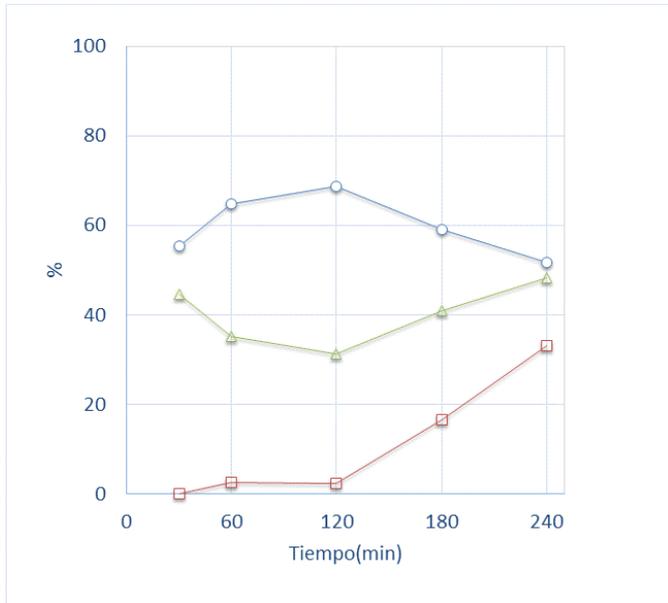
Luego, dado que la existencia en el producto de HC inferiores a C15 indica la ocurrencia de fenómenos de cracking, el porcentaje de cracking puede estimarse según la Ecuación 5.4.

$$\% Cracking = 100 \frac{\sum_{i=8}^{i=14} HC_i}{\sum_{j=8}^{j=18} HC_i} \quad [\text{Ec.5.4}]$$

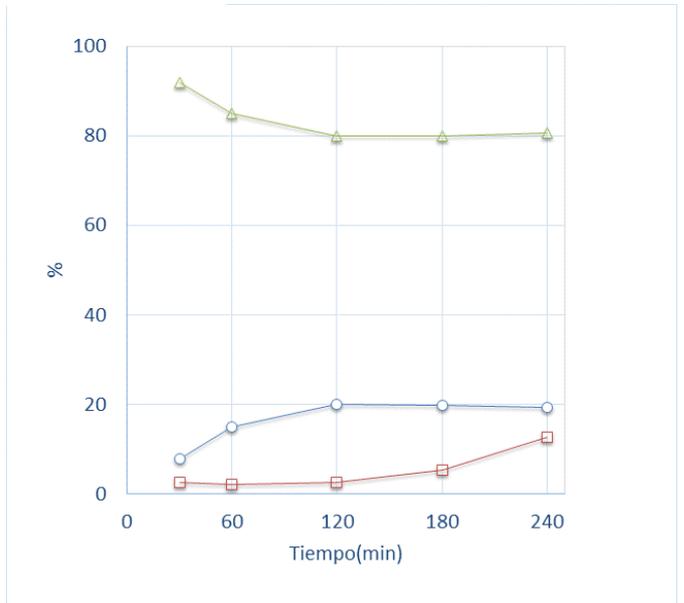
La Figura 5.17a muestra que durante todo el período de hidrotratamiento del HOSFO catalizado con PtO₂ la HDO mantuvo un nivel de participación por encima del 50 %. En este caso la ocurrencia de cracking fue mínima hasta los 120 minutos, en que comenzó a incrementarse en forma sostenida. En cambio, en la reacción catalizada con Pd se observó un comportamiento muy diferente, ya que la suma (HDC_n + HDC_x) mantuvo un elevado porcentaje de participación durante todo el período de reacción, con niveles de entre 80 y 90 %, mientras que el cracking también se incrementó hacia el final del período de reacción, pero no supero el 13 % (Figura 5.17b). Esto es resultado del alto

contenido de C17 en todas las muestras recogidas durante el proceso, así como en el producto final obtenido (Figura 5.11).

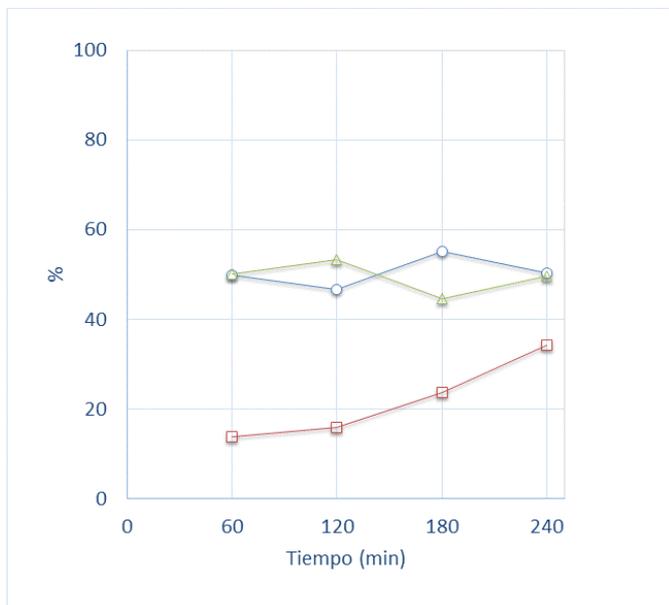
a.-PtO₂



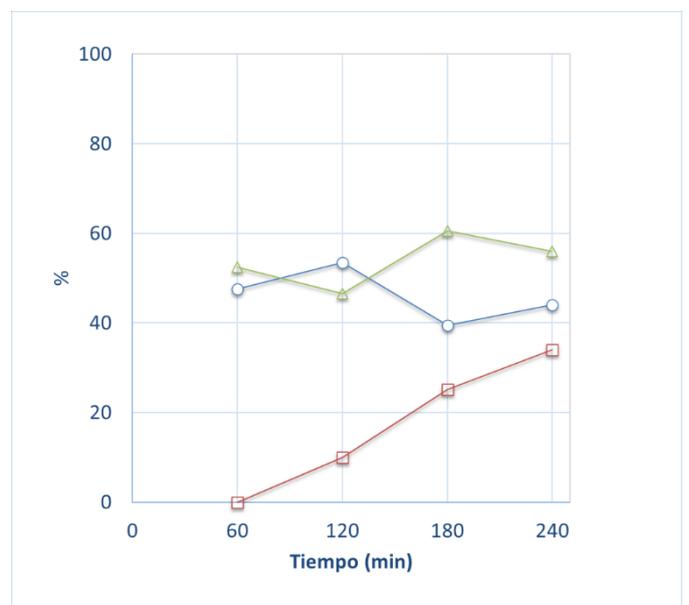
b.-Pd/Al₂O₃



c.-NiMo-S(c)



d.NiMo-S (s)



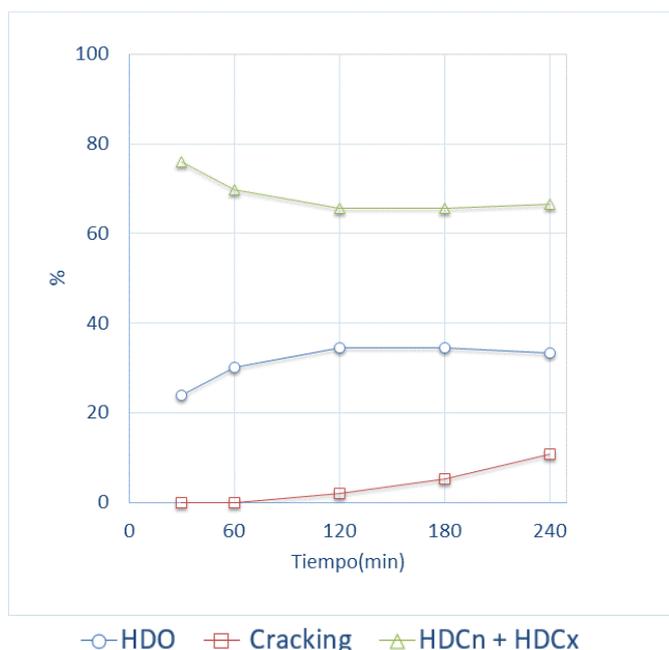


Figura 5.1713.- Participación de los mecanismos de HDO, HDCn + HDCx y cracking durante el hidrotreatmento de HOSFO a 350 °C y 100 bar de H₂ catalizado por: (a)-PtO₂, (b) Pd, (c)-NiMo-S(c), (d)-NiMo-S(s), (e)-Ni-GDC.

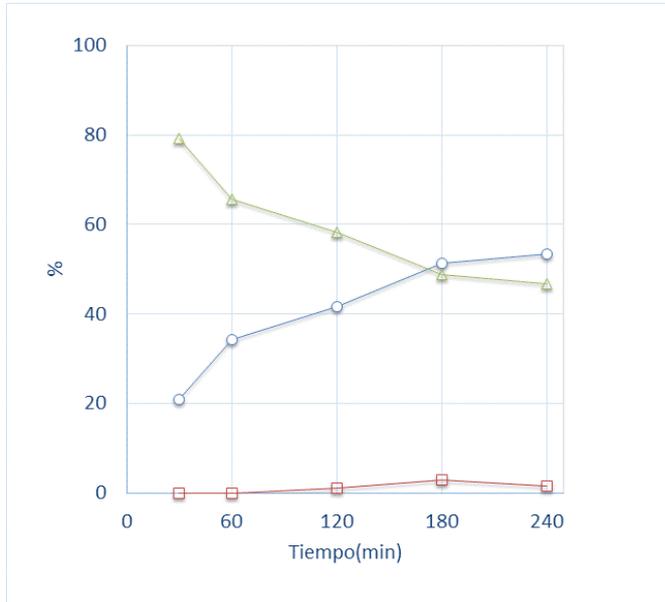
Cuando el proceso fue catalizado con NiMo-S como con NiMo-S(s) (Figura 5.17c y 5.17d) se puede observar que transcurrió durante todo el período de reacción con un nivel de participación de HDO y (HDCn+HDCx) muy similar, próximo al 50 %. El porcentaje de HC craqueado está en el entorno del 30 % de la fracción de HC al final del período de reacción.

Cuando se utilizó el catalizador Ni-GDC (Figura 5.17e), las reacciones que predominaron fueron (HDCn+HDCx) durante toda la reacción. El cracking se mantuvo a niveles muy bajos y alcanzó solamente un 10 % al final de la reacción. Lo cual concuerda con los resultados mostrados en la Figura 5.12. El comportamiento de las reacciones utilizando este catalizador, es similar a cuando el proceso fue catalizado por Pd, ya que con ambos catalizadores se obtuvo un alto contenido de C17 y las reacciones que predominaron durante todo el proceso fueron HDCx y HDCn.

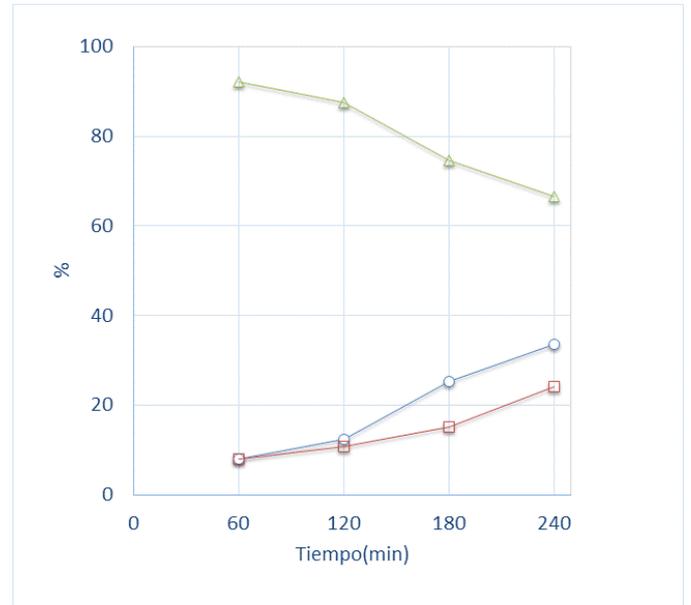
En el caso del catalizador NiMoCe(c) sin pre-tratamiento (Figura 5.18a), al comienzo del proceso predominó (HDCn+HDCx) sobre HDO, sin embargo, dicho predominio disminuyó gradualmente hasta que transcurridos 180 minutos de reacción tanto HDO

como (HDCn+HDCx) tuvieron una participación similar. El cracking fue mínimo durante todo el proceso.

a.-NiMoCe(c)



b.-NiMoCe(c)(r)



c.-NiMo(c)(r)

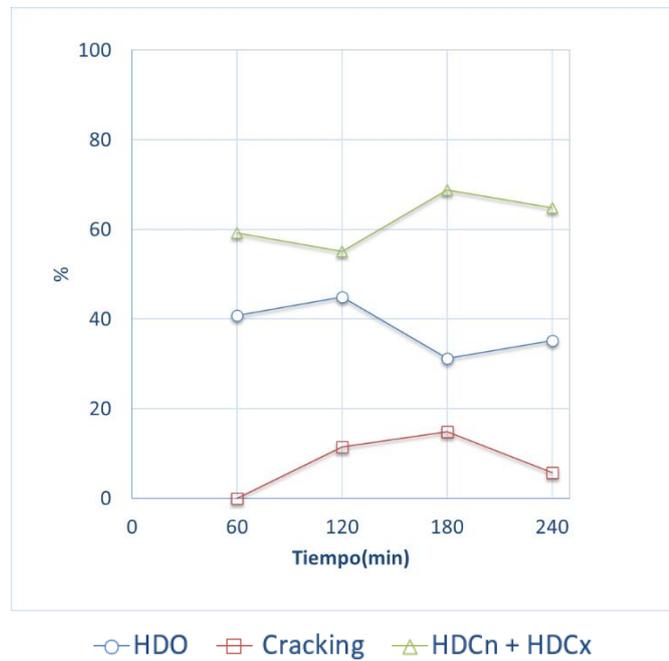


Figura 5.1814.- Participación de los mecanismos de HDO, HDCn + HDCx y cracking en el hidrotratamiento de HOSFO a 350 °C y 100 bar de H₂ catalizado por: **a-** NiMoCe(c), **b-** NiMoCe(c)(r) **c-** NiMo(c)(r)

Cuando el catalizador NiMoCe fue utilizado luego de sometido a reducción (Figura 5.18b), el proceso se inició con un muy elevado predominio de (HDCn+HDCx), próximo al 90 %. Al igual que en el caso anterior este predominio fue disminuyendo gradualmente, pero se ubicó por encima del 60% hacia el final del proceso. A diferencia del caso anterior el cracking fue siempre significativo y se fue incrementando a lo largo de la reacción, superando el 20 % hacia el final del período de reacción.

En el caso del catalizador NiMo(c)(r) (Fig. 5.18c), las reacciones que predominaron son la suma de HDCn y HDCx, sobre HDO. Mientras que el cracking no supera el 20 %.

Los resultados obtenidos con los diferentes catalizadores muestran como el proceso evoluciona de manera diferente, mostrando diferencias en la composición y propiedades de los productos obtenidos y la influencia que tienen los catalizadores sobre el producto final.

5.5.5.-Velocidad específica inicial

La Figura 5.19 muestra en un mismo gráfico la evolución del porcentaje de HC obtenidos durante el hidrotratamiento del HOSFO a 350 °C, 100 bar de presión de H₂, 1400 rpm durante 4 horas para los cinco catalizadores que permitieron alcanzar la mayor conversión a HC.

De esta forma, la Figura 5.19 permite visualizar la diferente velocidad de generación de HC alcanzada con los diferentes catalizadores, lo que es indicativo de la diferente actividad manifestada por cada uno de ellos frente a este proceso.

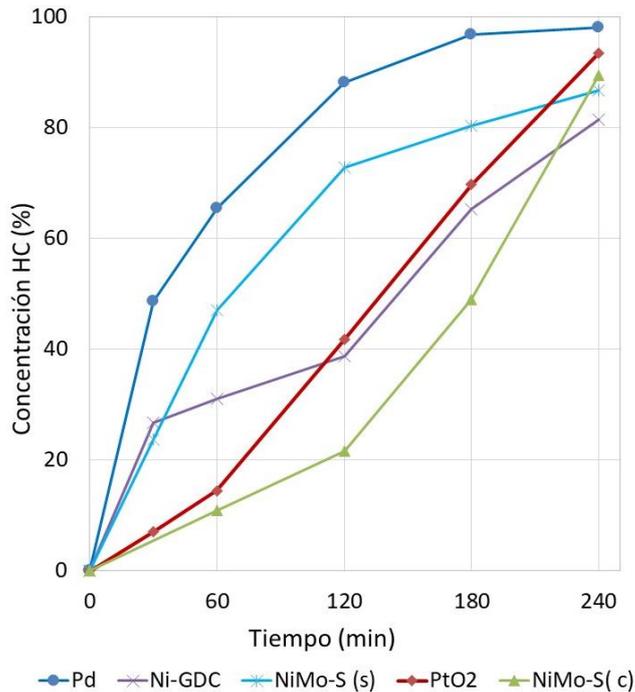


Figura 5.19.- Evolución del porcentaje de HC obtenido para distintos catalizadores durante el hidrotratamiento de HOSFO 350 °C y 100 bar de H₂

Dado que no en todos los casos se utilizó la misma masa de catalizador, resulta interesante estimar algún parámetro de eficiencia o rendimiento normalizado respecto a esta magnitud que permita comparar sus actividades catalíticas.

Una alternativa es definir la velocidad específica inicial de generación de HC (v_{ei}) como los gramos de HC generados por gramo de catalizador por minuto (Ec. 5.5).

$$\bar{v}_{especifica\ inicial} = \frac{\Delta m_{HC}}{\Delta t} * \frac{1}{m_{catalizador}}$$

[Ec.5.5]

La Tabla 5.3 muestra los catalizadores ordenados según sus valores de v_{ei} correspondientes, donde se pueden apreciar tres niveles diferenciados de este parámetro. En primer lugar es claro que el catalizador Pd fue el que permitió que el proceso se iniciara con la mayor v_{ei} de generación de HC (1,15 g_{HC}.g_{cat}⁻¹.min⁻¹). Luego a un nivel inferior se ubican Ni-GDC, NiMo-S(s) y PtO₂, con valores de v_{ei} en el rango 0,62-0,50 g_{HC}.g_{cat}⁻¹.min⁻¹. Finalmente, en un tercer nivel se ubican NiMo(c)(r), NiMo-S(c) y NiMoCe(c)(r), (con valores de v_{ei} en el rango 0,18-0,09 g_{HC}.g_{cat}⁻¹.min⁻¹).

La baja velocidad obtenida con el catalizador NiMoCe(c)(r) concuerda con las bajas conversiones a HC obtenidas, y explica porque cuando se hizo el ensayo con el catalizador NiMoCe(c)(r) extendiendo el período de reacción de 4 a 6 horas, la conversión a HC aumento de un 40% a 60% respectivamente.

Por lo que el tiempo de reacción es una variable que tiene incidencia en el rendimiento de HC a obtener.

Tabla 5.3.- Velocidades específicas iniciales de generación de HC para los diferentes catalizadores.

Catalizador	% de catalizador utilizado	v_{ei} ($g_{HC} \cdot g_{cat} \cdot min^{-1}$)
Pd	0,74	1,55
Ni-GDC	1,0	0,62
NiMo-S(s)	1,4	0,55
PtO₂	0,48	0,50
NiMo(c)(r)	1,0	0,18
NiMo-S(c)	1,4	0,13
NiMoCe(c)(r)	1,0	0,09

Para los catalizadores PtO₂ y NiMo-S(c), aunque las velocidades iniciales son menores y se demora más tiempo en obtener HC al final de la reacción el porcentaje de HC alcanzado supera el 80%. Mientras que el catalizador de Ni-GDC tiene un comportamiento similar al de PtO₂.

5.6.- Análisis por Destilación Simulada (SimDis)

La Destilación Simulada (SimDis), es una técnica cromatográfica que permite determinar la distribución de los rangos de temperatura de ebullición de las materias primas y las fracciones del petróleo, proporcionando información sobre los productos obtenidos en las refinerías. Además, tiene la ventaja frente a la destilación física que requiere mucho menos tiempo, permitiendo determinar los rangos de temperatura de ebullición con

alta reproducibilidad y mayor rapidez que realizando una destilación física convencional (Q. Liu et al., 2021; Miranda et al., 2021).

La producción de biodiesel (como ya se mencionó) es una de las tecnologías más diseminadas para la producción de biocombustibles, el biodiesel consiste en ésteres metílicos de ácidos grasos de C16 y C18 con puntos de ebullición similares. El biodiesel muestra un rango de puntos de ebullición alrededor de 350 °C y un punto de ebullición inicial de 250 °C. Si se compara con el diésel de origen fósil, este contiene HC con menores puntos de ebullición y un punto de ebullición inicial de 150 °C. Según la Norma Europea EN 590, el 95 % del producto debe destilar a una temperatura menor a 360 °C (Bachler et al., 2010).

Mediante las curvas de destilación, se puede comparar el comportamiento de diferentes tipos de combustibles en el marco de la normativa EN 15199. En el caso de los biocombustibles, permite determinar la compatibilidad con el combustible que se pretende sustituir.

La Figura 5.20 muestra las curvas de SimDis que se obtuvieron para el gasoil y para el biodiesel elaborado con aceite de canola, las cuales se utilizaron como referencia. Se observa que los perfiles son totalmente diferentes, mientras que el biodiesel destiló entre el 20 y el 95 % a una temperatura de destilación prácticamente constante (próxima a los 350 °C), el gasoil presentó una curva de destilación lineal ascendente a partir de 155 °C en todo el rango de destilación.

El amplio rango constante de destilación del biodiesel se debe a que el biodiesel de aceite de canola está constituido en más de un 90 % por ésteres de ácidos grasos de 18 carbonos, por lo cual se trata de un material muy homogéneo que destila a una temperatura prácticamente constante y coincidente con la reportada para el punto de ebullición del éster metílico del ácido esteárico 18 carbonos: 352 °C (Yuan et al., 2005). Esta característica asegura que el biodiesel de canola cumpla con la norma EN 590 que establece para la curva de destilación de este biocombustible que alcanzados los 360 °C debe haber destilado no menos del 90 %.

Por el contrario, en el caso del gasoil se constituye por una mezcla muy diversa de HC de distintos largos de cadena y, por lo tanto, de diferentes puntos de ebullición, lo que resulta en una curva de destilación continuamente ascendente.

