

**PRODUCCIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE HIDROTRATAMIENTO DE ACEITE
SINTÉTICO DE MICROALGAS: CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN
COMPARATIVA CON EL BIODIESEL DE ACEITE DE PALMA**

**ANGÉLICA YIOMARA CAMACHO RUBIANO
ANDREA CAROLINA GUTIÉRREZ GÓMEZ**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO – QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

**PRODUCCIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE HIDROTRATAMIENTO DE ACEITE
SINTÉTICO DE MICROALGAS: CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN
COMPARATIVA CON EL BIODIESEL DE ACEITE DE PALMA**

**ANGÉLICA YIOMARA CAMACHO RUBIANO
ANDREA CAROLINA GUTIÉRREZ GÓMEZ**

**Trabajo de Grado para optar al título de
Ingeniera Química**

Director

Doctor Ingener Habil (Dr. Sc) Viatcheslav Kafarov

Codirector

Ph.D. Alexander Guzmán Monsalve

Ingeniero Químico Vladimir Plata Chávez

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO –QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus sinceros agradecimientos a:

MINISTERIO DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL, por el convenio de cooperación conjunta con la Universidad Industrial de Santander, Instituto de Morrosquillo y Ecopetrol. S.A. y financiamiento del proyecto.

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AL GRUPO CIDES (Centro de Investigación para el Desarrollo Sostenible en Industria y Energía) de la Universidad Industrial de Santander, por la oportunidad de crecer a nivel profesional y humano.

INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO (ICP-ECOPETROL), por permitirnos llevar a cabo nuestro proyecto de grado en sus instalaciones.

DR. SC. VIATCHESLAV KAFAROV, director del proyecto por su colaboración para el desarrollo de este proyecto.

INGENIERO VLADIMIR PLATA CHÁVEZ y DR. ALEXANDER GUZMÁN MONSALVE, por sus recomendaciones y aportes para este proyecto.

Gracias

DEDICATORIA

A Dios por darme la oportunidad de vivir y regalarme una familia maravillosa.

A mis padres Gustavo Camacho Y Ligia Rubiano de Camacho por su amor, comprensión y paciencia porque me dieron la vida y han estado conmigo en todo momento. Gracias a ti Papá y Mamá por darme una carrera para mi futuro y por creer en mí. Los adoro con todo mi corazón y este proyecto es para ustedes, por ser la niña, la consentida aquí está lo que ustedes me brindaron.

A mis hermanitas Yamile Camacho R y Sandra Liliana Camacho R, gracias por estar conmigo y apoyarme siempre, a mis cuñados por darme tantos consejitos gracias por todo el cariño que me brindan.

A John Jairo Pardo González por ser la personita más especial en mi vida, por todos los bellos consejos que me regalo y que hicieron de mí una persona autosuficiente.

A Mis tíos Fulgencio Navarro y Margarita Rubiano por todo el apoyo que me brindaron cuando más lo necesitaba, gracias por abrirme las puertas de sus corazones.

A todos mil y mil gracias los adoro.

Angélica Yiomara Camacho Rubiano

“Un hombre debe buscar lo que es y no lo que cree que debería ser” (Albert Einstein)

DEDICATORIA

Este trabajo va dedicado a:

Dios: *Por guiarme durante este proceso de formación,
Por enviar a mi vida ángeles que han estado en el transcurrir de este largo camino:*

Mis Padres: *María Helena Gómez y Luis Samuel Gutiérrez,
Por sus esfuerzos y la confianza que depositaron siempre en mi. Han sido mi ejemplo de vida a pesar de las circunstancias.*

Mis Hermanos: *Miguel y Alejandro,
Son el motor de mi vida, han sido el aliento para continuar adelante todas aquellas veces en las que pensé que se frustraban mis sueños.*

Mis Abuelitos, mis tíos y mis primitos:
Gracias a su amor y apoyo incondicional encontré la fortaleza para alcanzar este triunfo.

Un ser maravilloso que llegó a mi vida:
Duvan Castellanos, quien es mi fuerza, motivación y alegría.