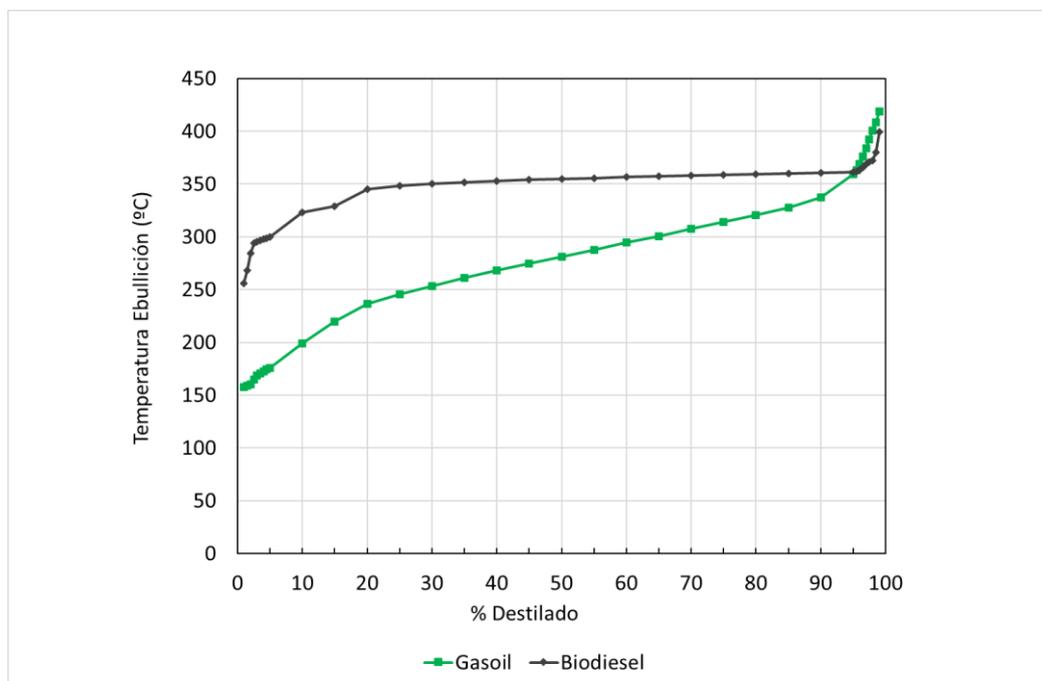


Figura 5.20.- Curvas de destilación simulada de gasoil y del biodiesel de canola utilizados como referencia.

El paso siguiente fue evaluar mediante esta herramienta algunos de los distintos productos obtenidos por hidrotratamiento del HOSFO en el reactor discontinuo operado a 350 °C, 100 bar de H₂ y utilizando los catalizadores PtO₂, NiMo-S(c), NiMo-S(s) y Pd, debido a que estos productos presentaron elevado porcentaje de HC.

La Tabla 5.4, muestra la composición en HC, FFA, Gli y la incidencia del cracking para cada uno de los productos. Las composiciones en HC de los mismos se mostraron en la Figura 5.11, donde se aprecia que los mismos están compuestos mayoritariamente por HC de 17 y 18 carbonos.

Tabla 5.4.- Contenido de HC y FFA, porcentaje de fracciones de BFJ y GD (Figura 5.13.a) y porcentaje de cracking de los productos analizados por destilación simulada.

	Catalizador (%)	HC (%)	FFA (%)	BFJ (%)	GD (%)	Cracking (%)
Pd	1,04	98	0	17	87	13
PtO₂	0,48	93,4	4,5	39	67	33
NiMo-S (c)	1,35	89,4	2,9	43	67	33
NiMo-S(s)	1,45	86,7	2,1	41	65	35

En la Figura 5.21 se compara la curva de destilación simulada del gasoil con las curvas de los cuatro productos obtenidos por hidrotratamiento del HOSFO en el reactor discontinuo con Pd, PtO₂, NiMo-S(c) y NiMo-S(s).

Si bien las composiciones en HC de los productos obtenidos con los cuatro catalizadores son diferentes (5.11) sus s curvas de destilación no son muy diferentes de la del gasoil convencional.

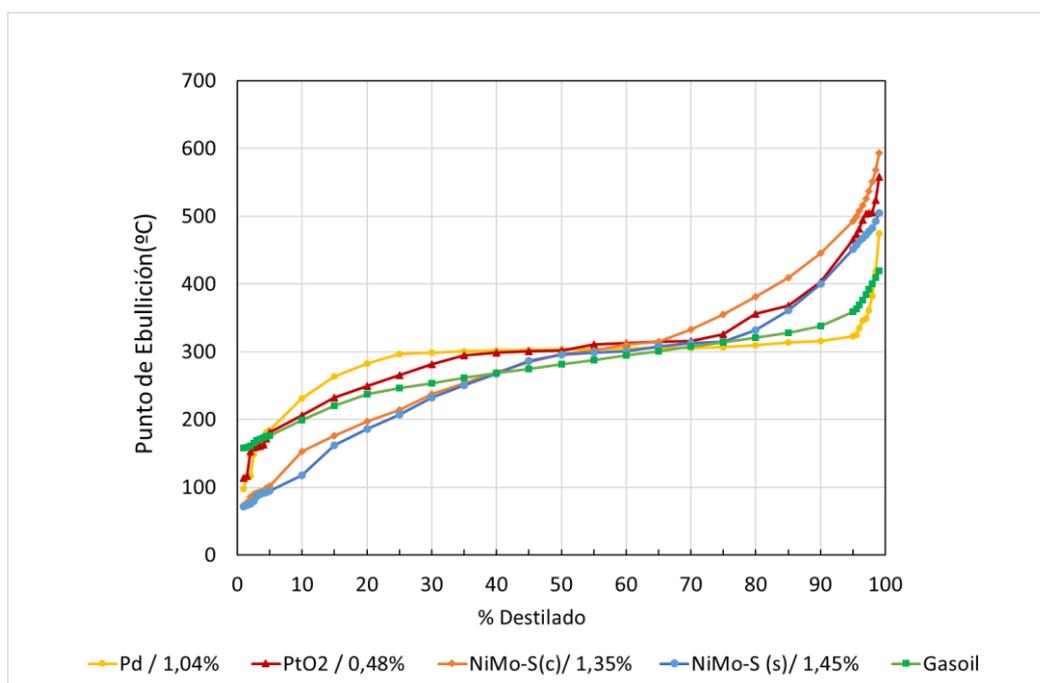


Figura 5.21.- Curvas de destilación del gasoil convencional y los productos obtenidos con distintos catalizadores y HOSFO.

En caso del producto obtenido con el catalizador Pd se puede observar un amplio rango de destilación, entre el 20 y el 80 % aproximadamente, a una temperatura constante d

300 °C. Este resultado es coherente con el alto contenido de C17 en este producto (66 %) y con la temperatura de ebullición determinada mediante la calibración realizada con el estándar de C17, que arrojará un valor de 302 °C.

Considerando los puntos de ebullición de los cuatro HC que determinan límites de los rangos de largos de cadena del BJF (C8-C16) y del GD (C15-C19) a cada fracción le correspondería el rango de temperaturas de ebullición 126-287 °C y 271-340 °C, respectivamente. Los puntos de ebullición de los HC fueron determinados mediante la calibración estándar realizada previa a los ensayos (Ver anexo A1), y que además coinciden con los reportados por la norma EN 15199.

La definición de estos rangos permite comparar más fácilmente los resultados obtenidos de la destilación con los datos de composición de cada muestra. En la Tabla 5.5 se muestran los porcentajes destilados correspondientes a cada uno de dichos rangos de temperatura.

Tabla 5.5.- Porcentaje destilado correspondiente a los rangos de temperatura definidos para BJF y GD para los productos obtenidos con los distintos catalizadores

	% Destilado	
	BJF(126-287 °C)	GD(271-340 °C)
Pd/Al₂O₃	18	81
PtO₂	34	55
NiMo-S (c)	40	55
NiMo-S (s)	40	55

La Tabla 5.5 muestra para el producto obtenido con Pd que un 81 % destiló en el rango de temperaturas correspondiente al GD y que un 18 % lo hizo en el correspondiente al BJF, ambos porcentajes coinciden bastante bien con los contenidos de cada una de estas fracciones en este producto (Tabla 5.4).

En el caso del producto obtenido con PtO₂ su porcentaje de la fracción de BJF fue del 39 % y la de GD del 67 % (Tabla 5.4), lo que si bien no coincide exactamente guarda una buena correlación con los porcentajes destilados en cada rango de temperatura

mostrados en la Tabla 5.5. El FBP alcanzó los 625 °C, lo que puede explicarse por la presencia de un 4,5 % de FFA, a diferencia del producto obtenido con Pd en el que no se detectaron FFA (Tabla 5.4). Asimismo, con este catalizador ocurrió en mayor extensión el fenómeno de cracking, lo cual se corresponde con que recién se alcance la temperatura de 300 °C (temperatura de ebullición de los HC C17) cuando el porcentaje de destilado alcanzó el 40 %.

Para los productos obtenidos con los catalizadores NiMo-S(s) y NiMo-S(c), el porcentaje de la fracción de BJF fue de 41 y 43 %, respectivamente, coincidente con el porcentaje destilado del 40 % en el rango de temperaturas correspondiente al BJF. En cambio, mientras el contenido sus fracciones de GD fueron del 65 y 67 %, respectivamente, su porcentaje destilado en dicho rango fue de sólo el 55 %.

Los productos obtenidos con estos dos catalizadores fueron los que presentaron menor punto inicial de ebullición (IBP =70 °C) y mayor porcentaje de destilado a temperaturas al alcanzar los 300 °C, lo que se explica por su elevado contenido de HC de cadena corta. En ambos casos los valores de FBP fueron muy elevados debido a la presencia de FFA (Tabla 5.4).

Para los distintos productos cuando se destiló el 95 % de la muestra, los puntos de ebullición obtenidos para los productos obtenidos con Pd, NiMo-S(s), PtO₂ y NiMo-S(c) son 323, 452, 466 y 493 °C respectivamente. El único producto que cumple con la normativa EN 15940 es el obtenido con Pd, ya que destiló el 95 % a menos de 360 °C.

5.7.- Determinaciones de propiedades físicas: Viscosidad y Densidad

Tanto la viscosidad como la densidad de los combustibles son dos propiedades físicas que afectan el desempeño del motor (Ali et al., 1995).

La viscosidad debe estar en los valores definidos por la normativa debido a que contribuye a una combustión más completa y una atomización del combustible con gotas de menor tamaño (Ali et al., 1995).

Si los valores de viscosidad de los combustibles están muy por debajo afecta la lubricación de los inyectores y se traduce en una menor eficiencia del motor. Por otro lado, una alta viscosidad genera problemas para la atomización del combustible y por lo tanto se genera una combustión incompleta (Benjumea et al., 2006; Hernández, 2001).

La densidad es un indicador del contenido energético de un combustible ya que una alta densidad se corresponde con una mayor densidad de energía, lo cual es ventajoso para la combustión y reduce el consumo de combustible. Sin embargo, un valor muy alto de densidad genera problemas en el sistema de inyección (López Domínguez, 2017).

Debido a la importancia que tiene la viscosidad y la densidad en los combustibles, se determinaron estos parámetros para algunos de los distintos productos obtenidos y se comparan con la normativa asociada.

Referente a la normativa asociada, existe una normativa europea EN 15940 referente a los combustibles parafínicos sintéticos u obtenidos por hidrotratamiento, la cual menciona requisitos y métodos de ensayos para estos combustibles.

En la Tabla 5.6 se muestran los límites establecidos para los valores de densidad y viscosidad por la norma EN 15940 (referida a combustibles parafínicos sintéticos u obtenidos por hidrotratamiento) y la norma EN 590 (referida a combustibles diésel) (Neste, 2020).

La empresa ANCAP en el caso del gasoil aplica la norma ASTM D-445 para la viscosidad y la ASTM D-1298 para la densidad.

Tabla 5.6.-Rangos de viscosidad y densidad exigidos por la normativa europea para combustibles sintéticos u obtenidos por hidrotratamiento y diésel.

	Viscosidad (mm ² /s)		Densidad (g/cm ³)	
	40° C		15° C	
Normativa Europea				
	Min.	Máx.	Min.	Máx.
EN 15940	2,0	4,5	0,765	0,800
EN 590	2,0	4,5	0,820	0,845

En la Tabla 5.7 se muestran los resultados obtenidos para viscosidad y densidad, para los productos obtenidos por hidrotratamiento de HOSFO en el reactor discontinuo operado a 350 °C, 100 bar de H₂ y con los catalizadores: PtO₂, Pd, NiMo-S(c) y NiMo-S(s).

Se observa que la viscosidad de los cuatro productos cayó dentro del rango requerido por ambas normativas.

Asimismo, en relación con la densidad sólo el producto obtenido con NiMo-S(c) cayó levemente por encima del rango requerido por norma EN15940, la cual es específica para "gasóleos parafínicos sintéticos u obtenidos por hidrotratamiento".

Tabla 5.7.- Viscosidad y densidad para distintos productos obtenidos mediante el hidrotratamiento de HOSFO a 350 °C, 100 bar de H₂ con diferentes catalizadores.

Muestra	Catalizador	Viscosidad (mm ² /s)		Densidad (g/cm ³)	
		40 °C		15 °C	
1	PtO ₂	3,4		0,80	
2	Pd	3,8		0,78	
3	NiMo-S(c)	3,1		0,82	
4	NiMo-S(s)	2,5		0,80	

En relación con la validez de todos los parámetros determinados debe considerarse que en ningún caso se realizó la purificación de los mismos para eliminar ácidos grasos libres o glicéridos residuales, ni se separaron los HC según fracciones, sino que se analizaron los productos finales obtenidos luego del proceso de hidrotratamiento. Un estudio más afinado de estas propiedades requeriría sin duda la realización de etapas de purificación previas y ejecutar estos análisis sobre el producto purificado. De todas formas, los resultados obtenidos permiten un acercamiento a la determinación de parámetros característicos y propiedades requeridas por normativas y disponer de elementos para concluir acerca de la efectividad en los distintos procesos de hidrotratamiento realizados y la calidad de los productos obtenidos.

5.8.-Conclusiones

El sistema de reacción discontinuo permitió con las condiciones de operación seleccionadas 350 °C, 100 bar de presión de H₂, 1400 rpm y tiempo de reacción 4 horas,

obtener buenas conversiones a HC; siendo imprescindible realizar purgas en el sistema para asegurar una alta presión parcial de H₂ en el sistema.

En el estudio de los parámetros operativos, la temperatura y el porcentaje de catalizador fueron los parámetros más influyentes en la conversión a HC.

Los mecanismos de reacción HDO, (HDCn + HDCx) y cracking participaron en diferente extensión del proceso según el tipo de catalizador y por lo tanto influyendo en las fracciones de HC obtenidos.

En todos los casos la composición del sistema reaccionante experimentó una evolución similar durante el período de reacción, verificándose un rápido descenso inicial de los glicéridos, una acumulación inicial de FFA y el posterior descenso de la concentración de los mismos, acompañada del incremento gradual de HC.

Mediante el uso de los catalizadores Pd, Ni-GDC, PtO₂, NiMo-S(s), NiMo-S(c) se lograron las mayores conversiones a HC, superando el 80 % en todos los casos.

En los productos obtenidos con Pd y Ni-GDC, el HC C17 fue el que se presentó en mayor proporción, debido al predominio de los procesos de HDCn e HDCx y una muy baja incidencia del cracking, alcanzándose productos ricos en la fracción de GD.

Para los productos obtenidos con NiMo-S(s) y NiMo-S(c), los HC mayoritarios son C17 y C18. Las reacciones HDC y HDCn+HDCx tienen igual participación en el proceso, con mayor ocurrencia del cracking y favoreciendo la fracción BGF.

Los catalizadores NiMo(c), NiMo(c)(r), NiMoCe(c) y NiMoCe(c)(r) fueron los que mostraron menor actividad, alcanzándose en todos los casos productos con menos del 50 % de HC.

En la búsqueda de catalizadores no sulfurados, se agregó Ce al catalizador NiMo(c) y ensayaron tanto NiMo(c) como NiMoCe(c) en estado reducido, pero la conversión a HC no superaron el 50 %.

La herramienta del SimDis resultó aplicable para el análisis de diferentes productos y permitió determinar un parámetro del mayor interés como las curvas de destilación, las que pudieron ser relacionadas con la composición en HC de los dichos productos.

5.9.- Bibliografía

- Ali, Y., Hanna, M. A., & Leviticus, L. I. (1995). EMISSIONS AND POWER CHARACTERISTICS OF DIESEL ENGINES ON METHYL SOYATE AND DIESEL FUEL BLENDS. *Bioresource Technology*, 52, 185–195.
- Al-Muhtaseb, A. H., Jamil, F., Al-Haj, L., Al-Hinai, M. A., Baawain, M., Myint, M. T. Z., & Rooney, D. (2016). Efficient utilization of waste date pits for the synthesis of green diesel and jet fuel fractions. *Energy Conversion and Management*, 127, 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.09.004>
- Ameen, M., Azizan, M. T., Yusup, S., Ramli, A., Shahbaz, M., & Aqsha, A. (2020). Process optimization of green diesel selectivity and understanding of reaction intermediates. *Renewable Energy*, 149, 1092–1106. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.108>
- Arun, N., Sharma, R. v., & Dalai, A. K. (2015). Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 48, pp. 240–255). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.074>
- Bachler, C., Schober, S., & Mittelbach, M. (2010). Simulated distillation for biofuel analysis. *Energy and Fuels*, 24(3), 2086–2090. <https://doi.org/10.1021/ef901295s>
- Benjumea, P. N., Álvarez, Á. M., & Molina, A. P. (2006). Predicción del efecto de la temperatura sobre la viscosidad del biodiesel de aceite de palma y sus mezclas con diésel convencional. *Revista Energética*, 35, 33–38.
- Brandão, R. D., de Freitas Júnior, A. M., Oliveira, S. C., Suarez, P. A. Z., & Prauchner, M. J. (2021). The conversion of coconut oil into hydrocarbons within the chain length range of jet fuel. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11(3), 837–847. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01046-9>
- Chen, H., Wang, Q., Zhang, X., & Wang, L. (2015). Effect of support on the NiMo phase and its catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides. *Fuel*, 159, 430–435. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.010>
- Choi, I. H., Hwang, K. R., Han, J. S., Lee, K. H., Yun, J. S., & Lee, J. S. (2015). The direct production of jet-fuel from non-edible oil in a single-step process. *Fuel*, 158, 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.020>
- Dujjanutat, P., & Kaewkannetra, P. (2020). Production of bio-hydrogenated kerosene by catalytic hydrocracking from refined bleached deodorised palm/ palm kernel oils. *Renewable Energy*, 147, 464–472. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.015>
- García-Sánchez, M., Sales-Cruz, M., Lopez-Arenas, T., Viveros-García, T., & Pérez-Cisneros, E. S. (2019). An intensified reactive separation process for bio-jet diesel production. *Processes*, 7(10). <https://doi.org/10.3390/pr7100655>

- Gosselink, R. W., Hollak, S. A. W., Chang, S. W., van Haveren, J., de Jong, K. P., Bitter, J. H., & van Es, D. S. (2013). Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oils and related model compounds. In *ChemSusChem* (Vol. 6, Issue 9, pp. 1576–1594). <https://doi.org/10.1002/cssc.201300370>
- Gutierrez, A., Turpeinen, E. M., Viljava, T. R., & Krause, O. (2017). Hydrodeoxygenation of model compounds on sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts; Role of sulfur-containing groups in reaction networks. *Catalysis Today*, 285, 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.02.003>
- Hermida, L., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2015). Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 42, pp. 1223–1233). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.099>
- Hernández, J. J. (2001). *Modelado de la formación de emisión de contaminantes en sistemas de combustión* [Tesis Dcotoral]. Universidad de Castilla-La Mancha .
- Kim, S. K., Brand, S., Lee, H. S., Kim, Y., & Kim, J. (2013). Production of renewable diesel by hydrotreatment of soybean oil: Effect of reaction parameters. *Chemical Engineering Journal*, 228, 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.095>
- Kubička, D., & Kaluža, L. (2010). Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 372(2), 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.034>
- Kumar, P., Yenumala, S. R., Maity, S. K., & Shee, D. (2014). Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickel catalysts: Effects of supports. *Applied Catalysis A: General*, 471, 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.021>
- Lemmon, E., Huber, M., & McLinden, M. (2010). *NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties* (9).
- Liu, J., Fan, K., Tian, W., Liu, C., & Rong, L. (2012). Hydroprocessing of Jatropha oil over NiMoCe/Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(23), 17731–17737. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.020>
- Liu, Q., Yang, S., Liu, Z., Liu, Q., Shi, L., Han, W., Zhang, L., & Li, M. (2021). Comparison of TG-MS and GC-simulated distillation for determination of the boiling point distribution of various oils. *Fuel*, 301. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121088>
- López Dominguez, M. (2017). *Hidro-procesado catalítico de biomasa oleaginosa para la obtención de hidrocarburos* [Tesis Doctoral]. Universidad Rey Juan Carlos .
- Makcharoen, M., Kaewchada, A., Akkarawatkhoosith, N., & Jaree, A. (2021). Biojet fuel production via deoxygenation of crude palm kernel oil using Pt/C as catalyst in a continuous fixed bed reactor. *Energy Conversion and Management: X*, 12. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100125>

- Malins, K. (2021). Synthesis of renewable hydrocarbons from vegetable oil feedstock by hydrotreatment over selective sulfur-free SiO₂-Al₂O₃ supported monometallic Pd, Pt, Ru, Ni, Mo and bimetallic NiMo catalysts. *Fuel*, 285. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119129>
- Miranda, N. T., Batistella, C. B., Bahú, J. O., Khouri, N. G., Filho, R. M., & Maciel, M. R. W. (2021). SimDis-HT analysis of crude oils as a tool to define operating conditions for primary treatment processes. *Chemical Engineering Transactions*, 86, 1105–1110. <https://doi.org/10.3303/CET2186185>
- Montgomery, D. C. (2005). *Diseño y Análisis de Experimentos* (2da ed.).
- Neste. (2020). *Neste Renewable Diesel Handbook*.
- Scaldaferri, C. A., & Pasa, V. M. D. (2019). Production of jet fuel and green diesel range biohydrocarbons by hydroprocessing of soybean oil over niobium phosphate catalyst. *Fuel*, 245, 458–466. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.179>
- Srifa, A., Faungnawakij, K., Itthibenchapong, V., & Assabumrungrat, S. (2015a). Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel. *Chemical Engineering Journal*, 278, 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.106>
- Srifa, A., Faungnawakij, K., Itthibenchapong, V., & Assabumrungrat, S. (2015b). Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel. *Chemical Engineering Journal*, 278, 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.106>
- Studentschnig, A. F. H., Telsner, T., Schober, S., & Mittelbach, M. (2016). Hydrotreating of non-food feedstocks over Raney nickel for the production of synthetic diesel fuel. *Biofuels*, 7(3), 279–287. <https://doi.org/10.1080/17597269.2015.1132371>
- Tao, L., Milbrandt, A., Zhang, Y., & Wang, W. C. (2017). Techno-economic and resource analysis of hydroprocessed renewable jet fuel. *Biotechnology for Biofuels*, 10(1). <https://doi.org/10.1186/s13068-017-0945-3>
- Veriansyah, B., Han, J. Y., Kim, S. K., Hong, S. A., Kim, Y. J., Lim, J. S., Shu, Y. W., Oh, S. G., & Kim, J. (2012). Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts. *Fuel*, 94, 578–585. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.057>
- Vonortas, A., & Papayannakos, N. (2014). Comparative analysis of biodiesel versus green diesel. In *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* (Vol. 3, Issue 1, pp. 3–23). <https://doi.org/10.1002/wene.78>
- Wang, F., Jiang, J., Wang, K., Zhai, Q., Long, F., Liu, P., Feng, J., Xia, H., Ye, J., Li, J., & Xu, J. (2019). Hydrotreatment of lipid model for diesel-like alkane using nitrogen-doped mesoporous carbon-supported molybdenum carbide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 242, 150–160. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.077>
- Yakovlev, V. A., Khromova, S. A., Sherstyuk, O. v., Dundich, V. O., Ermakov, D. Y., Novopashina, V. M., Lebedev, M. Y., Bulavchenko, O., & Parmon, V. N. (2009). Development of new

catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel. *Catalysis Today*, 144(3–4), 362–366. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.002>

Yuan, W., Hansen, A. C., & Zhang, Q. (2005). Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. *Fuel*, 84(7–8), 943–950. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.01.007>

Yulia, D., & Zulys, A. (2020). Hydroprocessing of kemiri sunan oil (reutealis trisperma (blanco) airy shaw) over NiMoCe/ γ -Al₂O₃ catalyst to produce green diesel. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 763(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/763/1/012038>

Zhang, Z., Zhang, X., & Wang, Q. (2020). Influence of Impurities and Oxidation on Hydroconversion of Waste Cooking Oil into Bio-jet Fuel. *Chemical Engineering and Technology*, 43(2), 273–281. <https://doi.org/10.1002/ceat.201900357>

Žula, M., Grilc, M., & Likozar, B. (2022). Hydrocracking, hydrogenation and hydro-deoxygenation of fatty acids, esters and glycerides: Mechanisms, kinetics and transport phenomena. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 444). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136564>

6. HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO DE ACEITES OXIDADOS Y ACEITES DE FRITURA

Contenido

6. HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO DE ACEITES OXIDADOS Y ACEITES DE FRITURA	118
6.1.-Introducción.....	120
6.2.- Efecto del grado de oxidación del aceite sobre la eficiencia del proceso	121
6.3.- Hidrotratamiento de aceite de fritura	126
6.4.- Análisis por Destilación Simulada (SimDis)	131
6.6.-Viscosidad y densidad	133
6.7.- Conclusiones	134
6.8.- Bibliografía	135

6.1.-Introducción

Durante el proceso de fritura el aceite está sometido a la acción de tres factores que contribuyen a disminuir su calidad y a modificar su estructura: la humedad aportada por el alimento que origina su hidrólisis, el aire que penetra en el aceite a través de la superficie y da lugar a la formación de compuestos de oxidación y la elevada temperatura a la que el proceso tiene lugar cuya consecuencia es la alteración térmica o termo-oxidación (Costa Neto et al., 2020; Ruiz-Méndez et al., 2008). Como consecuencia de todo ello, se originan productos volátiles, que se eliminan parcialmente durante la fritura y nuevos compuestos no volátiles, que se acumulan en el aceite a medida que avanza el proceso de fritura y que se incorporan al alimento. Los compuestos de alteración de los triglicéridos que se forman son, fundamentalmente: monómeros, dímeros y polímeros oxidados, dímeros y polímeros no polares, monómeros cíclicos, isómeros trans de los ácidos grasos, compuestos volátiles (aldehídos, cetonas, hidrocarburos, etc), ácidos grasos libres, mono y diglicéridos (Dobarganes et al., 2006), los que podrán llegar a tener un impacto en la eficiencia del proceso de conversión. Además, dado que la concentración de estos compuestos varía según las condiciones y el tiempo que se usó el aceite durante la fritura, se trata de una materia prima de composición variable. La mayor parte de las regulaciones y recomendaciones de diferentes países utiliza la determinación del porcentaje total de compuestos polares para establecer criterios de calidad que indiquen en qué momento un aceite debe ser descartado. El valor generalmente empleado es que sea inferior a 25% (Dobarganes & Márquez-Ruiz, 1998). Este parámetro evalúa de manera global la alteración de los triglicéridos y ácidos grasos a través de la diferencia entre el contenido de compuestos apolares presentes en el aceite usado (correspondiente mayoritariamente a los triglicéridos inalterados) y el contenido de compuestos polares, correspondiente a los componentes con ciertos grupos polares (que son la mayoría de los compuestos de alteración: ácidos grasos libres, monoglicéridos y diglicéridos, polímeros y compuestos oxidados) (Dobarganes & Márquez-Ruiz, 1995a; Dobarganes & Márquez-Ruiz, 1995b; Dobarganes et al., 2000; Dobarganes & Márquez-Ruiz, 1998). A elevadas temperaturas y en ausencia de oxígeno se forman dímeros y polímeros con uniones C-C como compuestos mayoritarios, aunque también se produce la ciclación de ácidos grasos poliinsaturados de los triglicéridos y la formación de isómeros geométricos

de dichos ácidos grasos. Por lo tanto, otra alternativa para medir el grado de deterioro de un aceite es la determinación de polímeros de triglicéridos que se forman al calentar el aceite. La principal diferencia con los triglicéridos no alterados es su mayor peso molecular (Dobarganes & Márquez-Ruíz, 1998).

Una de las características más importantes del proceso en estudio es la posibilidad de convertir aceites de descarte provenientes de procesos de fritura de alimentos en biocombustibles. Estos biocombustibles se denominan de segunda generación, debido a que provienen de residuos de biomasa o materiales como el aceite proveniente de fritura (Bezergianni et al., 2010; Kalnes et al., 2007). Por lo cual, resulta interesante estudiar la eficiencia obtenida con estas materias primas, ya que se transforma un residuo en una fuente de energía en lugar de utilizar un aceite comestible.

6.2.- Efecto del grado de oxidación del aceite sobre la eficiencia del proceso

Antes de realizar ensayos con un aceite de fritura, se estudió la eficiencia del proceso en la conversión del aceite de salvado de arroz (RBO) sometidos a una etapa previa de termoxidación, con el objetivo de obtener aceites con diferentes grados de oxidación de forma reproducible y que simulen aceites de fritura, independizando de las variaciones de calidad que pueden tener los aceites de fritura. Por lo que el uso de aceites oxidados en el laboratorio permite estandarizar y obtener muestras reproducibles para los ensayos de hidrot ratamiento.

En la selección del catalizador a utilizar en el proceso, se consideró el buen desempeño demostrado por el Pd soportado sobre alúmina como catalizador para la obtención de HC mediante hidrot ratamiento, como se determinó en el punto 5.4.5. Esto sumado a la necesidad de utilizar un catalizador que esté disponible en cantidad suficiente y sea homogénea para asegurar que el mismo no sufra variaciones entre los diferentes los ensayos, se definió que el Pd sea el seleccionado en esta etapa.

Las muestras obtenidas de aceite oxidado se caracterizaron y se determinó el contenido de compuestos polares y de polímeros (ensayos que se utilizan para evaluar la calidad de los aceites de fritura) (Erickson, 2007). La formación de compuestos polares está

relacionado con el proceso de termo-oxidación que tiene lugar durante el proceso de fritura (Baltacıoğlu, 2017).

La Tabla 6.1 muestra los niveles de polares y polímeros para el RBO y las tres muestras con diferente grado de oxidación seleccionadas para destinar al proceso de hidrotratamiento.

Se observa que en el RBO refinado de partida la cantidad de polares y polímeros no es nula, esto coincide con lo reportado por Vieitez y colaboradores, está reportado que el RBO contiene productos de hidrólisis como monoglicéridos (MAG), diglicéridos (DAG) y una mínima cantidad de FFA, lo que hace que el contenido de polares en RBO sin ningún tipo de alteración no sea nulo (Vieitez et al., 2014).

En cuanto a las muestras oxidadas, como era de esperar se observa que a medida que el período de oxidación aumentó, tanto la concentración de compuestos polares como de polímeros se incrementó como consecuencia del avance del deterioro oxidativo del aceite.

Tabla 6.1- Contenido de compuestos polares y de polímeros del RBO sometido a diferentes períodos de oxidación a 180 °C

Período de oxidación (h)	Muestra	Polares (%)	Polímeros (%)
0	RBOox-0	8,53 ± 0,2	1,3 ± 0,6
6	RBOox-6	19,5 ± 0,3	4,3 ± 0,6
14	RBOox-14	25,8 ± 0,1	9,7 ± 0,6
23	RBOox-23	36,9 ± 0,4	13,6 ± 0,6

En la reglamentación de varios países se establecieron límites máximos para los dos parámetros, estableciendo que el nivel de polares es de 25% y para los polímeros se definió en 16% como el momento en el cual se debe reemplazar el aceite que se utiliza en el proceso de fritura (Ben Hammouda et al., 2019; Erickson, 2007). Estos niveles se utilizan para evaluar la calidad del aceite de fritura y permiten definir cuando el aceite de fritura debe ser descartado.

A lo largo del proceso de oxidación del aceite, se realizó un seguimiento del contenido de polímeros como se observa en la Figura 6.1. Cuanto mayor es el tiempo que el aceite está sometido a una temperatura de 180 °C, mayor es el contenido de polímeros, observándose un comportamiento lineal en el intervalo de tiempo ensayado.

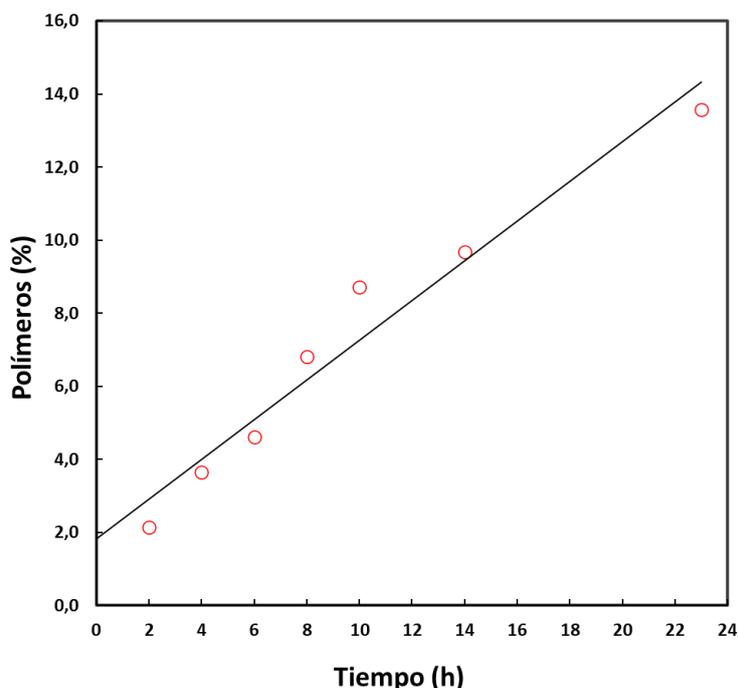


Figura 6.1. - Evolución del contenido de polímeros durante el proceso de oxidación del RBO a 180 °C

En la Figura 6.2 se muestra la evolución de los tres principales tipos de compuestos constituyentes del medio de reacción para el proceso de hidrotratamiento del RBO oxidado a 350 °C y 100 bar de H₂, catalizado por Pd al 1%.

En todas las muestras obtenidas se observa un rápido descenso inicial en la concentración de los glicéridos totales, este descenso se acompaña de la aparición de una cantidad importante de FFA (entre un 50 % y un 60 %), esto como ya se mencionó anteriormente se debe a la reacción de hidrogenólisis, mediante la cual se van generando glicéridos y se van liberando los FFA, lo que es coherente con el rápido consumo inicial de glicéridos y la elevada concentración de FFA. A medida que avanza el tiempo de reacción se da la progresiva disminución de los FFA y el aumento de los HC, que continúan aumentando hasta constituir casi la totalidad del producto al final del

período de reacción, independientemente del grado de oxidación del material de partida.

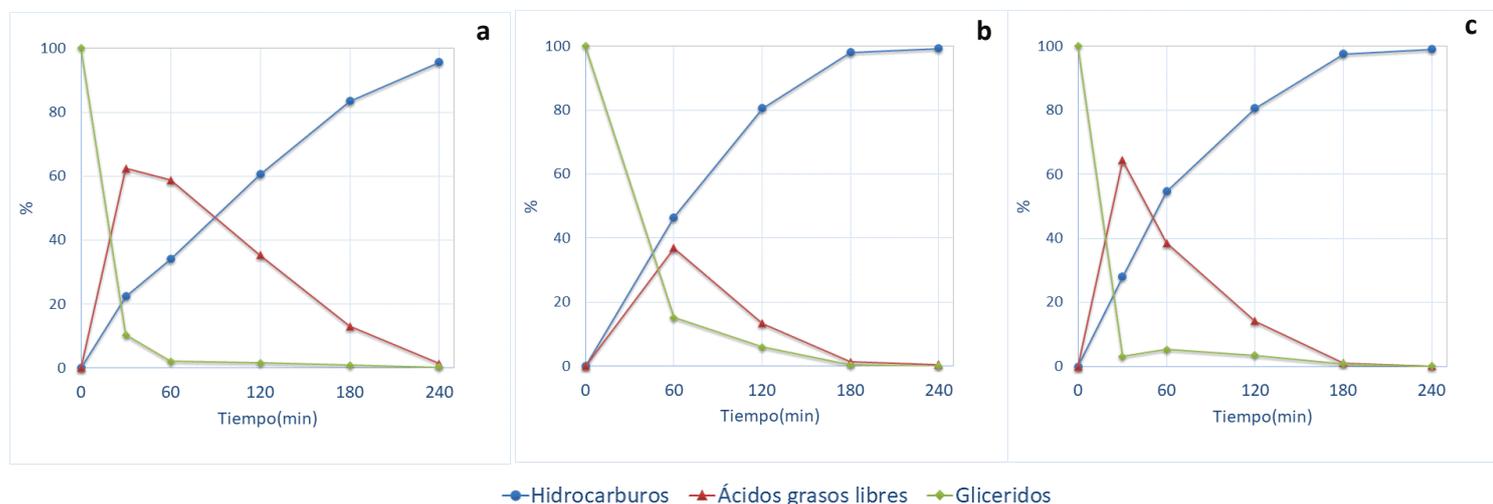


Figura 6.21.- Variación de la concentración de glicéridos totales, ácidos grasos libres e hidrocarburos durante el hidrot ratamiento de los productos obtenidos a 350 °C y 100 bar de H₂ catalizado por Pd **a-** Pox-6 **b-** Pox-14 **c-** Pox-23

La Figura 6.3 muestra el perfil de la fracción de HC en los productos finales obtenidos. En todos los casos el producto presentó una alta concentración del hidrocarburo C17, seguido del C15. Teniendo en cuenta que el RBO tiene como componentes mayoritarios ácidos grasos de 16 y 18 carbonos (Ver perfil de ácidos grasos en Anexo A2), esto sugiere que la HDO se vio desfavorecida frente a la suma de HDCn y HDCx.

También, el bajo contenido de HC de cadena corta indica que con este catalizador y condiciones de reacción aplicadas, los fenómenos de cracking no fueron los predominantes.

Pese a esto, se observa que a medida que aumentó el grado de oxidación del aceite aumentó el contenido de HC de cadena corta (menores a C15), lo que indica que el cracking, pese a ocurrir en poca extensión, fue más importante en los aceites con mayor grado de alteración. En todos los casos se verificó también la presencia de pequeños porcentajes de C19, que se corresponden con la ocurrencia de procesos de elongación, cuya probabilidad ya ha sido reportada para este tipo de procesos, como se mencionó anteriormente (Hermida et al., 2015; Studentschnig et al., 2013).

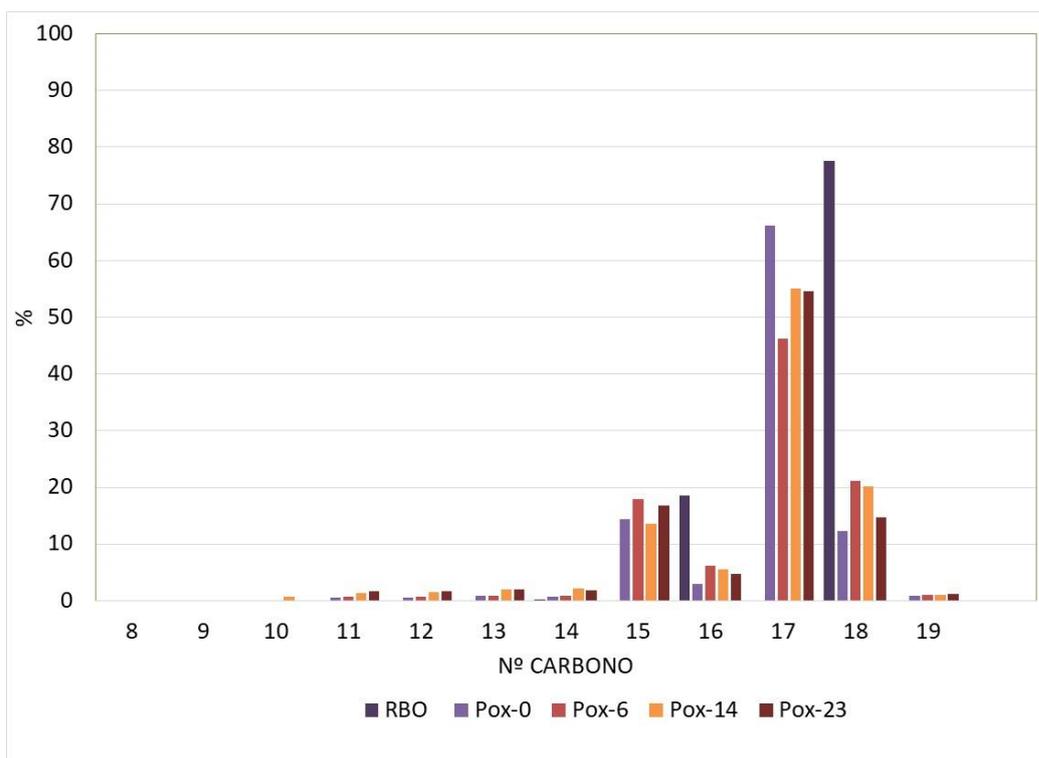


Figura 6.3.- Distribución de largos de cadena de los ácidos grasos del RBO y de la fracción de hidrocarburos de los productos obtenidos luego de 4 h de hidrot ratamiento de muestras de este aceite con diferente grado de oxidación a 350°C y 100 bar de H₂, catalizado por Pd al 1%.

La Figura 6.4 muestra la evolución del porcentaje de cracking calculado según la Ec.5.3 durante el período de reacción.

Se observa que en todos los casos una vez que se iniciaron los procesos de cracking el fenómeno continuó acentuándose, lo que se manifestó en el incremento gradual de la fracción de HC de largos de cadena inferior a 15.

Asimismo, en las muestras recogidas durante el procesamiento del aceite con mayor grado de deterioro (Pox-23) fue en las primeras que comenzó a detectarse la ocurrencia de cracking (120 min) seguidas por aquellas recogidas durante el procesamiento del aceite con un grado de deterioro inferior (Pox-14, a los 180 min). El inicio de manera más temprana a medida que se incrementó el grado de deterioro del aceite destinado al proceso sugiere que el grado de deterioro favorece la ocurrencia de este fenómeno.

Dado que una vez que se inicia el cracking éste continúa progresando, a mayor grado de oxidación del material de partida mayor es el porcentaje de cracking alcanzado en el producto final, a las 4hs de procesamiento.

Los resultados indican que el incremento en el grado de deterioro, que genera un material de partida enriquecido en polares y polímeros, conduce a la generación de grupos funcionales reactivos a lo largo de la cadena hidrocarbonada de los ácidos grasos que se convierten en puntos vulnerables que facilitan su fraccionamiento y la generación de unidades más cortas, promoviendo de esta manera los fenómenos de cracking.

Si bien este fenómeno no tiene impacto en el porcentaje de HC obtenidos al final del proceso, sí es determinante sobre la distribución de largos de cadena del producto (Figura 6.3).