Mi mejor amigo y Mi lección de vida.: *Manuel Vallarino,
Que ha estado conmigo siempre a pesar la distancia..*

En memoria de mi abuelito Samuel, *quien siempre estará acompañándome...*

Andrea Carolina Gutiérrez Gómez

CONTENIDO

	pág.
1. CARACTERÍSTICAS DEL DIESEL Y BIODIESEL	18
1.1 ESPECIFICACIONES PARA EL USO DEL DIESEL	18
1.2 PROPIEDADES DEL DIESEL Y BIODIESEL COMERCIAL	20
1.3 USO DEL DIESEL Y BIODIESEL	20
1.4 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL BIODIESEL FRENTE AL DIESEL COMERCIAL	21
2. PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO DE ACEITES	22
2.1 ESTADO DEL ARTE	22
2.2 HIDROTRATAMIENTO DE ACEITES SINTÉTICOS DE MICROALGAS	23
2.3 DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA PILOTO DE HIDROTRATAMIENTO DEL INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO (ICP)-ECOPETROL	25
2.4 TIPOS DE CARGAS A HIDROTRATAR EN LA PLANTA PILOTO	26
2.5 CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA PLANTA DE HIDROTRATAMIENTO	28
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	29
3.1 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS DE ACEITES SINTÉTICOS DE MICROALGAS	29

3.2	DESARROLLO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO	31
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	33
4.1	ANÁLISIS DEL PERFIL DE ÁCIDOS GRASOS DE LA COMPOSICIÓN DEL ACEITE DE MICROALGAS SUMINISTRADA POR EL ICP-ECOPETROL	33
4.2	ANÁLISIS DE CARGAS PARA EL PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO	34
4.3	COMPARACIÓN DEL BIODIESEL OBTENIDO CON EL BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE CRUDO DE PALMA	35
4.4	EVALUACIÓN DEL BIODIESEL OBTENIDO SEGÚN LAS ESPECIFICACIONES DE CALIDAD DEL DIESEL COMERCIAL.	37
6.	CONCLUSIONES	40
7.	RECOMENDACIÓN	41
	BIBLIOGRAFÍA	42
	ANEXOS	44

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Reacciones involucradas en el proceso de hidrotratamiento de aceites.	24
Figura 2. Esquema de la planta piloto empleada.	26

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Especificaciones para el uso del diesel en Colombia	18
Tabla 2. Ventajas y desventajas del biodiesel.	21
Tabla 3. Perfil de ácidos grasos suministrado por el ICP-Ecopetrol.	27
Tabla 4. Condiciones de operación de la unidad de Hidrotratamiento.	28
Tabla 5. Cantidades másicas de los componentes de un 1 Kg de mezcla de aceites sintéticos.	30
Tabla 6. Condiciones de operación para el Hidrotratamiento de las mezclas de aceite sintético.	31
Tabla 7. Perfil de ácidos grasos de la composición suministrada por el ICP-Ecopetrol.	33
Tabla 8. Esquema de caracterización de cargas para el hidrotratamiento	34
Tabla 9. Comparación de las propiedades específicas del Biodiesel a partir de ACP y Biodiesel obtenido a diferentes presiones	35
Tabla 10. Evaluación de las propiedades específicas del Biodiesel obtenido según las especificaciones de calidad a diferentes presiones.	38

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A1. PROPIEDADES ESPECÍFICAS DEL DIESEL Y BIODIESEL COMERCIAL.	44
ANEXO B1. PARÁMETROS BÁSICOS EN EL PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO.	47
ANEXO C1. ESQUEMA DE CARACTERIZACIÓN DE CARGA Y PRODUCTOS DEL PROYECTO.	48

RESUMEN

TÍTULO

PRODUCCIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE HIDROTRATAMIENTO DE ACEITE SINTÉTICO DE MICROALGAS: CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN COMPARATIVA CON EL BIODIESEL DE ACEITE PALMA*

AUTORES

**ANGÉLICA YIOMARA CAMACHO RUBIANO
ANDREA CAROLINA GUTIÉRREZ GÓMEZ****

PALABRAS CLAVES: Hidrotratamiento, *Chlorella vulgaris*, biodiesel, microalgas.

DESCRIPCIÓN

Debido a la escasez de petróleo, se hace imperante buscar nuevas fuentes de energía renovables. Se ha llevado a cabo trabajos relacionados con la producción de biocombustibles a partir de semillas oleaginosas, de las cuales se extrae el aceite como materia prima para la producción de biodiesel mediante el proceso de hidrotratamiento. Para estudiar la producción de este biocombustible a partir del proceso mencionado anteriormente se simuló la composición de dos especies de microalgas (*Chlorella vulgaris*, otra suministrada por el ICP-Ecopetrol); para tal fin se usaron mezclas de diferentes aceites vegetales comerciales.