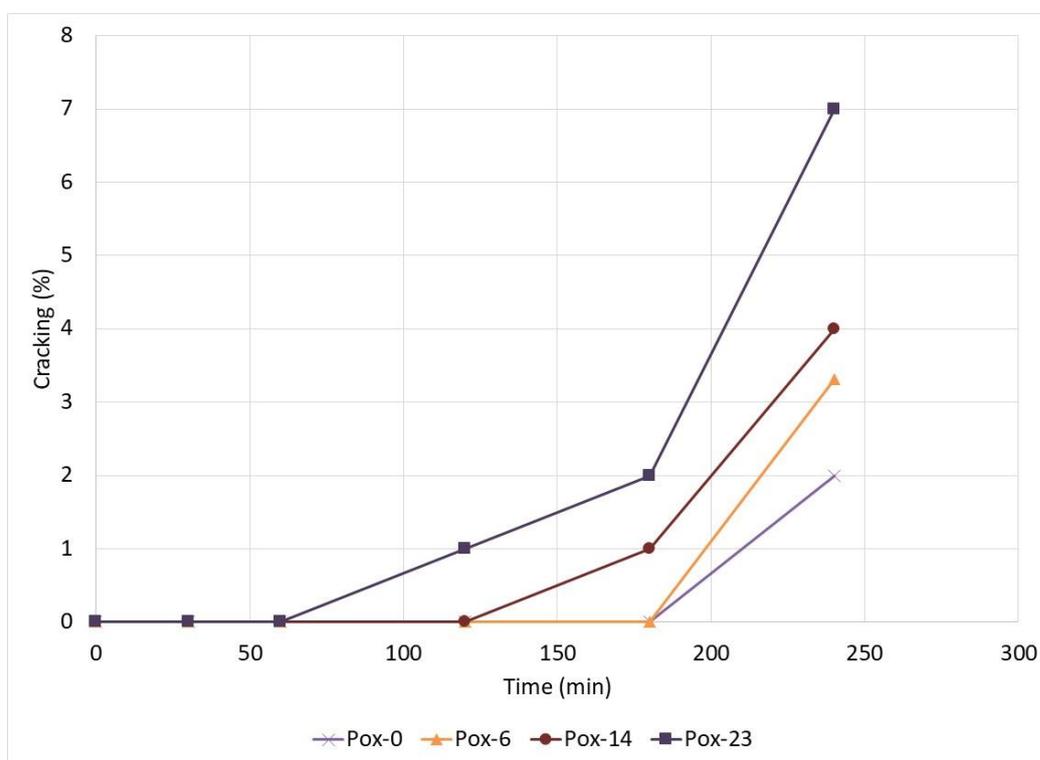


Figura 6.4.- Evolución del porcentaje de cracking durante el hidrotratamiento de aceites con diferente grado de oxidación a 350 °C y 100 bar de H₂ catalizado por Pd

6.3.- Hidrotratamiento de aceite de fritura

Mediante los resultados obtenidos en el procesamiento de RBO oxidado en el laboratorio, se pudo verificar el efecto del grado de oxidación sobre la obtención de HC mediante hidrotratamiento y sobre las características del producto. Si bien la oxidación controlada a escala de laboratorio permitió obtener aceites con diferentes niveles de deterioro, las características del proceso de oxidación utilizado y las de un proceso de

fritura real son diferentes, por lo que resulta interesante evaluar el rendimiento cuando se utiliza un aceite de descarte proveniente de un proceso de fritado real.

Para ello se contactó una industria local (Swety SA) que prepara alimentos fritos y que utiliza aceite de salvado en el proceso, la cual donó una muestra de aceite usado en la fritura (RBO_f). Esta empresa utiliza un sistema de fritado continuo en el cual constantemente se agrega aceite nuevo para mantener un nivel de aceite constante en el fritador. El aceite fue filtrado y caracterizado mediante la determinación del contenido de compuestos polares y polímeros, que arrojó como resultados 10,12 y 1,21 % respectivamente. Si estos valores se comparan con los obtenidos en el análisis del RBO refinado (8,53 y 1,30 %, respectivamente, Tabla 6.1), resulta claro que este aceite de fritura no muestra un deterioro apreciable en su calidad. Esto puede explicarse por la alta tasa de reposición continua del aceite del fritador, que permite que la calidad del mismo se mantenga.

Esta muestra de aceite de fritura fue tratada en idénticas condiciones (350 °C y 100 bar de H_2) y con el mismo catalizado (Pd/Al_2O_3) que los aceites oxidados en el laboratorio. Adicionalmente se ensayaron dos catalizadores más ($NiMo-S/Al_2O_3$ y PtO_2) que habían demostraron alta eficiencia en los ensayos previos con HOSFO.

La Figura 6.5 muestra la evolución de los tres principales tipos de compuestos constituyentes del medio de reacción para el hidrot ratamiento de RBO_f a 350°C, 100 bar de H_2 utilizando los distintos catalizadores.

La Figura 6.5a muestra que en el caso del uso del catalizador Pd/Al_2O_3 se produjo un rápido descenso inicial en la concentración de los glicéridos totales, el descenso se acompaña de la aparición de un 40% de FFA a los 60 minutos de reacción.

Tanto para el caso de este catalizador como el $NiMo-S(c)$ (Figura 6.5b), a medida que avanzó el tiempo de reacción se dio la progresiva disminución de los FFA, los que fueron consumidos totalmente a los 180 minutos de reacción. Se observa también en ambos casos un gradual aumento de los HC que alcanzan una concentración del 95 % en el producto obtenido con $NiMo-S(c)$ y del 97 % en el caso del obtenido con Pd.

La composición del sistema en el que se utilizó el catalizador PtO_2 siguió una tendencia similar con relación al rápido descenso de los glicéridos, pero la conversión de los FFA a HC fue más lenta, por lo que al final de la reacción los FFA disminuyeron hasta un 35 % y los HC alcanzaron solamente un 47 %.

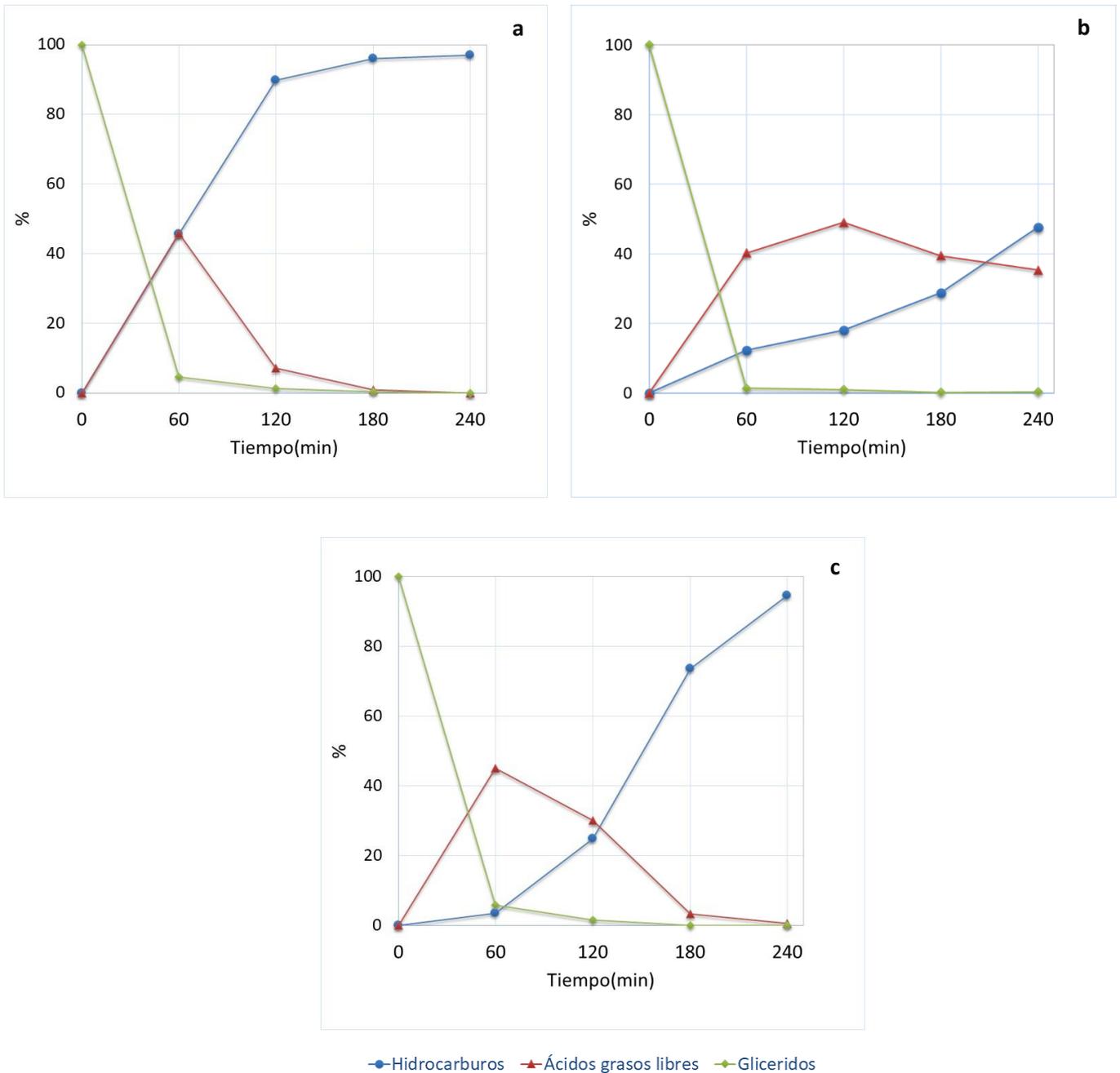


Figura 6.52.-Variación de la concentración de glicéridos totales, ácidos grasos libres e hidrocarburos durante el hidrotratamiento de RBO_f a 350°C y 100 bar de H_2 catalizado por **a**-Pd **b**- PtO_2 **c**- NiMo-s(c)

La Figura 6.6 muestra los perfiles de HC de los distintos productos obtenidos del hidrotratamiento de RBO de fritura.

Se observa que perfil de HC, los productos fueron muy diferentes según el catalizador utilizado. Los productos obtenidos con los catalizadores NiMo-S(c) y PtO₂, mostraron una amplia distribución de largos de cadena de sus HC, con los mayoritarios ubicados en el rango C15 a C18, si bien la presencia de HC de cadena más corta indica la ocurrencia de fenómenos de cracking.

En el caso del catalizador Pd la Figura 6.6 muestra un producto de composición muy diferente a la de los obtenidos con los otros dos catalizadores, presentando una alta concentración de HC C17, que sugiere que la HDO se vio desfavorecida frente a las reacciones HDCn y HDCx. Este comportamiento coincide con lo reportado para el hidrotratamiento del ácido esteárico con este mismo catalizador realizada en un reactor discontinuo a 300 °C y 17 bar de presión H₂/Ar(5 % volumen H₂), obteniéndose como producto principal el hidrocarburo C17 y confirmando que las reacciones que predominan son HDCn y HDCx (Lestari et al., 2010). La presencia de HC más cortos evidencia la presencia de fenómeno de cracking, pero con una incidencia menor.

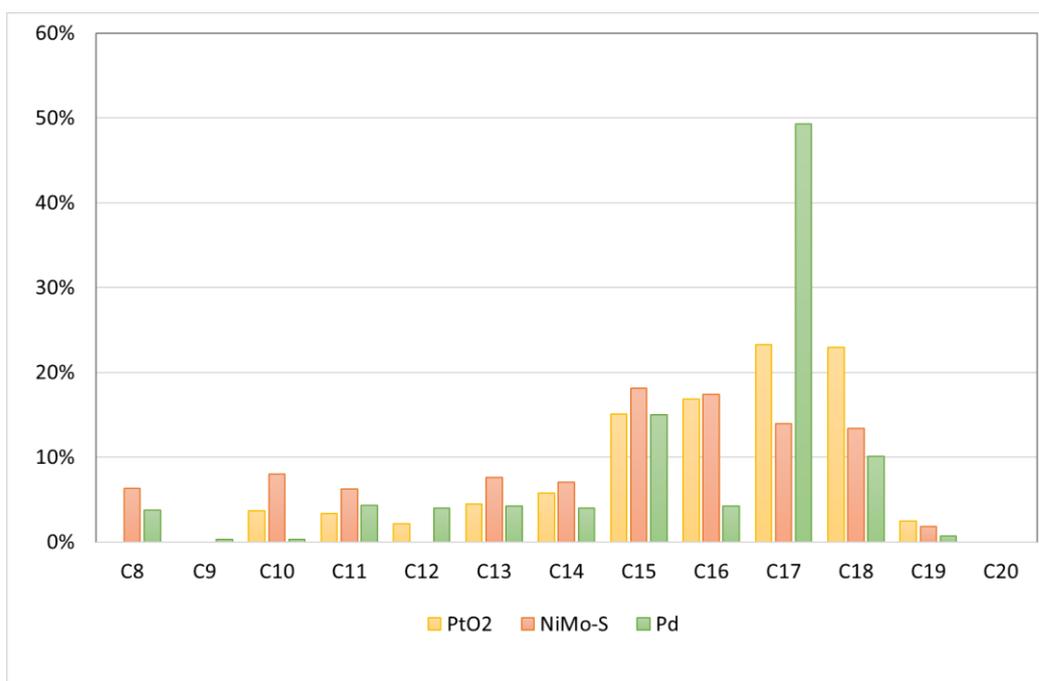


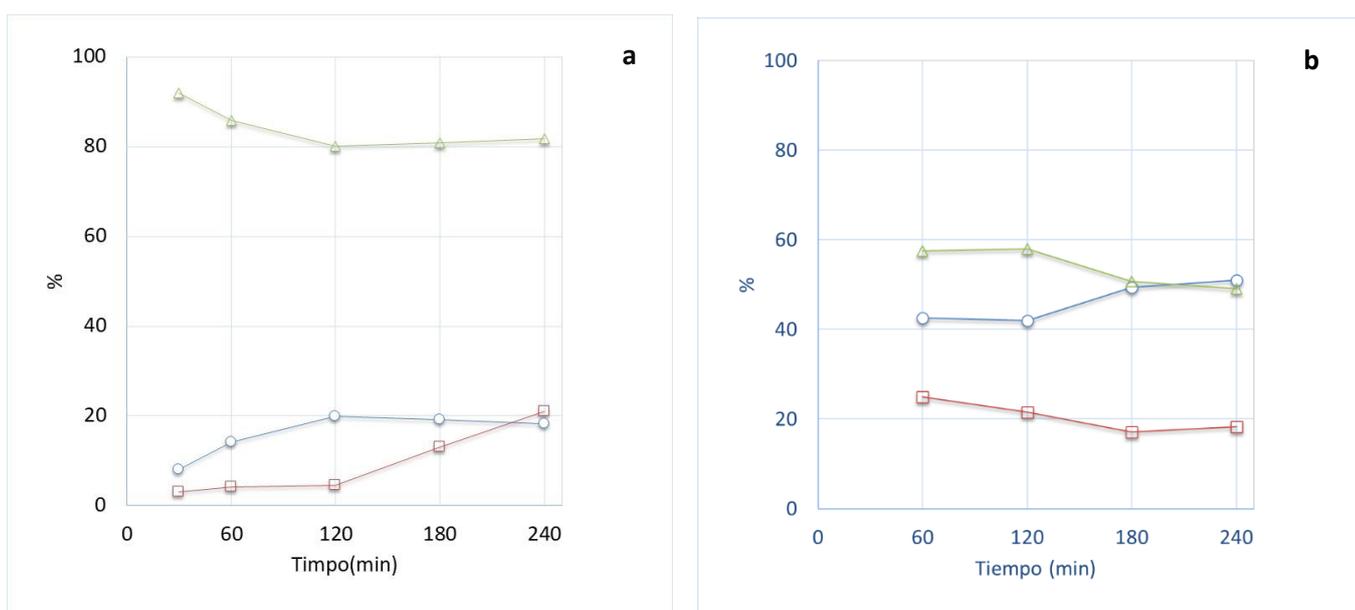
Figura 6.6. - Composición de la fracción de hidrocarburos de largo de cadena de C8 a C20 de los productos obtenidos luego de 4 h de hidrotratamiento del RBO_f y 100 bar de H₂, catalizado por catalizadores de distinta naturaleza.

La participación de los diferentes tipos de mecanismos con los distintos catalizadores se muestra en la Figura 6.7.

La Figura 6.7a es clara en cuanto a que en el caso del catalizador Pd, las reacciones que predominan son la suma de (HDCn+HDCx), las cuales alcanzaron un nivel de participación del 80 %, mientras que la de HDO fue ocurrió siempre por debajo del 20 % y el cracking se mantuvo mínimo hasta los 120 minutos de reacción y luego comenzó a aumentar hasta alcanzar a un 20 % al final del período de reacción. Estos resultados resultan coherentes también con la prevalencia de HC C15 y C17 en el producto obtenido por hidrotratamiento de aceite de provenientes de algas en un reactor continuo a 350 °C y 55 bar de H₂, catalizado por Pd/C (Robota et al., 2013).

Cuando la reacción fue catalizada con PtO₂ (Figura 6.7b) la reacción que predominó fue la HDO sobre la suma (HDCn+HDCx), comenzando con una participación del 43 % y 57 %, respectivamente. Sin embargo, a medida que avanza el tiempo de reacción la suma de (HDCn+HDCx) alcanza una participación de 49 % y baja la participación de HDO alcanza el 51 %. El cracking se mantiene cercano al 20 % durante todo el tiempo de reacción.

Se observa que en el caso del proceso catalizado por NiMo-S(c) (Figura 6.7c) el mecanismo de HDO prevaleció frente a la suma de HDCx y HDCn. Esta característica fue observada también en el caso del hidrotratamiento de aceite usado de fritura catalizado por NiMo sulfurado en un reactor discontinuo a 350 °C y 70 bar de H₂ (Toba et al., 2011).



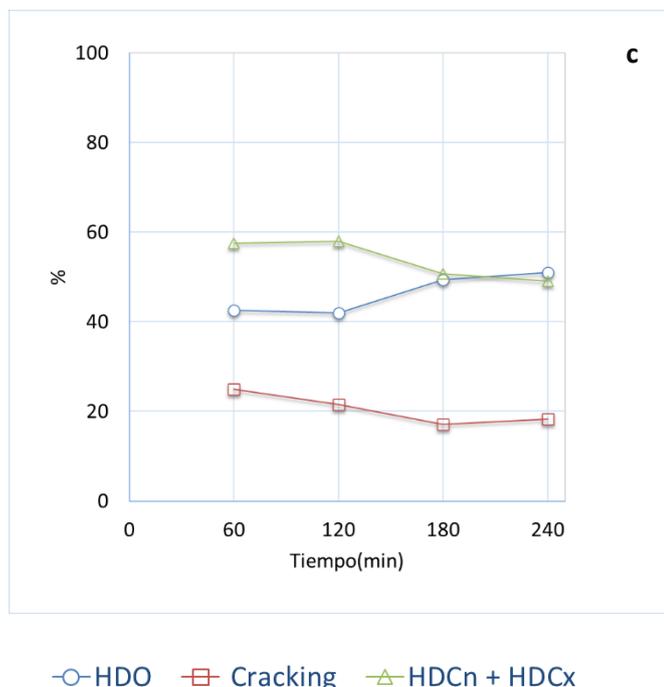


Figura 6.7.- Participación de los mecanismos de HDO, HDCn + HDCx y cracking en el hidrotratamiento de RBO_f a 350 °C y 100 bar de H₂ catalizado por: **a-** Pd -1,0% **b-** PtO₂- 0,48% **c-** NiMo-S(c)-1,4%

6.4.- Análisis por Destilación Simulada (SimDis)

Se evaluó también mediante esta herramienta a los productos obtenidos por hidrotratamiento de los aceites de salvado de arroz con distintos grados de oxidación en el reactor discontinuo operado a 350 °C, 100 bar de H₂ y utilizando Pd.

La Tabla 6.2 muestra la composición en HC, FFA y la incidencia del cracking de cada uno de los productos con los distintos grados de oxidación. Las composiciones en HC de los mismos se mostraron en la Figura 6.3, donde se aprecia que los mismos están compuestos mayoritariamente por HC de 17 carbonos y, en segundo lugar, de 18 y 15 carbonos.

Tabla 6.2.- Contenido de HC y FFA, porcentaje de fracciones de BJF y GD y porcentaje de cracking de los productos analizados por destilación simulada.

	HC (%)	FFA (%)	BJF (%)	GD (%)	Cracking (%)
Pox-6	95,6	1,4	22	97	3
Pox-14	99,4	0,4	17	96	4
Pox-23	99,1	0,1	24	93	7

En la Figura 6.8 se compara la curva de destilación simulada del gasoil con las curvas de los tres productos obtenidos por hidrotratamiento de aceite de salvado de arroz con distintos grados de oxidación con Pd.

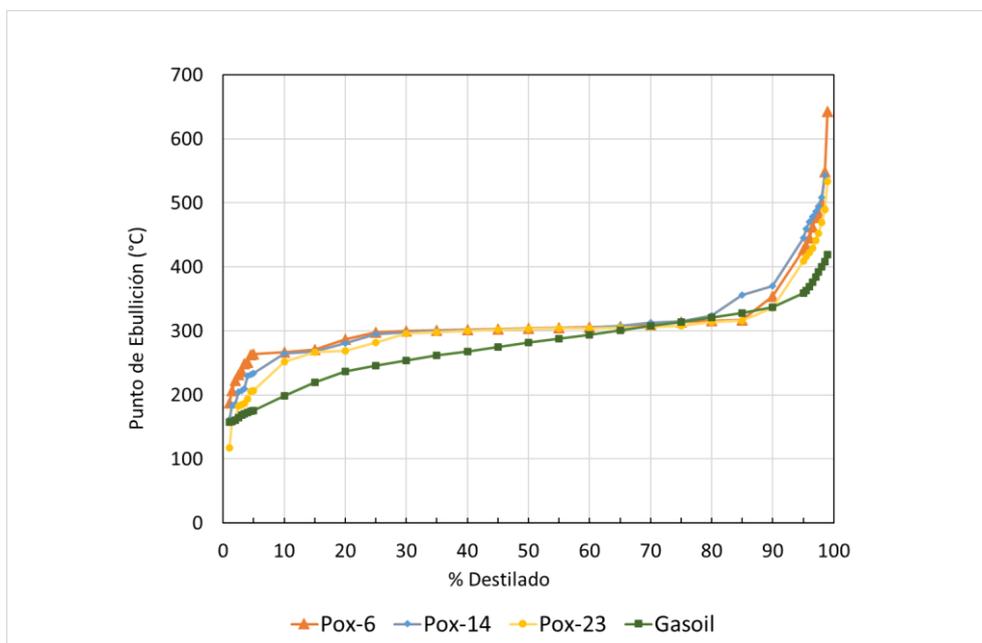


Figura 6.8.- Curvas de destilación simulada del gasoil convencional y de los productos obtenidos con Pd con los distintos aceites oxidados.

La definición de los rangos de temperaturas de ebullición definidos en el Capítulo 5 para las fracciones de BJF y GD (126-287 °C y 271-340 °C, respectivamente) permite comparar más fácilmente los resultados obtenidos de la destilación con los datos de composición de cada muestra (Tabla 6.3).

Tabla 6.3: Porcentaje destilado correspondiente a los rangos de temperatura definidos para BJF(C8-16) y GD(C15-19) para los productos obtenidos en el hidrotratamiento del RBO con diferente grado de oxidación catalizado con Pd

	% Destilado	
	BJF(126-287 °C)	GD(271-340 °C)
Pox-6	20	80
Pox-14	15	75
Pox-23	25	75

Se observa que los productos Pox-6, Pox-14 y Pox-23 destilaron en un 80, 75 y 75 % en el rango correspondiente al GD, mientras que lo hicieron en un 20, 15 y 25 % en el rango correspondiente al BJF, respectivamente.

Los porcentajes de destilado correspondientes a la fracción de BJF coinciden muy bien con el contenido de HC correspondiente a dicha fracción (Tabla 6.2). En cambio, los porcentajes de destilado correspondientes a la fracción GD, si bien son los más importantes, son menores que el contenido de HC correspondiente a dicha fracción.

Los puntos de ebullición inicial (IBP) de los productos Pox-6, Pox-14 y Pox-23 fueron 172, 141 y 113 °C, respectivamente, lo que está de acuerdo con que a mayor porcentaje de cracking (Tabla 6.2), menor IBP.

En todos los casos los puntos de ebullición final (FBP) fueron muy elevados, 683 °C para Pox-6 y Pox-14, y 625 °C para Pox-23, lo que puede atribuirse a la presencia de FFA.

Cuando los productos Pox-6, Pox-14 y Pox-23 alcanzaron un porcentaje de destilado del 95 % sus puntos de ebullición fueron 427, 445 y 409 °C respectivamente, por lo que ninguno cumplió con el requerimiento de la norma EN 15940 relativo a alcanzar dicho porcentaje de destilado a 360 °C como máximo.

6.6.-Viscosidad y densidad

En la Tabla 6.4 se muestran los valores de viscosidad y densidad de los productos obtenidos por hidrotratamiento de dos de los productos derivados del RBO con distintos grados de oxidación y del RBO de fritura obtenido, todos obtenidos mediante catálisis con Pd.

Se observa que para los tres productos ambos parámetros cumplen con lo requerido por la norma EN 15940.

Tabla 6.4.- Viscosidad y densidad de productos derivados del RBO oxidado y del RBO de fritura hidrotratados a 350 °C, 100 bar de H₂ utilizando Pd/Al₂O₃ como catalizador

Producto	Viscosidad (mm ² /s)	Densidad (g/cm ³)
	40 °C	15 °C
Pox-6	3,7	0,80
Pox-23	3,2	0,79
RBO_f	2,5	0,78

Al igual que se mencionó en el capítulo 5, la validez de los parámetros determinados debe considerarse que en ningún caso se realizó la purificación de los productos para eliminar ácidos grasos libres o glicéridos, ni se separaron los HC según fracciones, sino que se analizaron los productos finales obtenidos luego del proceso de hidrotratamiento.

6.7.- Conclusiones

Como resultado de hidrotratar materias primas con distintas calidades a 350 °C, 100 bar de presión de H₂ y catalizado por Pd, lograron conversiones a HC del 96 % para RBO y RBO_f, y un 97 % de conversión de HC para Pox-6.

Los mecanismos de reacción HDO, (HDC_n + HDC_x) y cracking participaron en diferente extensión del proceso según el tipo de catalizador y por lo tanto influyendo en las fracciones de HC obtenidos. El aumento del grado de deterioro mostró mayor ocurrencia de cracking en los productos obtenidos.

Se demostró que el grado de oxidación del aceite utilizado no afecta la eficiencia de la conversión a HC, por lo que el hidrotratamiento catalítico resulta una técnica atractiva para convertir material de descarte en HC aplicables a biocombustibles.

6.8.- Bibliografía

- Baltacıoğlu, C. (2017). Effect of Different Frying Methods on the Total trans Fatty Acid Content and Oxidative Stability of Oils. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 94(7), 923–934. <https://doi.org/10.1007/s11746-017-2998-7>
- Ben Hammouda, I., Márquez-Ruiz, G., Holgado, F., Freitas, F., Da Silva, M. D. R. G., & Bouaziz, M. (2019). Comparative study of polymers and total polar compounds as indicators of refined oil degradation during frying. *European Food Research and Technology*, 245(5), 967–976. <https://doi.org/10.1007/s00217-018-3202-5>
- Bezergianni, S., Dimitriadis, A., Kalogianni, A., & Pilavachi, P. A. (2010). Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part I: Effect of temperature on product yields and heteroatom removal. *Bioresource Technology*, 101(17), 6651–6656. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.081>
- Costa Neto, P. R., Rossi, L. F. S., Zagonel, G. F., & Ramos, L. P. (2020). Produção de combustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, 23(4), 531–537.
- Dobarganes, M. C., Márquez Ruiz, G., Martín-Polvillo, M., & Velasco, J. (2006). Oxidación Lipídica. In AMV Ediciones (Ed.), *Los aceites y grasas: composición y propiedades* (pp. 289–307).
- Dobarganes, M. C., & Márquez-Ruiz, G. (1998). *Regulation of used frying fats and validity of quick tests for discarding the fats* (Vol. 49). <http://grasasyaceites.revistas.csic.es>
- Dobarganes, M. C., Velasco, J., & Dieffenbacher, A. (2000). Determination of polar compounds, polymerized and oxidized triacylglycerols, and diacylglycerols in oils and fats: Results of collaborative studies and the standardized method (Technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 72(8), 1563–1575. <https://doi.org/10.1351/pac200072081563>
- Dobarganes, & Marquez-Ruiz. (1995a). *Calidad de las grasas de fritura en el sector*. 4(2), 115–120.
- Dobarganes, & Marquez-Ruiz. (1995b). *Control de calidad de las grasas de fritura. Validez de los métodos de ensayos rápidos en sustitución de la determinación de compuestos polares*. 46(3).
- Erickson, M. D. (2007). *Deep frying : chemistry, nutrition, and practical applications*. AOCS Press.
- Hermida, L., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2015). Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 42, pp. 1223–1233). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.099>

- Kalnes, T., Shonnard, D. R., & Marker, T. (2007). Green Diesel: A Second Generation Biofuel. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5(A48), 1–8. www.eere.energy
- Lestari, S., Mäki-Arvela, P., Eränen, K., Beltramini, J., Max Lu, G. Q., & Murzin, D. Y. (2010). Diesel-like hydrocarbons from catalytic deoxygenation of stearic acid over supported pd nanoparticles on SBA-15 catalysts. *Catalysis Letters*, 134(3–4), 250–257. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0248-9>
- Robota, H. J., Alger, J. C., & Shafer, L. (2013). Converting algal triglycerides to diesel and HEFA jet fuel fractions. *Energy and Fuels*, 27(2), 985–996. <https://doi.org/10.1021/ef301977b>
- Ruiz-Méndez, M. V., Marmesat, S., Liotta, A., & Dobarganes, M. C. (2008). Analysis of used frying fats for biodiesel production. *Grasas y Aceites*, 59(1). <https://doi.org/10.3989/gya.2008.v59.i1.489>
- Studentschnig, A. F. H., Schober, S., & Mittelbach, M. (2013). Conversion of crude palm oil into hydrocarbons over commercial Raney nickel. *Energy and Fuels*, 27(12), 7480–7484. <https://doi.org/10.1021/ef401665x>
- Toba, M., Abe, Y., Kuramochi, H., Osako, M., Mochizuki, T., & Yoshimura, Y. (2011). Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts. *Catalysis Today*, 164(1), 533–537. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.049>
- Vieitez, I., Callejas, N., Irigaray, B., Pinchak, Y., Merlinski, N., Jachmanián, I., & Grompone, M. A. (2014). Acid value, polar compounds and polymers as determinants of the efficient conversion of waste frying oils to biodiesel. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(4), 655–664. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2393-y>

7.HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO DE UN ACEITE VEGETAL EN SISTEMA CONTINUO

Contenido

7.HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO DE UN ACEITE VEGETAL EN SISTEMA CONTINUO	137
7.1.-Introducción.....	139
7.2.-Puesta a punto del método de hidrotratamiento en el reactor tubular continuo	140
7.3.- Efectos de los parámetros de reacción en la eficiencia del proceso de hidrotratamiento en sistema continuo	142
7.3.1.- Efecto de la temperatura	142
7.3.2.- Efecto del flujo de suministro de aceite al reactor	146
7.3.3.- Efecto de la presión de H ₂	150
7.4.- Superficie de respuesta.....	154
7.5.- Conclusiones	159
7.6.- Bibliografía	160

7.1.-Introducción

Mediante los ensayos de hidrotratamiento catalítico realizados en el reactor discontinuo descritos en el Capítulo 5 fue posible estudiar la eficiencia de diferentes catalizadores bajo esta modalidad de reacción y evaluar el efecto de los parámetros del proceso sobre el rendimiento en HC y también los porcentajes de HC correspondientes a los rangos de GD y BIF.

Si bien el estudio en un sistema discontinuo a escala de laboratorio resulta muy conveniente para el estudio del proceso y sus variables, resulta evidente que la modalidad continua es la única viable para el escalado del proceso. Además, esta modalidad puede fácilmente integrarse a los procesos de una refinería de petróleo convencional (de Sousa et al., 2016; Douvartzides et al., 2019), lo que permitiría aprovechar infraestructura existente en una refinería local como la de ANCAP. Además, el producto puede ser mezclado con el combustible fósil convencional en diferentes etapas del proceso de refinado según la estrategia que resulte más conveniente, de manera de asegurar la obtención de un producto final que cumpla los estándares de calidad (G. Liu et al., 2013; Unlu D & Hilmioglu N, 2018).

Por estos motivos resulta necesario evaluar el proceso en la modalidad tubular continua. Para ello se montó el reactor tubular descrito en el Capítulo 3 y se comenzó a operar el mismo utilizando el catalizador NiMo/Al₂O₃ comercial, ya que este es un catalizador comúnmente utilizado por las refinerías de petróleo.

Existen antecedentes en los que se ha reportado el uso de este catalizador para el hidrotratamiento de aceite de girasol en un reactor tubular, obteniéndose conversiones de entre 82 y 90 % cuando se trabajó a 80 bar de presión de H₂, flujo de aceite correspondiente a LHSV 1 h⁻¹ y temperaturas de entre 300 y 380 °C (Tóth et al., 2011). También, se realizaron ensayos de hidrotratamiento con aceite de jatropa en un reactor tubular catalizado por NiMo/Al₂O₃ y con un flujo de aceite 0,8 mL/min a 380 °C, presión 30 bar de H₂, flujo de H₂ a 400 mL/min; obteniendo una conversión a HC de 90 % (Chen et al., 2015).

Para comenzar con los ensayos se eligieron las condiciones de 350 °C y 100 bar de presión de H₂ y el aceite de girasol de alto oleico como sustrato (HOSFO), de manera de

poder comparar los resultados obtenidos con los obtenidos previamente en modalidad discontinua y con los antecedentes de la literatura. Obviamente el cambio de la modalidad de reacción implicó cambios de varias otras variables determinantes como la velocidad de flujo de aceite y de H₂.

7.2.-Puesta a punto del método de hidrotratamiento en el reactor tubular continuo

Los primeros ensayos realizados en el reactor tubular continuo fue la reducción de dos catalizadores NiMo(c) y NiMoCe(c), como ya se mencionó la selección de estos catalizadores fue basada en que los catalizadores derivados del par NiMo son comúnmente utilizados en la industria petrolera, por ejemplo para la remoción de S y N del petróleo (Zhang et al., 2021). Las condiciones operativas utilizadas fueron seleccionadas tomando en cuenta condiciones reportadas en bibliografía para este tipo de proceso: flujo de H₂ de 50 mL/min a 35 bar y temperatura de 400 °C, prolongándose la reducción durante 3 horas (Al-Fatesh et al., 2014; Lucrédio et al., 2007; Znak et al., 2005).

Mediante estos ensayos, además de conseguir reducir eficientemente los catalizadores, se verificó que el sistema de reacción alcanza la temperatura de trabajo luego de 40 minutos de iniciado el calentamiento y que una vez estabilizado es capaz de realizar un muy eficiente control de los parámetros operativos (flujo de H₂, T y P) durante todo el período de reacción.

Para la selección de las condiciones de reacción para iniciar los ensayos de hidrotratamiento se tomó como referencia las condiciones ensayadas con distintas materias primas y catalizadores de distinta naturaleza en el reactor discontinuo. Como ya se vio en el Capítulo 5 mediante la operación del reactor a 350 °C y 100 bar de H₂ permitió alcanzar conversiones a HC mayores al 80 %. Por este motivo estas condiciones de temperatura y presión se pensaron tomar como referencia para comenzar los ensayos en modalidad continua y poner a punto la operativa del reactor.

Los primeros ensayos de hidrotratamiento se realizaron a 350 °C, flujo de HOSFO de 0,1 mL/min, flujo de H₂ de 50 mL/min y 50 bar de presión, ya que inicialmente fue la máxima

presión que el equipo pudo mantener estable durante toda la duración de las corridas. La cantidad de catalizador se fijó en 6,4 g (correspondiente a 11,4 mL) en función de la capacidad del tubo y de manera que el lecho catalítico quedara íntegramente comprendido dentro de la zona termostaticada del reactor, pero próximo a la parte inferior de la misma, de manera de permitir el máximo recorrido de los sustratos en la zona termostaticada a los efectos de asegurar que alcancen al lecho catalítico a la temperatura de reacción.

En estas condiciones la velocidad espacial horaria de H₂ correspondió a GHSV = 69 h⁻¹ y la de aceite a LHSV = 0,53 h⁻¹ o WHSV = 0,86 h⁻¹ expresada en masa.

Cuando en estas condiciones se ensayaron los catalizadores NiMo(c)(r) y NiMoCe(c)(r), previamente reducidos en el mismo reactor, el análisis de las muestras recogidas a la salida del reactor permitió verificar que luego de 2 horas el sistema ya se encontraba en estado estacionario. Los porcentajes de HC obtenidos con estos catalizadores fue de 87 y 59 %, respectivamente.

Si estos resultados se contrastan con los obtenidos en modalidad discontinua, a 350 °C, 100 bar de presión de H₂ y 1 % de catalizador NiMo(c)(r) o NiMoCe(r) los porcentajes de HC obtenidos fueron 46,4 y 40,2 % respectivamente, muy inferiores a los obtenidos con la modalidad continua. Esta diferencia era esperable ya que obviamente, la modalidad de reacción y las condiciones de operación influyen directamente sobre la conversión a HC. En particular, puede observarse que en la modalidad discontinua el sistema se encontraba operando mucho más exigido en cuanto a “carga” de materia prima, ya que cuando se utilizaron estos catalizadores se lo cargó con 100 g aceite y 1 g catalizador y se lo operó durante 4 h, lo que llevado a WHSV resulta en 25 h⁻¹, muy superior al valor de 0.86 h⁻¹ estimado para el reactor continuo. Asimismo, debe considerarse que si la realización de purgas de gas desde el cabezal del reactor discontinuo fueron determinantes para maximizar la conversión a HC, el reactor continuo opera en mejores condiciones en relación a este aspecto ya que la corriente de hidrógeno “barre” del lecho catalítico cualquiera de los productos gaseosos generados durante el proceso.

Por ejemplo, se ha reportado para el tratamiento de aceite de jatrofa a 370 °C, 35 bar de H₂ y una velocidad de suministro de aceite correspondiente a LHSV de 0,9 h⁻¹ en un

reactor continuo utilizando los mismos dos catalizadores, el dopado con Ce del catalizador NiMo/Al₂O₃ permite incrementar de 68 a 89 % el rendimiento en HC (J. Liu et al., 2012). La diferencia entre los resultados reportados y los obtenidos en nuestro reactor, pueden atribuirse a diferencias en las condiciones operativas y características de los catalizadores. Sin embargo, confirman que para ambos catalizadores la reducción previa es determinante para potenciar su actividad catalítica.

7.3.- Efectos de los parámetros de reacción en la eficiencia del proceso de hidrotratamiento en sistema continuo

Luego de la puesta a punto la operativa del reactor en estos primeros ensayos, se comenzó a estudiar el efecto de las principales variables operativas (temperatura, flujo de aceite y presión de H₂) sobre la conversión a HC. En los ensayos en los cuales la presión no varía, se logró fijar en 65 bar de H₂ y se suministró a un flujo de 50 mL /min.

Dado que en los ensayos previos la masa de catalizador se fijó en función de la geometría del reactor y las características del sistema de, se decidió mantener el valor de este parámetro fijo en 6,4 g. Asimismo, dado que el valor máximo de escala del medidor de flujo de hidrógeno fue de 50 mL/min y la importancia verificada en los ensayos en discontinuo de mantener una presión parcial de H₂ elevada, se decidió mantener fijo también este parámetro.

En cuanto al tipo de catalizador utilizado en todos los casos fue el de origen comercial NiMo(c)(r), dado que por su característica física (peletizado), es el que resultó más conveniente ya que no obstaculiza el flujo de gases y productos a través del lecho catalítico.

7.3.1.- Efecto de la temperatura

La Figura 7.1 muestra el efecto de la temperatura en la conversión del HOSFO a HC cuando el reactor se operó a 283, 325 y 367 °C manteniendo constante la presión en 65 bar de H₂ y el flujo de aceite en 0,075 mL/min (LSHV 0,37 h⁻¹).

Se observa que a medida que la temperatura de reacción aumentó también aumentó la conversión a HC del aceite. Resulta evidente también que en el rango de temperaturas estudiado este parámetro tiene un efecto determinante sobre la conversión a HC, ya

que la misma se incremente de apenas un 18 % a 283 °C hasta un 96 % a 367 °C. Esta dependencia del contenido de HC en el producto con la temperatura de reacción coincide con lo observado en el estudio de los efectos de los parámetros de reacción en el reactor discontinuo utilizando Pd/Al₂O₃ como catalizador (Capítulo 5).

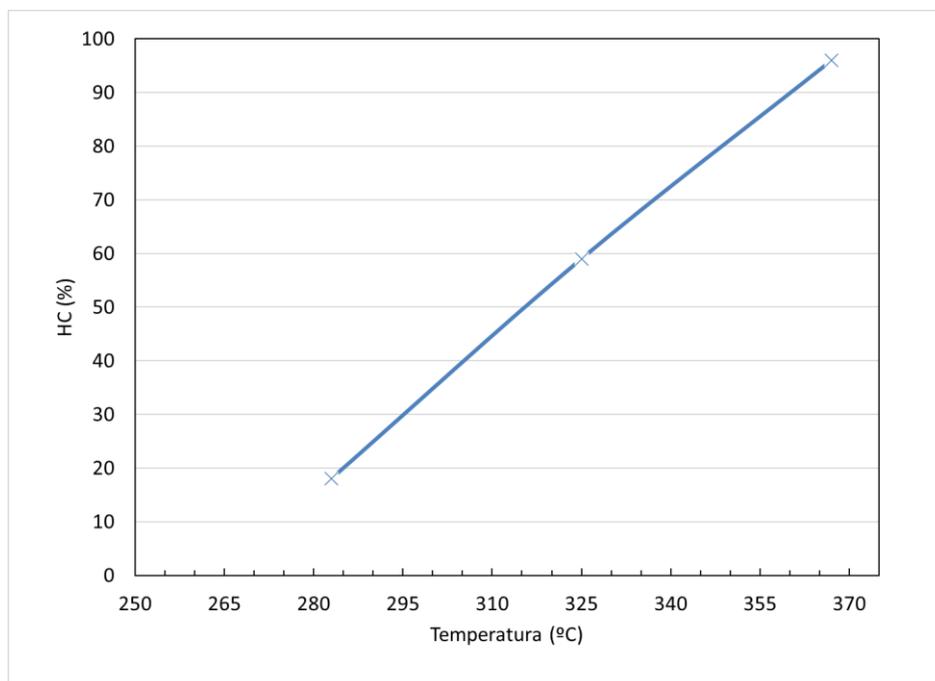


Figura 7.1.-Efecto de la temperatura sobre el porcentaje de HC en el producto obtenido del hidrotratamiento en continuo del HOSFO catalizado por NiMo (c)(r), a 65 bar de H₂ suministrado a 50 mL/min y un flujo de aceite 0,07 mL/min.

La Figura 7.2 muestra el porcentaje de HC, FFA y Gli obtenido para los productos obtenidos a distintas temperaturas. Cuando la temperatura de reacción fue de 283 °C, el producto final mostró un alto contenido de Gli y concentración de HC inferior al 20 % y muy próxima a la de FFA. A medida que la temperatura de reacción se incrementó, bajó el contenido de Gli y aumentó el de HC, hasta que a 367 °C los glicéridos desaparecieron del producto obtenido y el contenido de HC alcanzó el 96 %.

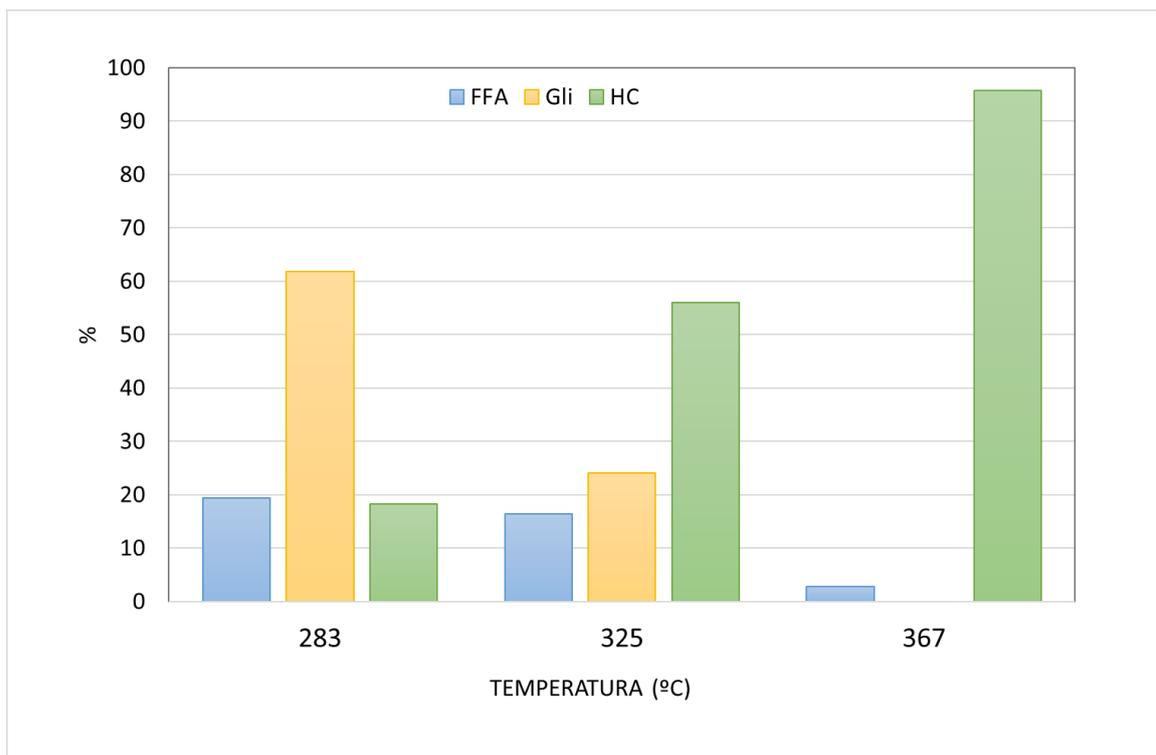


Figura 7.2.- Porcentaje de HC, FFA y Gli en los productos obtenidos en el hidrot ratamiento en continuo del HOSFO catalizado por NiMo(c)(r) a distintas temperaturas, 65 bar de H₂ suministrado a 50 mL/min y un flujo de aceite 0,07 mL/min

La Figura 7.3a muestra la distribución de largos de cadena de la fracción de HC de los productos obtenidos a las diferentes temperaturas estudiadas. La presencia mayoritaria de los HC C18 y C16 indican la prevalencia de la HDO sobre los demás mecanismos de reacción. También, se observa una baja presencia de HC de cadena corta, indicando la baja participación del cracking. Lo cual se ve reflejado en la Figura 7.3b, donde se muestra que la HDO predominó sobre HDC_n+HDC_x, y que el cracking fue mínimo, si bien evidenció un leve aumento con el incremento de la temperatura, como era de esperarse.