El proceso de hidrotratamiento consiste en hacer reaccionar hidrógeno con aceites insaturados transformándolos a saturados, dicho proceso se realizó en la planta piloto de las instalaciones del Instituto Colombiano del Petróleo ICP-Ecopetrol, obteniendo dos biodiesel a partir de materias primas diferentes, que luego se llevaron al laboratorio para evaluar sus propiedades específicas.

El desarrollo de este proyecto sirve como herramienta de soporte para continuar con futuras investigaciones sobre la obtención de biodiesel a partir de aceites de microalgas, el cual se destaca como una alternativa significativa, siendo amigable con el medio ambiente, debido a que contribuye a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

Los resultados obtenidos en este trabajo fueron satisfactorios observándose claramente algunas propiedades que fueron significativas, proporcionándole a los productos características que presenta el diesel renovable comercial

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Doc. Viatcheslav Kafarov. Codirector: Ph.D. Alexander Guzmán Monsalve. Ing. Vladimir Plata Chávez.

SUMMARY

TITLE

BIODIESEL PRODUCTION BY HYDROTREATING OF MICROALGAE SYNTHETIC OIL; CHARACTERIZATION AND COMPARATIVE EVALUATION WITH PALM BIODIESEL

AUTHORS

**ANGELICA YIOMARA CAMACHO RUBIANO
ANDREA CAROLINA GUTIÉRREZ GÓMEZ ****

KEYWORDS: Hydrotreating, *Chlorella vulgaris*, biodiesel, microalgae.

DESCRIPTION

Due to the shortage of oil, it is imperative to seek new sources of renewable energy. Some works have been carried out related to the production of biofuels from oilseeds, whose oil can be used as a feedstock for biodiesel production by hydrotreating. To study the biodiesel production by this process, it was simulated the fatty acid composition of two microalgal species (*Chlorella vulgaris* and other provided by the ICP-Ecopetrol); for this purpose, mixtures of different commercial vegetable oils were used.

Hydrotreating involves the production of saturated oleofins from the reaction among hydrogen and unsaturated oils; this process was performed in Colombian Petroleum Institute-ICP Ecopetrol hydrotreating pilot plant, and produced biodiesel from two different raw materials. The specific properties of this biodiesel were then evaluated.

The development of this project serves as a support tool for future researches about the biodiesel production from microalgae oil, which stands out as a significant alternative, due to its contribution to reduce emissions of greenhouse gases.

The results obtained in this work were satisfactory due to some properties of microalgal biodiesel were significant, providing to the products characteristics as good as of the commercial renewable diesel.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Doc. Viatcheslav Kafarov. Codirector: Ph.D. Alexander Guzmán Monsalve. Ing. Vladimir Plata Chávez.

INTRODUCCIÓN

El inminente agotamiento de las reservas de combustibles no renovables ha creado la necesidad de buscar otras alternativas energéticas como los biocombustibles.

El biodiesel es un combustible renovable que se puede obtener mediante el hidrotratamiento de aceites vegetales que consiste en la hidrogenación de los enlaces C=C presentes en ellos; éstos se convierten en alcanos por tres vías diferentes: hidroxigenación, descarboxilación y descarbonilación. El proceso tiene la ventaja sobre la transesterificación, que puede llevarse a cabo utilizando las refinerías de petróleo ya existentes sin la necesidad de una inversión de capital adicional.

En este proyecto se usó para la producción de biodiesel mediante hidrotratamiento, dos mezclas de aceites vegetales (las cuales se denominarán aceites sintéticos) que simularon la composición del aceite de dos especies de microalgas: *Chlorella vulgaris* y otra que ha sido propuesta por el Instituto Colombiano del Petróleo ICP-Ecopetrol, se planteó la utilización de aceites sintéticos de microalgas debido a la dificultad para adquirirlos directamente de las microalgas. Usar aceites vegetales como fuente para biocombustibles ofrecen ventajas evidentes, a pesar de estos beneficios los estudios reportados hasta el momento sobre hidrotratamiento de aceites son limitados; uno de esos trabajos será comparado en este proyecto.

1. CARACTERÍSTICAS DEL DIESEL Y BIODIESEL

1.1 ESPECIFICACIONES PARA EL USO DEL DIESEL

Se deben realizar una serie de ensayos para comprobar la calidad del Diesel y Biodiesel, para ello existen diferentes normativas en el proceso tanto en el ámbito de países europeos (Austria, Francia, Italia,...) como en el ámbito americano (ASTM y NBB). Las especificaciones propuestas por algunos de estos comités, se ilustran en la Tabla 1.

Tabla 1. Especificaciones para el uso del diesel en Colombia

Grado	Combustible automotor e industrial			
Referencia	ASTM D 975 / NTC 1438 (Norma Técnica Colombiana) / Resolución 1565 de Diciembre 27 de 2004, Resolución. 182087 de Diciembre 17 de 2007; Ley 1205 de 2008			
Actualización	Enero 01, 2010			
CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	MÉTODOS	MÍNIMO	MÁXIMO
Agua y Sedimento	mL/100 mL	ASTM D 1796(2)		0,05
Azufre	Ppm	ASTM D 4294(3)		500
Aromáticos	mL/100 mL	ASTM D 5186(4)		35
Cenizas	g / 100 g	ASTM D 482		0,01
Color ASTM		ASTM D 1500		3,0
Corrosión al Cobre, 3 h a 50 °C	Clasificación	ASTM D 130		2 (5)
Destilación :	°C	ASTM D 86		
Punto Inicial de Ebullición			Reportar	
Temp. 50% vol. Recobrado			Reportar	
Temp. 95% vol. Recobrado				360

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	MÉTODOS	MÍNIMO	MÁXIMO
Punto final de Ebullición			390	
Gravedad API	° API	ASTM D 4052(6)	Reportar	
Índice de Cetano (7)		ASTM D 4737(8)	45	
Numero de Cetano (9)		ASTM D 613(10)	43	
Punto de Fluidez	°C	ASTM D 97 (11)		3
Punto de Inflamación	°C	ASTM D 93	52	
Residuos Carbón Micro, (10 % fondos)	g / 100 g	ASTM D 4530		0,20
Viscosidad a 40 °C	mm ² /s	ASTM D 445	1,9	5,0
(1) Resolución 0447 de 2003 y NTC 1438				
(2) Método alternativo D-2709				
(3) Método alternativo D-2622				
(4) Métodos alternos: D-1319, Método Infrarrojo, UV-VIS, Espectrometría de masas				
(5) El valor 2 se refiere a valores 2a, 2b o 2c				
(6) Método alternativo D 1298, D 287				
(7) Válido para diesel producido en la destilación atmosférica del petróleo crudo, sin mezcla con otros componentes de refinería				
(8) Método alternativo D 976				
(9) Válido para diesel que contenga componentes provenientes de procesos de ruptura catalítica y/o térmica, y/o aditivos mejoradores de cetano.				
(10) Método alternativo D6890				
(11) Método alternativo D 5949				

Fuente. Ecopetrol. www.ecopetrol.com.co

1.2 PROPIEDADES DEL DIESEL Y BIODIESEL COMERCIAL

Las propiedades de un diesel y biodiesel comerciales dependen tanto del proceso de fabricación como de la naturaleza de la materia prima. El biodiesel en función de la naturaleza de la fuente, animal o vegetal, proporciona unas características particulares al nuevo combustible, como se explican en el Anexo A.

1.3 USO DEL DIESEL Y BIODIESEL

Al poseer el biodiesel, propiedades similares al combustible diesel de petróleo, ambos se pueden mezclar en proporciones adecuadas, sin generar problema alguno, ya que están diseñados para utilizarse como combustible en motores tipo diesel de automotores de trabajo medio y pesado que operan bajo condiciones de alta exigencia en vías y carreteras del país, o para generar energía mecánica y eléctrica, y en quemadores de hornos, secadores y calderas, también puede ser usado en máquinas tipo diesel de trabajo medio y pesado que trabajan fuera de carretera, tales como las usadas en actividades de explotación minera, agricultura, construcción, entre otros.