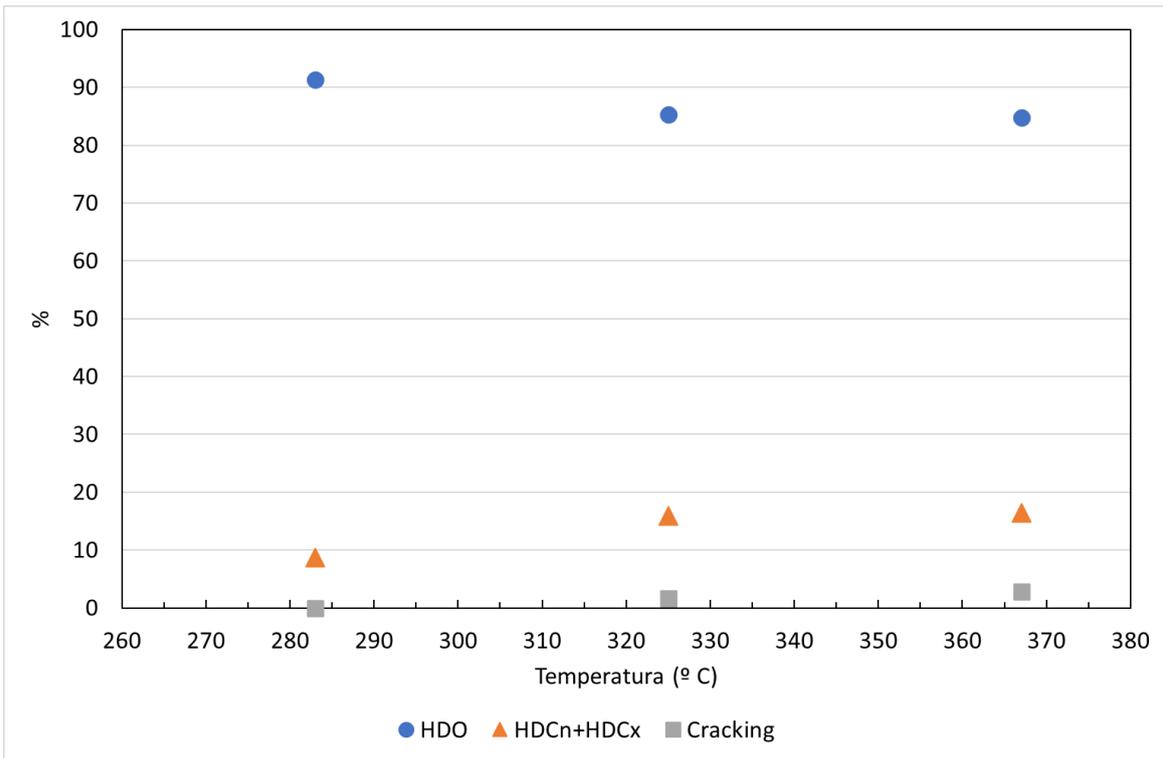
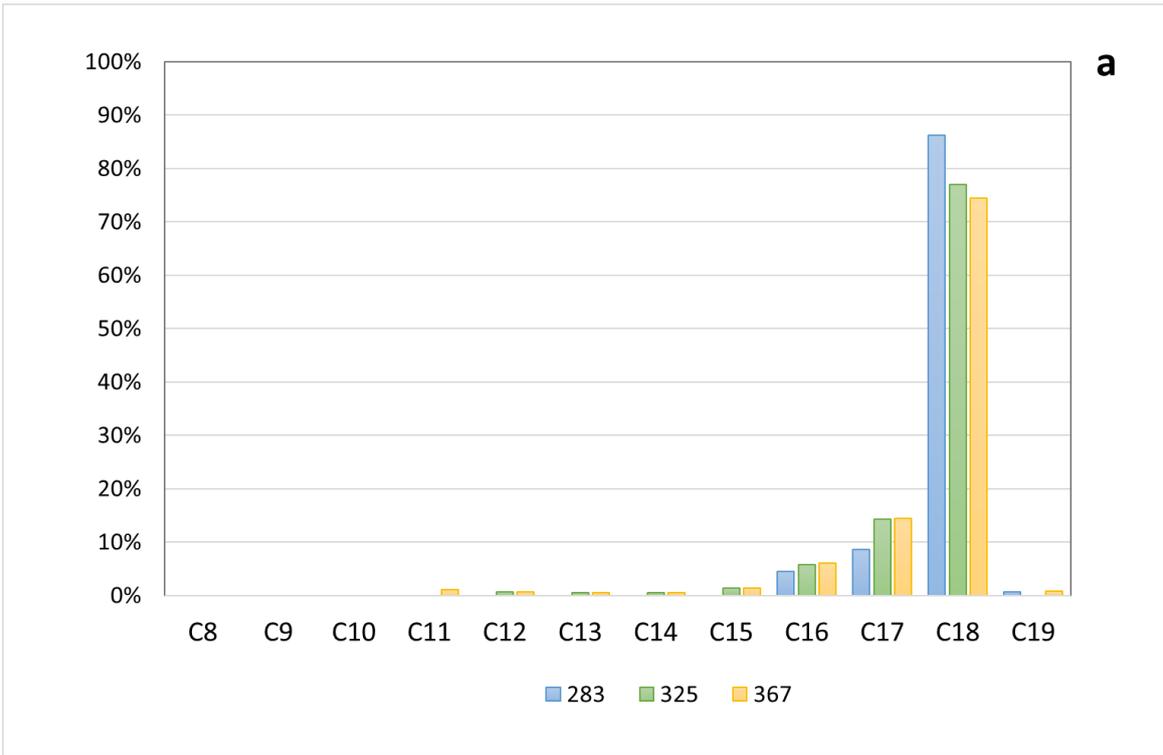


Figura 7.31.- Hidrotratamiento en continuo del HOSFO catalizado por NiMo(c)(r) a distintas temperaturas. 65 bar de H₂ suministrado a 50 mL/min, flujo de aceite 0,075 mL/min **a-** Composición de la fracción de HC **b-** Participación de los mecanismos HDO, HDCx+HDCn y cracking.

La Figura 7.4 muestra los porcentajes de HC correspondientes a los rangos de GD y BJF y el porcentaje de HC generados por cracking en los productos obtenidos a las diferentes temperaturas. Se observa que la temperatura tuvo un leve efecto sobre estas fracciones, evidenciado por un pequeño aumento de la correspondiente a los HC generados por cracking y, en consecuencia, de la fracción de BJF cuando el reactor se operó a los valores de temperaturas más altos.

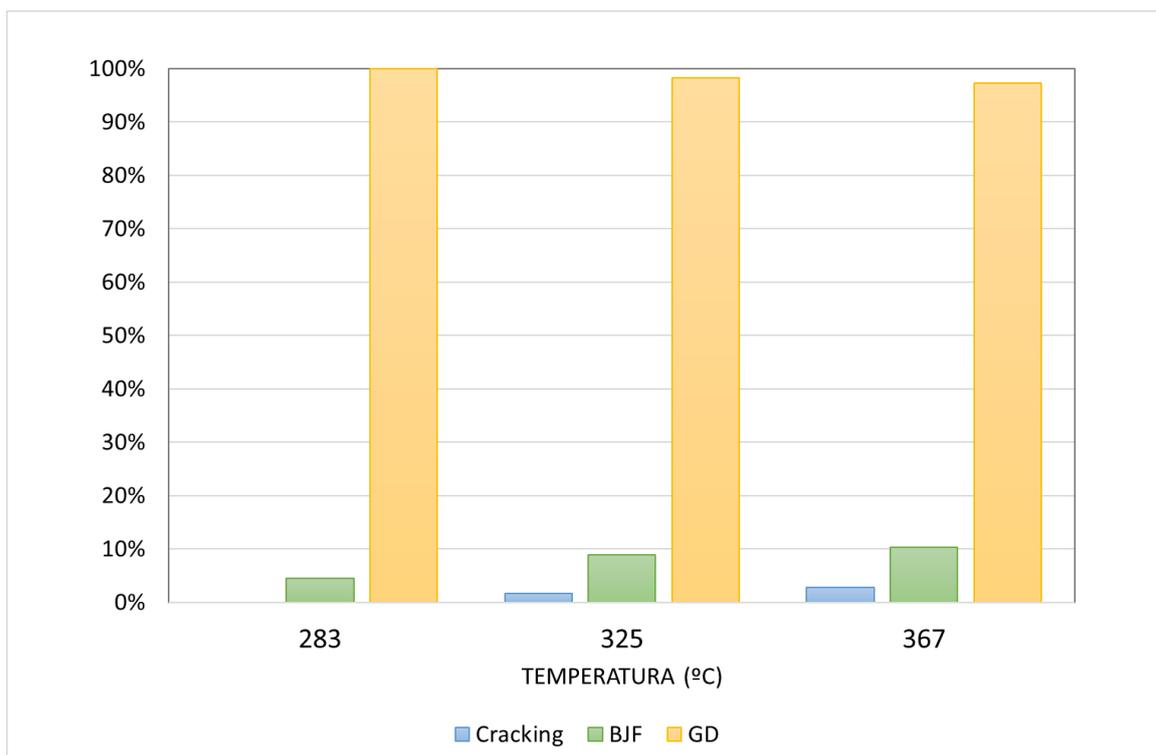


Figura 7.4.- Porcentajes de GD, BJF y cracking en los productos obtenidos por hidrotratamiento en continuo del HOSFO catalizado por NiMo(c)(r) a distintas temperaturas, 65 bar de H₂ suministrado a 50 mL/min y un flujo de aceite 0,075 mL/min

7.3.2.- Efecto del flujo de suministro de aceite al reactor

La Figura 7.5 muestra el efecto de la variación del flujo de aceite sobre la conversión a HC del HOSFO procesado a 65 bar de H₂, 325 °C utilizando NiMo(c)(r) como catalizador.

Se observa al menor flujo, 0,03 mL/min, una conversión a HC del 78 %, la cual descendió hasta casi 60 % al operar el reactor a un de 0,7 mL/min. Luego al aumentarlo 4 veces, a 0,12 mL/min, se observa que se produjo una drástica caída de la conversión a HC a 11%.

Estos resultados resultan coherentes dado el menor tiempo de residencia del aceite en la zona del lecho catalítico a media que el suministro del mismo se da a mayor velocidad.

Este efecto del flujo de aceite coincide con lo reportado para el hidrotratamiento de girasol a 80 bar de H_2 , catalizado por $NiMo/Al_2O_3$ en estado sulfurado y $340\text{ }^\circ C$, donde un aumento de LHSV de 1 h^{-1} a 2 h^{-1} provocó un descenso en el rendimiento en HC de 83 a 81 % (Tóth et al., 2016).

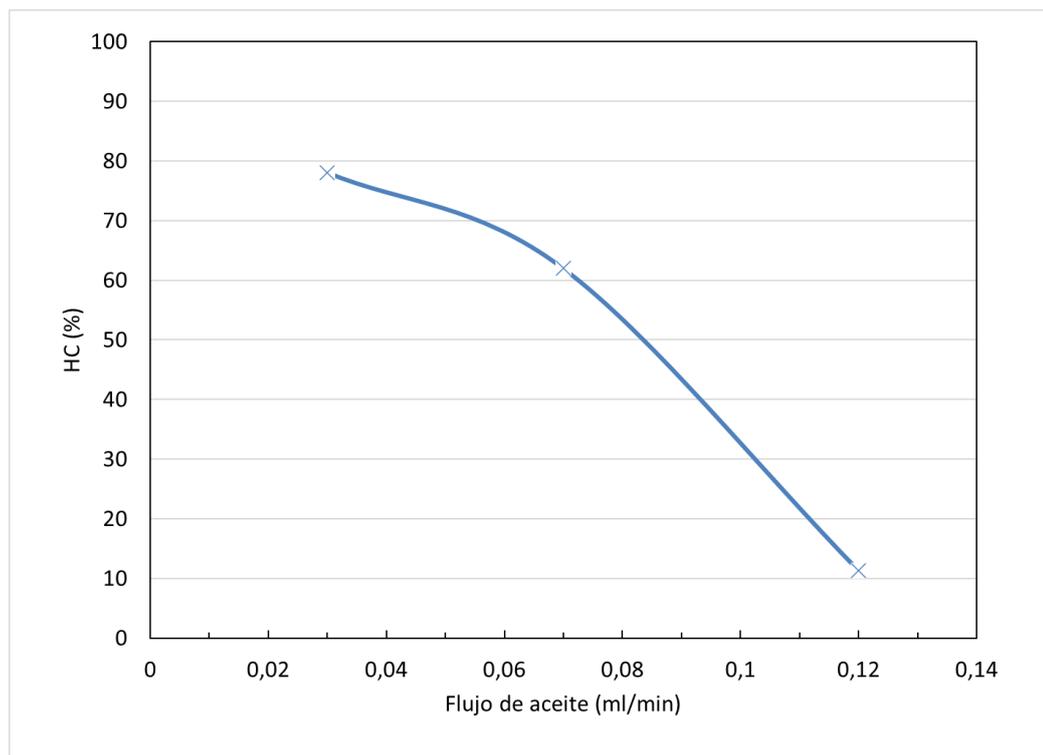


Figura 7.52.- Efecto del flujo de aceite en el porcentaje de HC en el producto obtenido del hidrotratamiento en continuo del HOSFO catalizado por $NiMo(c)(r)$, a 65 bar de H_2 suministrado a 50 mL/min y $325\text{ }^\circ C$

La Figura 7.6 muestra cómo variar el flujo de aceite, influye en los porcentajes de HC, FFA y Gli en el producto.

Cuando el flujo de aceite fue 0,12 mL/min el producto final mostró un contenido de FFA del 48 % y un 33 % de Gli, mientras que la concentración de HC fue de apenas 11 %. Se observó también que la disminución del flujo de aceite produjo un incremento gradual en el contenido de HC a expensas de a disminución de los Gli y FFA. Al flujo más bajo de aceite estudiado, 0,03 mL/min, el contenido de FFA y de Gli se redujeron hasta 7,1 y 14 %, respectivamente, mientras que el contenido de HC alcanzó el 78 %.

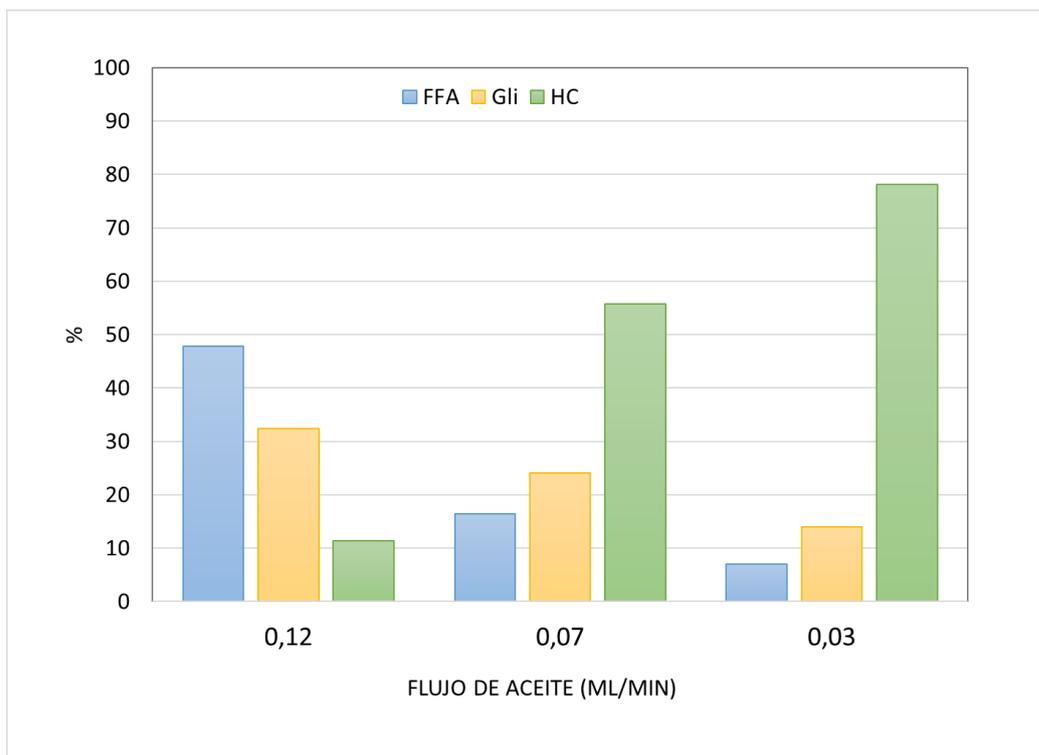


Figura 7.63.-Porcentaje de HC, FFA y Gli en los productos obtenidos del hidrot ratamiento en continuo del HOSFO catalizado por NiMo(c)(r) a distintos flujos de aceite, 65 bar de H₂ suministrado a 50 mL/min y 325 °C

La Figura 7.7a muestra el efecto del flujo de aceite sobre la distribución de largos de cadena de la fracción de HC del producto. La presencia mayoritaria de los HC C18 y C16 es indicativa de la prevalencia del proceso de HDO sobre los demás mecanismos de reacción, como lo muestra la Figura 7.7b. Esta Figura muestra también que cuando se trabajó al menor flujo de aceite (0,03 mL/min) la predominancia fue mayor (93 %). Esto podría vincularse al hecho de que la HDO es el proceso que consume más H₂, y que precisamente al menor valor de flujo de aceite es cuando la relación H₂/aceite es máxima. La ausencia de HC de cadena corta indica que la participación del cracking fue nula.

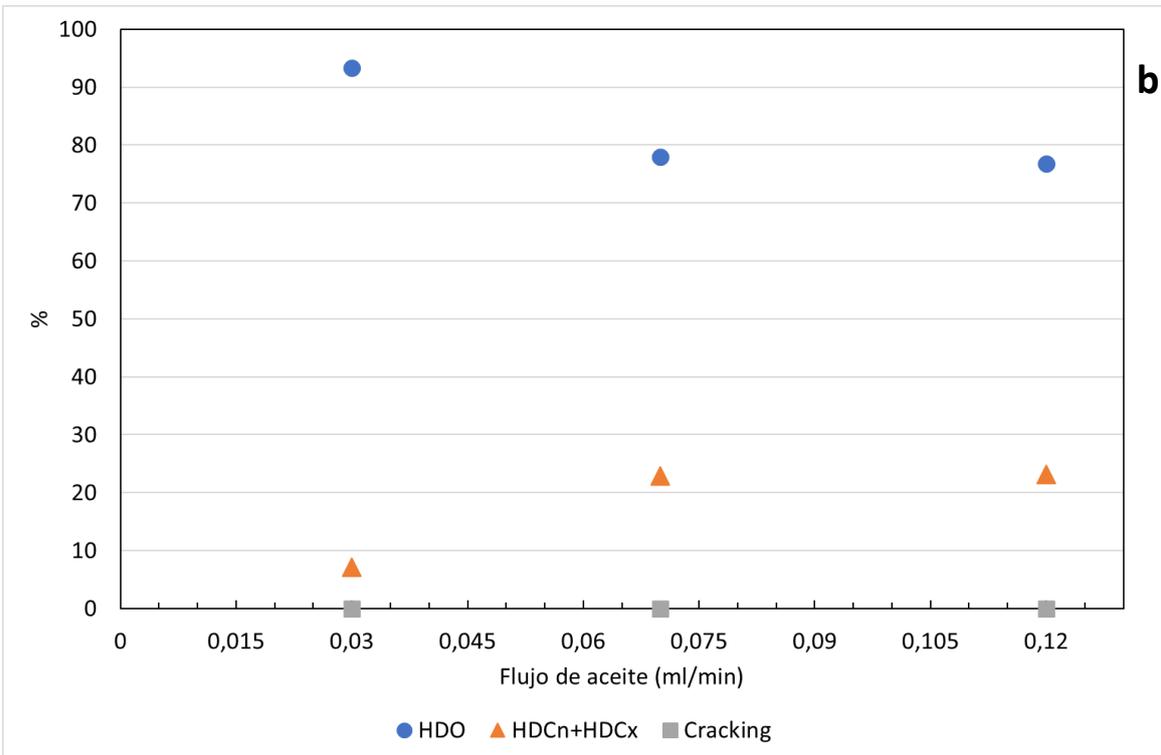
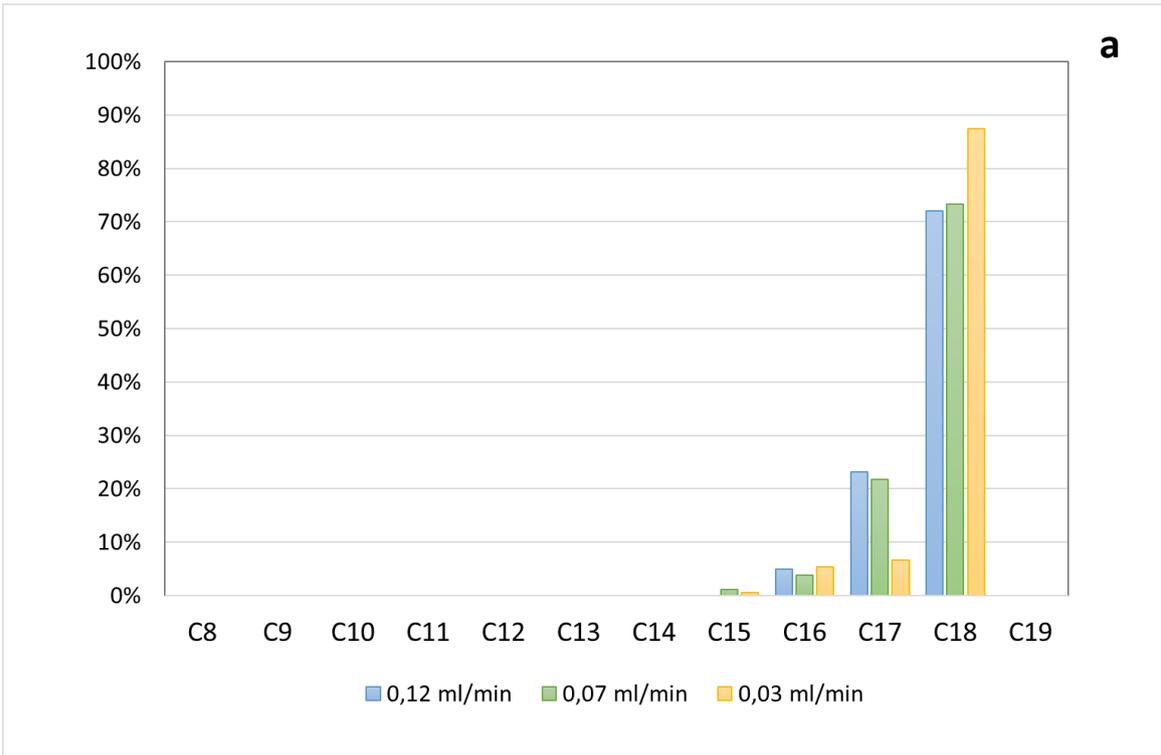


Figura 7.74.- Hidrotratamiento en continuo del HOSFO catalizado por NiMo(c)(r) a distintos flujos de aceite, 65 bar de H₂ suministrado a 50 mL/min, 325 °C **a-** Composición de la fracción de HC **b-** Participación de los mecanismos HDO, HDCx+HDCn y cracking.

La Figura 7.8 muestra el efecto del flujo de aceite sobre los porcentajes de GD y BJJ en la fracción de HC del producto. Se observa que en todos los casos la fracción que predominó fue la correspondiente a GD frente a una pequeña fracción de BJJ, lo cual es coherente con la participación del cracking que fue nula o casi nula.

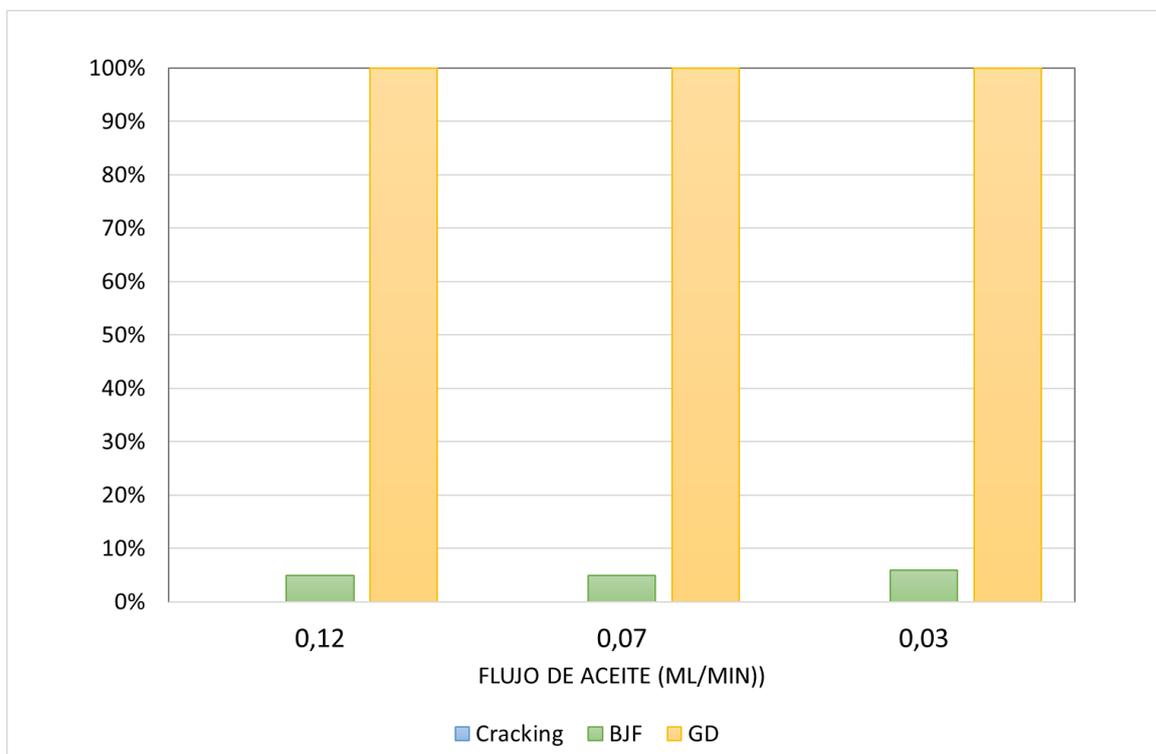


Figura 7.85.- Porcentajes de GD, BJJ y cracking en los productos obtenidos por hidrotratamiento en continuo del HOSFO catalizado por NiMo(c)(r) a distintos flujos de aceite, 65 bar de H₂ suministrado a 50 mL/min y 325 °C.

7.3.3.- Efecto de la presión de H₂

Finalmente, se estudió la influencia de la presión de H₂ en el sistema manteniendo las demás variables constantes. La Figura 7.9 muestra el efecto de la variación de la presión de H₂ sobre la conversión a HC del HOSFO procesado a 325 °C, flujo de H₂ de 50 mL/min y flujo de aceite de 0,07 mL/min, LHSV 0,37 h⁻¹ y utilizando NiMo(c)(r) como catalizador.

La Figura 7.9 muestra que el incremento en la presión de H₂ desde 40 a 90 bar produce un gradual descenso en el porcentaje de HC en el producto desde 75 a 29 %. Si bien este resultado es inesperado, dado que era esperable que la mayor concentración de hidrógeno promueva los procesos de deoxigenación, es en cierta medida coincidente con el efecto de la presión sobre la conversión a HC descrita en el Capítulo 5, salvando

las diferencias entre ambas modalidades de reacción. Cuando el reactor discontinuo se operó a 325 °C con un porcentaje de catalizador Pd de 0,75 %, el aumento de 40 a 80 bar en la presión de H₂ resultó en una disminución del contenido de HC del producto de 99 a 63 %, respectivamente.

Estos resultados coinciden con lo reportado por Zhang et al. (2021), cuya recopilación indica que si bien altas presiones de H₂ (100-300 bar) favorecen la HDO, también pueden lograrse buenos rendimientos con presiones tan bajas como 1 bar.

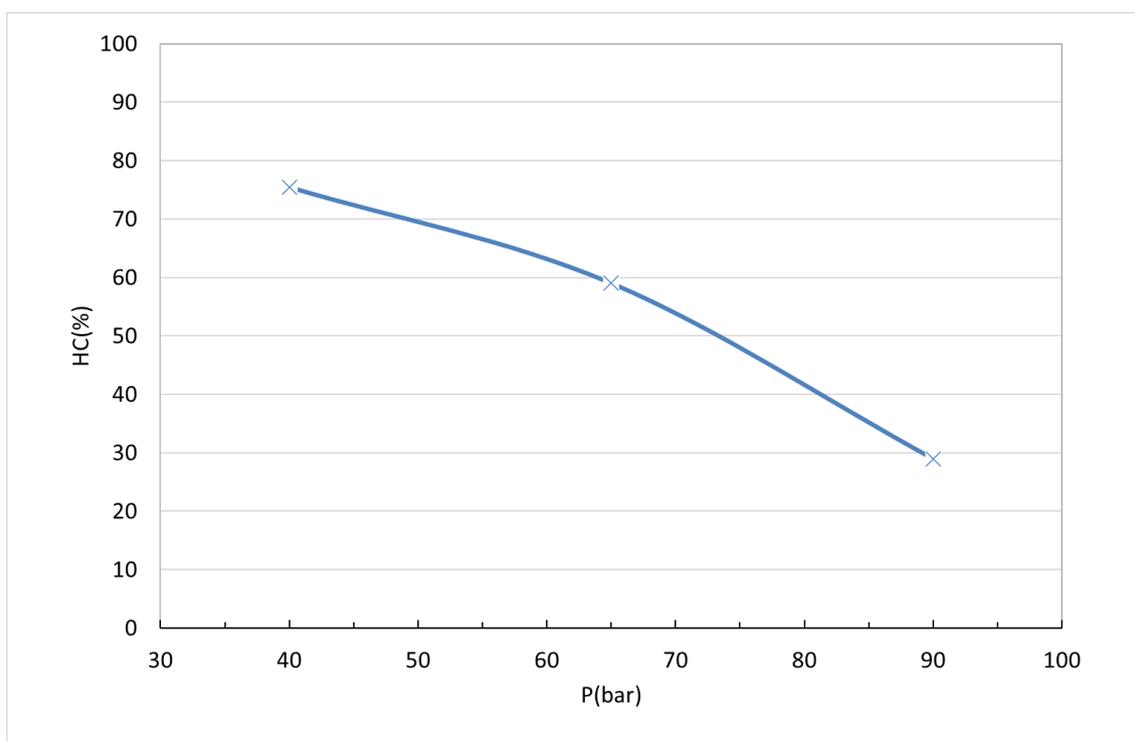


Figura 7.9.-Efecto de la presión de H₂ en el porcentaje de HC en el producto obtenido del hidrot ratamiento en continuo del HOSFO catalizado por NiMo(c)(r) a 325 °C, flujo de H₂ 50 mL/min y un flujo de aceite de 0,07 mL/min.

La Figura 7.10 muestra los porcentajes de HC, FFA y Gli de los productos obtenidos de variar la presión de H₂.

Cuando la presión de H₂ fue de 40 bar de H₂ el producto final mostró un bajo contenido de FFA y Gli, y una concentración de HC de 75 %. Un aumento de la presión a 65 bar de H₂, generó un aumento del contenido de Gli y FFA, disminuyendo el contenido de HC hasta un valor de 56 %. Un aumento de la presión hasta 90 bar, generó un aumento de

Gli y FFA a valores de 42 y 25 % respectivamente, mientras que la conversión de HC bajó a 29 %.

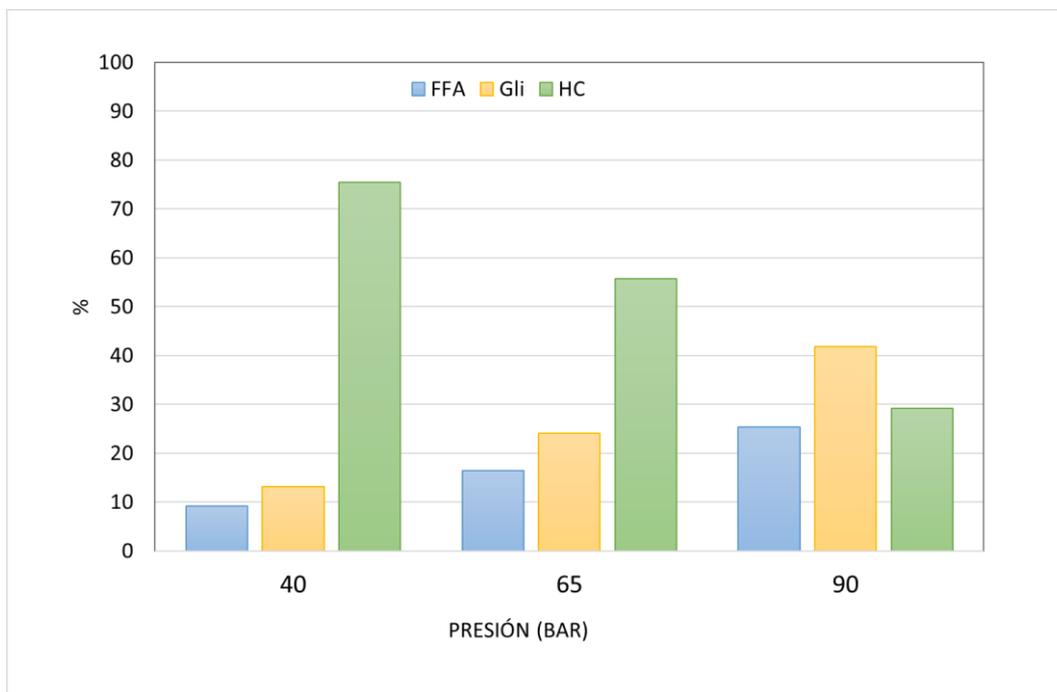


Figura 7.10.- Porcentaje de HC, FFA y Gli en los productos obtenidos del hidrot ratamiento en continuo del HOSFO catalizado por NiMo(c)(r) a distintas presiones de H₂, flujo de H₂ 50mL/min, 325 °C y un flujo de aceite de 0,07 mL/min

La distribución de largos de cadena de la fracción de HC de los productos obtenidos a distintas presiones se muestra en la Figura 7.11a. Como en los casos anteriores La presencia mayoritaria de HC C18 y C16 indica la predominancia de la HDO sobre los demás procesos, así como la mínima cantidad de HC de cadena corta indican una baja participación de los fenómenos de cracking. La Figura 7.11b muestra que el predominio de la HDO sobre HDC_n+HDC_x se vio gradualmente favorecido por el incremento de la presión de H₂, lo que resultó coherente con el mayor requerimiento de H₂ de este proceso.

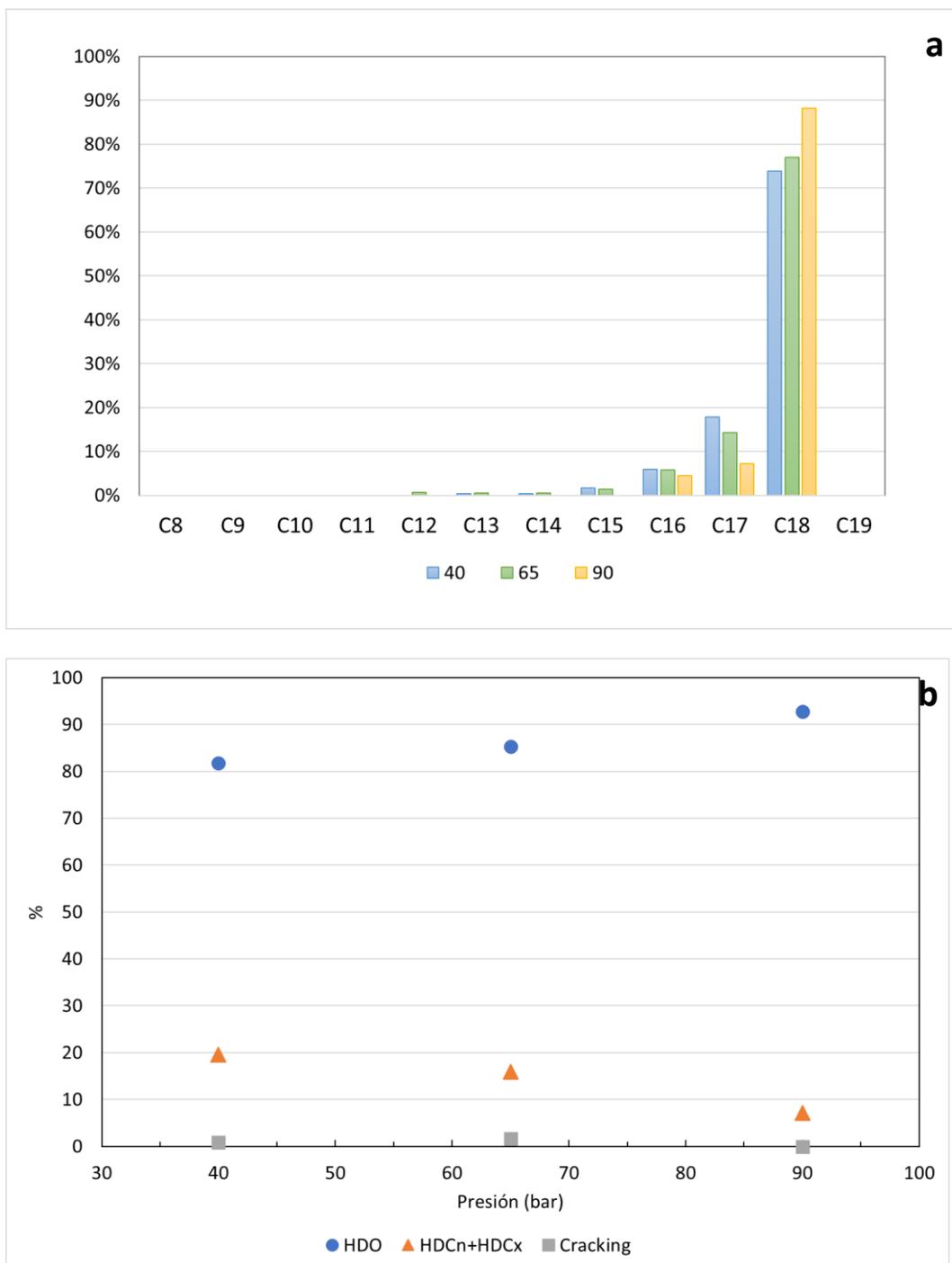


Figura 7.11.- Hidrotratamiento en continuo del HOSFO catalizado por NiMo(c)(r) a distintas presiones de H₂, flujo de H₂ 50 mL/min, 325 °C t flujo de aceite 0,07 mL/min. **a-** Composición de la fracción de HC **b-** Participación de los mecanismos HDO, HDCx+HDCn y cracking.

La Figura 7.12 muestra las fracciones de GD y BJF, y la incidencia que tiene el cracking. Una menor presión de H₂ tiende a favorecer la fracción BJF, aunque la incidencia del cracking nuevamente es mínima.

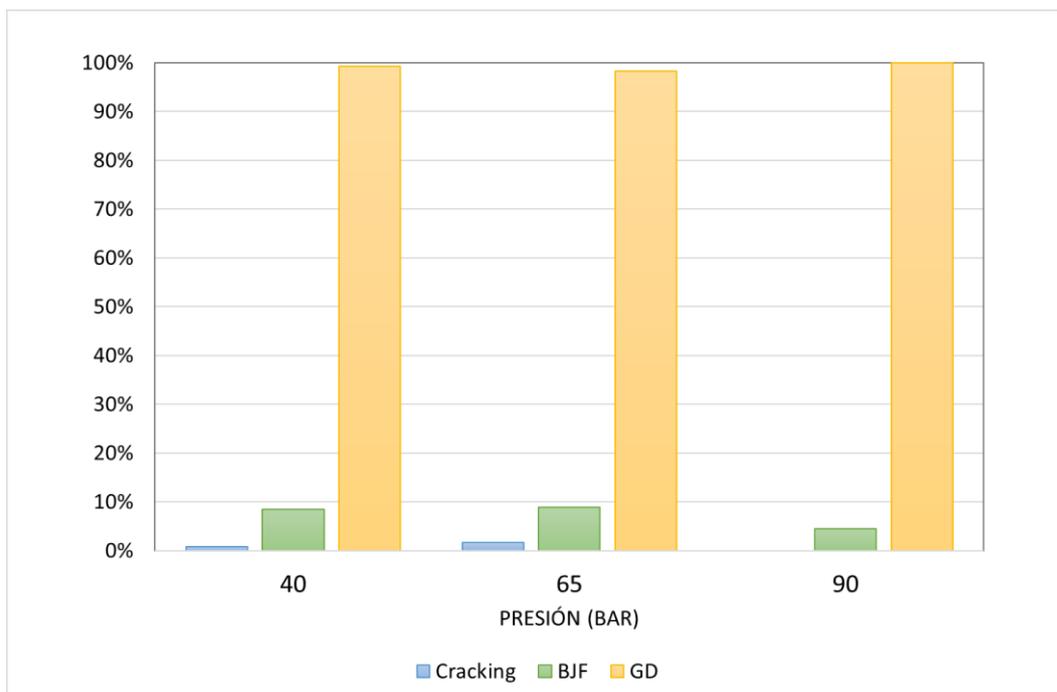


Figura 7.126.- Porcentajes de GD, BJJ y cracking en los productos obtenidos por hidrotratamiento en continuo del HOSFO catalizado por NiMo(c)(r) a distintas presiones de H₂, suministrado de 50mL/min, a 325 °C y flujo de aceite 0,07 mL/min.

7.4.- Superficie de respuesta

Los ensayos previos permitieron evaluar el efecto de tres de las principales variables operativas (temperatura, presión de H₂ y flujo de aceite) a la conversión a HC del HOSFO en el proceso de hidrotratamiento catalizado por NiMo(c)(r), manteniendo constante la masa de catalizador y el flujo de H₂.

Para un estudio más sistemático resulta conveniente recurrir a alguna metodología de análisis que permita cruzar convenientemente las diferentes variables de interés. Por ello se optó por aplicar un análisis por la metodología de superficie de respuesta, de forma análoga al estudio realizado en el Capítulo 5. Como ya se mencionó, este método permite combinar análisis de regresión y diseño experimental para estudiar el efecto de varias variables independientes sobre la respuesta (en este caso la eficiencia del proceso en HC) y determinar el modelo matemático que mejor se ajuste.

Se escogieron tres variables como las más significativas: la presión de H₂, la temperatura y el flujo de aceite, y dejó fijo el flujo de H₂ en 50 mL/min y la masa de catalizador en 6,4

g, por los motivos que se expusieron anteriormente. En base a los ensayos previos la región experimental quedó definida por los siguientes rangos para cada variable: 50-80 bar, 300-350 °C y 0,05-0,1 mL/min, respectivamente.

La aplicación de un diseño factorial con las tres variables (k) definidas y dos niveles (l) para cada una determina ocho combinaciones posibles ($l^k = 2^3$). Se fijó el punto central (PC) (0,0,0) en 325 °C, 65 bar y 0,075 mL/min de catalizador y seis puntos axiales (PA) ($\pm\alpha, 0, 0$), ($0, \pm\alpha, 0$), ($0, 0, \pm\alpha$) (Ver Anexo A.3).

Para la construcción de la superficie de respuesta, se utilizó aceite de girasol alto oleico (HOSFO) y el catalizador NiMo(c)(r) de origen comercial, previamente reducido.

En la Tabla 7.1, se detalla el análisis de regresión del modelo ajustado a los datos (sin exclusión de los términos no significativos), según ese análisis se obtuvo la ecuación del modelo (Ec. 7.1).

$$\% HC = 59,93 + 24,93T - 9,03P - 16,72F - 3,49TxP - 1,086TxF - 7,44PxF - 1,14T^2 - 2,82P^2 - 5,50F^2 \quad [\text{Ec.7.1}]$$

El coeficiente de determinación (R^2) igual a 0,927 indica que el modelo ajustado explica el 92,7 % de la variabilidad total de la respuesta y el 7,3 % corresponde al error total, el estadístico del modelo es $F=9,968$ con un p valor de 0,0031.

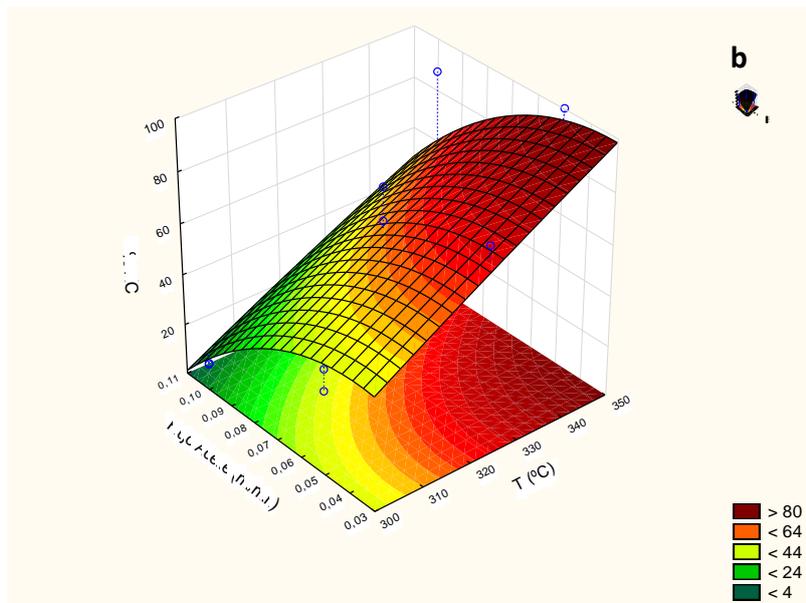
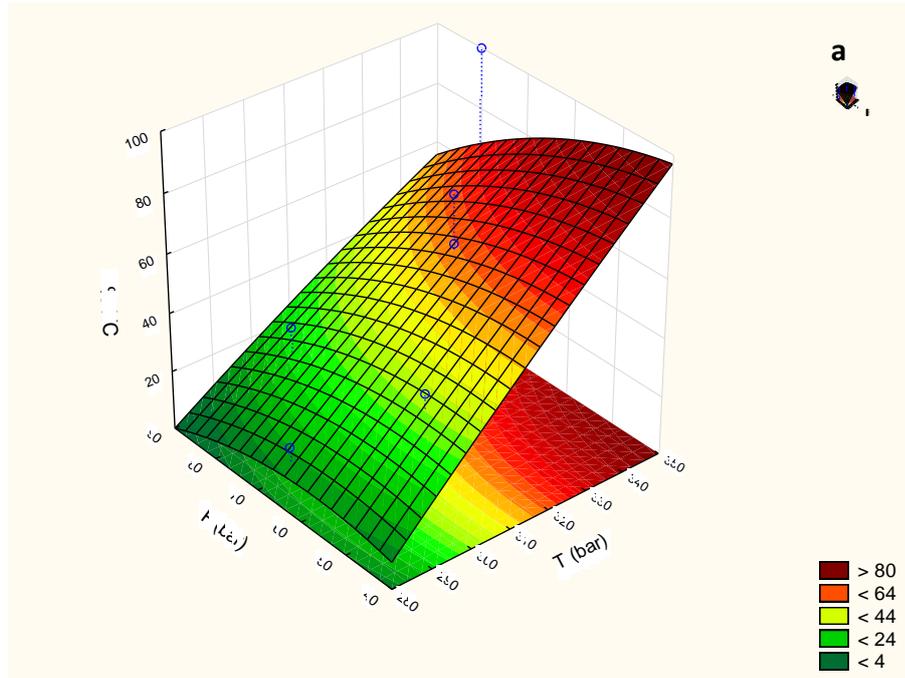
El p-valor $< 0,05$ se utilizó como una herramienta para determinar la significancia de los coeficientes, la temperatura, el flujo de aceite y la presión fueron significativos.

Las demás variables, tienen un p-valor mayor a 0,05 por lo que no existe una relación estadísticamente significativa entre las variables.

Tabla 7.1.- Análisis de la regresión para la superficie de respuesta ajustado a un modelo cuadrático (T: temperatura, P: presión, F: flujo de aceite)

Fuente	Coefficiente	Error Estándar	Estadístico t	Valor p
Constante	59,934	7,279	8,233	0,0000785
T	24,927	3,420	7,288	0,000165
P	-9,033	3,420	-2,641	0,0334
F	-16,719	3,420	-4,888	0,00178
T*T	-3,489	4,467	-0,781	0,460
T*P	-1,086	4,467	-0,243	0,815
T*F	-7,439	4,467	-1,665	0,140
P*P	-1,142	3,768	-0,303	0,771
P*C	-2,824	3,768	-0,749	0,478
F*F	-5,500	3,768	-1,460	0,188

La Figura 7.13 muestra tres representaciones tridimensionales (3D) correspondientes a las superficies de respuesta (rendimiento en HC) obtenidas por el análisis de a dos variables independientes manteniendo la tercera constante en el nivel cero. Se observa también sus proyecciones bidimensionales (2D).



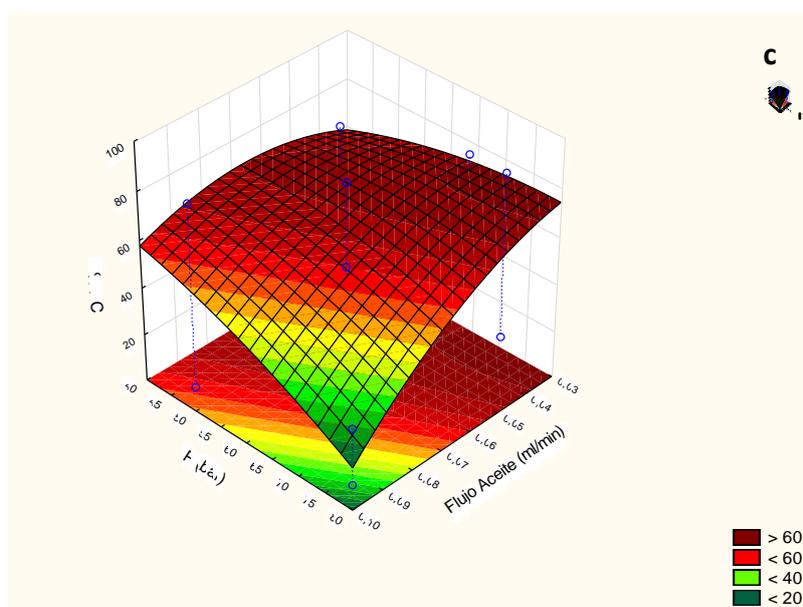


Figura 7.13.- Superficies de respuesta representando el efecto sobre el rendimiento en porcentaje de HC del hidrotratamiento en continuo del HOSFO catalizado por NiMo(c)(r) de a dos pares de variables, con la tercera variable constante en el nivel cero: **a-** presión y temperatura, **b-** flujo de aceite y temperatura y **c-** flujo de aceite y presión.

La Figura 7.13a representa el porcentaje de HC obtenido en función de la temperatura y presión, los resultados indican claramente que el rendimiento en HC aumenta con la temperatura de reacción en todo el rango de presiones estudiado. Con relación al efecto de la presión de H_2 , se observa un efecto muy moderado de esta variable a temperaturas por debajo de los 300 °C, mientras que en las zonas de mayor temperatura los mayores rendimientos corresponden a las menores presiones de H_2 .

La Figura 7.13b muestra el rendimiento en función de la velocidad de flujo de aceite y temperatura de reacción. Se observa al igual que en la anterior un fuerte efecto favorable de la temperatura de reacción sobre la conversión a HC, el cual se acentúa con la disminución del flujo de aceite (de 0,12 a 0,03 mL/min). La disminución del flujo de aceite también favorece el rendimiento en HC del proceso, si bien se observa que este efecto se acentúa en la región correspondiente a las mayores temperaturas de reacción. Por lo tanto, la combinación de temperatura de reacción elevada y velocidad de flujo de aceite bajo maximiza el rendimiento en HC.

Por último, la Figura 7.13c muestra el efecto de la velocidad de flujo de aceite y la presión de H_2 en el rendimiento en HC. Se observa que la disminución del flujo de aceite resulta favorable para el aumento del rendimiento en HC del proceso y que dicho efecto es más acentuado a los menores valores de presión. En cuanto al efecto de la presión, se observa que a los menores flujos de aceite el aumento de la presión ejerce un leve efecto favorable sobre la conversión a HC, mientras que a los mayores flujos la tendencia se revierte y se acentúa, observándose un fuerte efecto positivo de la disminución de la presión sobre el rendimiento en HC. Este resultado, como ya se ha mencionado, resulta algo inesperado, ya que el suministro de H_2 es necesario para el avance del proceso y este debería verse favorecido por el incremento de la presión.

Si contrastamos estos resultados con los obtenidos en el análisis por superficie de respuesta del proceso realizado en el reactor discontinuo, en ambos casos el parámetro más influyente fue la temperatura, con un claro efecto favorable sobre la conversión a HC. En cambio, en cuanto a la presión de H_2 , este análisis aplicado a ambas modalidades de reacción coincidió en que, sin ser un parámetro tan determinante como la temperatura, la disminución de la presión de H_2 favorece el aumento de la conversión a HC.

7.5.- Conclusiones

El sistema de reacción continuo utilizando NiMo(c)(r) como catalizador, permitió obtener elevadas conversiones a HC, obteniendo una conversión a HC de 100 % cuando las condiciones operativas seleccionadas fueron 350 °C, 80 bar de presión de H_2 y un flujo de aceite de 0,05 mL/min.

Como resultado del estudio de los parámetros operativos, en esta modalidad de reacción los parámetros más influyentes fueron la temperatura y el flujo de aceite.

En esta modalidad los productos presentaron una alta concentración de HC C18, lo que sugiere que la HDO se vio favorecida y fue predominante frente a la suma de HDCn y HDCx. La ocurrencia de fenómenos de cracking fueron mínimos, lo que sugiere que este catalizador es favorable para maximizar la fracción de GD.

7.6.- Bibliografía

- Al-Fatesh, A. S., Naeem, M. A., Fakeeha, A. H., & Abasaheed, A. E. (2014). Role of La₂O₃ as promoter and support in Ni/γ-Al₂O₃ catalysts for dry reforming of methane. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(1), 28–37. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(14\)60029-X](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(14)60029-X)
- Chen, H., Wang, Q., Zhang, X., & Wang, L. (2015). Effect of support on the NiMo phase and its catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides. *Fuel*, 159, 430–435. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.010>
- de Sousa, F. P., Cardoso, C. C., & Pasa, V. M. D. (2016). Producing hydrocarbons for green diesel and jet fuel formulation from palm kernel fat over Pd/C. *Fuel Processing Technology*, 143, 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.10.024>
- Douvartzides, S. L., Charisiou, N. D., Papageridis, K. N., & Goula, M. A. (2019). Green diesel: Biomass feedstocks, production technologies, catalytic research, fuel properties and performance in compression ignition internal combustion engines. In *Energies* (Vol. 12, Issue 5). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/en12050809>
- Liu, G., Yan, B., & Chen, G. (2013). Technical review on jet fuel production. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 25, pp. 59–70). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.025>
- Liu, J., Fan, K., Tian, W., Liu, C., & Rong, L. (2012). Hydroprocessing of Jatropha oil over NiMoCe/Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(23), 17731–17737. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.020>
- Lucrédio, A. F., Jerkiewickz, G., & Assaf, E. M. (2007). Nickel catalysts promoted with cerium and lanthanum to reduce carbon formation in partial oxidation of methane reactions. *Applied Catalysis A: General*, 333(1), 90–95. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.09.009>
- Tóth, C., Baladincz, P., Kovács, S., & Hancsók, J. (2011). Producing clean diesel fuel by co-hydrogenation of vegetable oil with gas oil. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 13(4), 581–585. <https://doi.org/10.1007/s10098-011-0364-2>
- Tóth, C., Sági, D., & Hancsók, J. (2016). Straight run gas oil as sulphur compound to preserve the sulphide state of the hydroprocessing catalyst of triglycerides. *Journal of Cleaner Production*, 111, 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.152>
- Unlu D, & Hilmioglu N. (2018). *Review of Renewable Biofuels in the Aviation Sector*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-67134-5_3
- Zhang, M., Hu, Y., Wang, H., Li, H., Han, X., Zeng, Y., & Xu, C. C. (2021). A review of bio-oil upgrading by catalytic hydrotreatment: Advances, challenges, and prospects. In *Molecular Catalysis* (Vol. 504). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111438>

Znak, L., Stożek, K., & Zieliński, J. (2005). The effect of cerium, lanthanum and zirconium on nickel/alumina catalysts for the hydrogenation of carbon oxides. *Catalysis Today*, 101(2), 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.01.003>

8.CONCLUSIONES GENERALES

Para ambos procesos de hidrot ratamiento, continuo y discontinuo, fue posible determinar condiciones operativas que permitieron alcanzar elevadas conversiones a HC partiendo de materias primas de diferente composición y calidad. Se determinó que la temperatura y el tiempo de reacción fueron los parámetros más influyentes para incrementar la conversión a HC en el sistema discontinuo, mientras que la temperatura y el flujo de aceite fueron los parámetros más influyentes para incrementar la conversión a HC en el sistema en continuo.

En el sistema discontinuo las condiciones más convenientes para maximizar la conversión a HC del HOSFO fueron 100 bar de H_2 , 350 °C, 1400 rpm y 4 horas de reacción. En ese sistema resultó además imprescindible realizar purgas del sistema para asegurar una alta presión parcial de H_2 durante todo el período de reacción.

En el sistema de reacción continuo, las condiciones que permitieron obtener la máxima conversión de HOSFO a HC fueron 350 °C, 80 bar de presión de H_2 y un flujo de aceite de 0,05 mL/min.

Tanto los parámetros del proceso, así como las características del catalizador son determinantes sobre el grado de participación de los diferentes mecanismos de reacción: HDO, HDCn + HDCx y cracking. Por lo tanto, es posible mediante la conveniente selección de los parámetros de reacción dirigir el proceso para favorecer la generación de HC de determinado rango de largos de cadena.

En consecuencia, la proporción de GD y BJF en los productos es consecuencia del tipo de catalizador utilizado y del grado de participación de los fenómenos de cracking. Mayor ocurrencia de cracking generará largos de cadena más cortos, favoreciendo la fracción de BJF, mientras que la atenuación de dichos fenómenos favorecerá la fracción GD.

En todos los productos obtenidos, mediante la modalidad discontinua, la composición de estos experimentó la misma evolución, un rápido descenso de los glicéridos, un aumento inicial y posterior descenso de FFA y un incremento gradual de HC.

En el sistema de reacción discontinuo, los catalizadores que lograron conversiones mayores al 80 % fueron Pd, Ni-GDC, PtO₂, NiMo-S(s), NiMo-S(c), si bien fueron utilizados en diferentes porcentajes.

Los productos obtenidos con los catalizadores Pd/Al₂O₃ y Ni-GDC, maximizan la fracción GD y presentan la menor ocurrencia de cracking.

Los catalizadores NiMo (comercial y sintetizado) mostraron un drástico aumento de su actividad luego de sulfurados. Estos catalizadores mostraron también mayor promoción de la ocurrencia de cracking y, en consecuencia, generaron productos más ricos en la fracción de BJF. Por lo que el buen desempeño de estos catalizadores y su relativo bajo costo les confiere gran interés

En la búsqueda de catalizadores alternativos a los sulfurados, se ensayó el catalizador NiMoCe(c)(r) el cual mostró mayor actividad que el NiMo (c)(r). Si bien en ambos casos la reducción mejoró el desempeño de estos en el proceso, ninguno permitió superar el 50 % de conversión a HC.

Otro catalizador alternativo a los sulfurados, es el catalizador Ni-GDC, el cual mostró un desempeño comparable al catalizador de Pd/Al₂O₃ y maximizó la fracción GD.

Se trabajó también con otras materias primas, con diferentes calidades (aceites de descarte proveniente de procesos de fritura), en la modalidad discontinua a 350 °C, 100 bar de presión de H₂ y catalizado por Pd.

En el procesamiento de aceites de salvado de arroz termo-oxidados o usados en fritura se alcanzaron conversiones a HC de entre el 96 y 97 %. Lo que demostró que materias primas de baja localidad pueden ser convertidas eficientemente a HC por este proceso. Esto resulta particularmente atractivo dado el interés en la generación de biocombustibles de segunda generación.

En el sistema de reacción continuo se ensayó HOSFO y NiMo(c)(r), demostrando tener un buen desempeño sin ser necesario acudir a la sulfuración, la ocurrencia de cracking fue mínima por lo que se favoreció la fracción de GD.

Las curvas de destilación simulada obtenidas para productos (sin purificar) con conversiones a HC mayores al 80 %, fueron similares a la obtenida del gasoil

convencional de origen fósil. Esto permite concluir que se logró con diferentes estrategias obtener biocombustibles con propiedades adecuadas para reemplazar el gasoil. En particular los catalizadores obtenidos con NiMo-S y los aceites de descarte de fritura resultan atractivos para este tipo de proceso dado el menor costo que se obtendría y la posibilidad de que ANCAP pueda incorporar estos catalizadores fácilmente en sus procesos dado que ya trabajan en la refinería con los mismos.

A partir del estudio realizado y los resultados obtenidos de la Tesis, las perspectivas de trabajo a futuro se podrían centrar en dos direcciones: la primera sería continuar con la búsqueda de catalizadores alternativos a los sulfurados y por otro lado, poder ensayar materiales de desecho con distintas calidades en el reactor continuo.

ANEXOS

Anexo A.1.

En la tabla A.1 se presenta el diseño experimental para el reactor discontinuo y los resultados de la obtención de porcentaje de HC.

Tabla A.1: Diseño experimental, definiendo 3 variables y un factor de respuesta

T(°C)	P(bar)	% Catalizador	% HC
-1	-1	-1	76,2
1	-1	-1	99,5
-1	1	-1	37,5
1	1	-1	84,4
-1	-1	1	18,2
1	-1	1	99,4
-1	1	1	43,0
1	1	1	98,0
0	0	0	62,9
0	0	0	62,9
0	0	0	62,9
-1,68	0	0	98,5
1,68	0	0	12,4
0	-1,68	0	96,1
0	1,68	0	99,1
0	0	1,68	98,8
0	0	-1,68	27,8

Anexo A.2.

Perfil de ácidos grasos obtenido para el aceite de girasol alto oleico (HOSFO) y aceite de salvado de arroz (RBO)

Tabla A.2: Composición en ácidos grasos de HOSFO

Ácidos grasos	
C 16:0	3,7 ± 0,2
C 18:0	2,5 ± 0,1
C 18:1	82,6 ± 0,5
C 18:2	9,7 ± 0,3
C 18:3	0,2 ± 0,1
C 20:0	0,2 ± 0,03
C 22:0	0,1 ± 0,01
C 24:0	0,3 ± 0,01
SFA	6,8 ± 0,1
MUFA	82,6 ± 0,1
PUFA	9,9 ± 0,6

Tabla A.3: Composición en ácidos grasos de RBO

Ácidos grasos	
C 14:0	0,20 ± 0,01
C 16:0	18,6 ± 0,3
C 18:0	1,4 ± 0,2
C 18:1	43,5 ± 0,1
C 18:2	32,7 ± 0,5
C 18:3	0,8 ± 0,1
C 20:0	0,4 ± 0,03
C 22:0	0,1 ± 0,01
C 24:0	0,3 ± 0,01
nd	2,0
SFA	21,0 ± 0,1
MUFA	77,0 ± 0,1
PUFA	33,5 ± 0,6

Anexo A.3.

Valores de calibración estándar obtenidos por SimDis

Tabla A.4: Tiempos de retención y puntos de ebullición para HC lineales entre C5 y C100

Nº Carbono	Tiempo de retención (min)	Punto de ebullición (°C)
n-C5	0,13	36,1
n-C6	0,177	68,9
n-C7	0,218	98,4
n-C8	0,317	126,1
n-C9	0,355	151,1
n-C10	0,593	174,1
n-C11	1,168	196,1

n-C12	2,64	216,3
n-C14	5,995	253,9
n-C15	7,152	271,1
n-C16	8,217	287,2
n-C17	9,183	302,2
n-C18	10,103	316,1
n-C20	11,842	343,9
n-C22	13,432	368,6
n-C24	14,913	391,1
n-C26	16,285	412
n-C28	17,567	431,3
n-C30	18,78	449,2
n-C32	19,922	466,1
n-C34	21,005	481
n-C36	22,017	496,1
n-C38	22,998	509
n-C40	23,942	522
n-C42	24,818	534
n-C44	25,66	545
n-C46	26,445	556
n-C48	27,197	566,1
n-C50	27,902	575
n-C52	28,568	583,9
n-C54	29,237	592,2
n-C56	29,862	600
n-C58	30,505	607,8
n-C60	31,092	615

n-C62	31,685	622,2
n-C64	32,255	628,9
n-C66	32,837	635
n-C68	33,348	641,1
n-C70	33,895	647,2
n-C72	34,39	652,8
n-C74	34,895	657,8
n-C76	35,17	663,9
n-C78	35,382	670
n-C80	35,622	675
n-C82	35,853	681,1
n-C84	36,097	686,1
n-C86	36,405	691,1
n-C88	36,978	695
n-C90	37,383	700
n-C92	37,808	703,9
n-C94	38,148	707,8
n-C96	38,59	712,2
n-C98	38,965	716,1
n-C100	42,085	720

Anexo A.4.

En la tabla A.5 se presenta el diseño experimental para el reactor continuo y los resultados de la obtención de porcentaje de HC.

Tabla A.5: Diseño experimental, definiendo 3 variables y un factor de respuesta

T(°C)	P(bar)	Flujo aceite (mL/min)	HC (%)
-1	-1	-1	41,8
1	-1	-1	84,2
-1	1	-1	33,01
1	1	-1	100
-1	-1	1	10,6
1	-1	1	87,2
-1	1	1	10,6
1	1	1	34,7
0	0	0	62
0	0	0	55,7
0	0	0	62
0	0	1,68	11,3
0	0	-1,68	78,1
0	-1,68	0	29,11
0	1,68	0	75,4
-1,68	0	0	95,7
1,68	0	0	18,3