1.4 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL BIODIESEL FRENTE AL DIESEL COMERCIAL

Tabla 2. Ventajas y desventajas del biodiesel.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
<ul style="list-style-type: none"> • El biodiesel es un recurso renovable, biodegradable y no tóxico. • Por ser renovable, parte del dióxido de carbón emitido en la combustión no contribuye al efecto invernadero. • Es oxigenado, lo que hace que produzca menores emisiones de monóxido de carbón, de hidrocarburos no quemados y de partículas de humo. • Requiere pocas o ninguna alteración en el motor. • Puede contribuir a reducir la dependencia de combustible fósil del país. • Puede contribuir al desarrollo rural e industrial. • Puede generar oportunidades de empleo, especialmente en la agricultura. • Puede contribuir a la reducción de importaciones de diesel. 	<ul style="list-style-type: none"> • El biodiesel posee alrededor de 8% menos energía por litro que el diesel. • El biodiesel produce emisiones de NO_x mayores que las producidas por el diesel. Desde el punto de vista de contaminación ambiental, ésta es su única desventaja. • El biodiesel es un buen solvente, por lo que puede disolver sedimentos presentes en el sistema de combustible del motor y causar obstrucción de filtros en su primer uso en motores que operan con diesel. • El biodiesel se oxida con más rapidez que el diesel, característica que puede ser un problema para el almacenamiento a largo plazo para este producto. El biodiesel viejo se vuelve ácido y forma sedimentos saliendo de los estándares de calidad. • El producto no es compatible con algunos materiales, en especial algunos compuestos de caucho usados en conductos y sellos.

Fuente. CIRIA J. IGNACIO. www.wearcheckibenca.es

2. PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO DE ACEITES

2.1 ESTADO DEL ARTE

En el año de 1997, Huber et al¹, examinaron la viabilidad de la producción de biocombustibles a partir del hidrotreatmento de aceites vegetales; utilizaron aceite de girasol, aceite pesado de vacío (HVO) y mezcla de aceite de girasol-HVO, estos fueron tratados en un reactor de lecho fijo en presencia del catalizador NiMo/Al₂O₃ (3,9% NiO, el 18,0% en peso de MoO₃). Los catalizadores se presurizaron utilizando una mezcla de H₂S /H₂ (9% en volumen de H₂S), caudal de 450 ml / min, a presión atmosférica y 400 °C por 9 h. Las reacciones del hidrotreatmento catalítico se llevaron a condiciones de temperatura de 300 – 400 °C, presión de 50 bar, velocidad espacial de hidrógeno (LSHV por sus siglas en inglés) 4.97 h⁻¹ y relación hidrógeno/ aceite 1600 mlH₂ / ml. Concluyeron que los aceites vegetales y mezclas de aceite de girasol-HVO se pueden convertir a alcanos líquidos por tratamiento con hidrógeno en presencia de catalizadores de hidrotreatmento estándar, resaltando de esta manera el hidrotreatmento de aceites vegetales como una tecnología prometedora para la producción de biocombustibles líquidos.

En el año 2009, Guzmán et al² llevaron a cabo la hidrogenación de aceite crudo de palma (CPO), utilizando un catalizador de hidrotreatmento industrial (NiMo/Al₂O₃, Haldor Topsøe 217). Las partículas del catalizador eran de forma

¹ Huber George W, O'Connor Paul, Corma Avelino, Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. Received 5 March 2007; received in revised form 3 July 2007; accepted 3 July 2007 Available online 7 July 2007.

² A. Guzman, et al., Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale, Catal. Today (2010),doi:10.1016/j.cattod.2009.11.01

trilobe y de tamaño promedio de 1,8 mm, una longitud de 4,1 mm; se mezclaron con partículas de carburo de silicio inerte de diferentes tamaños, con el propósito de mejorar el patrón de flujo y condiciones térmicas. Los experimentos se llevaron a cabo con hidrógeno en una unidad de reactor de lecho usando CPO puro como alimento. Se estudiaron dos variables del proceso, presión de hidrógeno y tiempo en funcionamiento (TOS), manejando un rango de presión de 15-90 bar y de TOS de 0-14 días, utilizando en todos los experimentos una relación de hidrógeno/aceite 484 IN/l (Litros Normales/Litros); las muestras obtenidas fueron caracterizadas. Mediante estos análisis observaron un alto índice de cetano utilizando catalizadores convencionales e incluso al funcionar a presiones bajas, para presiones de hidrógeno de 40-90 bar los productos se convirtieron profundamente en parafinas en la gama diesel, sin embargo, a presiones más bajas de hidrogenación no pudo ser alcanzado plenamente y la aparición de intermediarios son identificadas en el producto.

2.2 HIDROTRATAMIENTO DE ACEITES SINTÉTICOS DE MICROALGAS

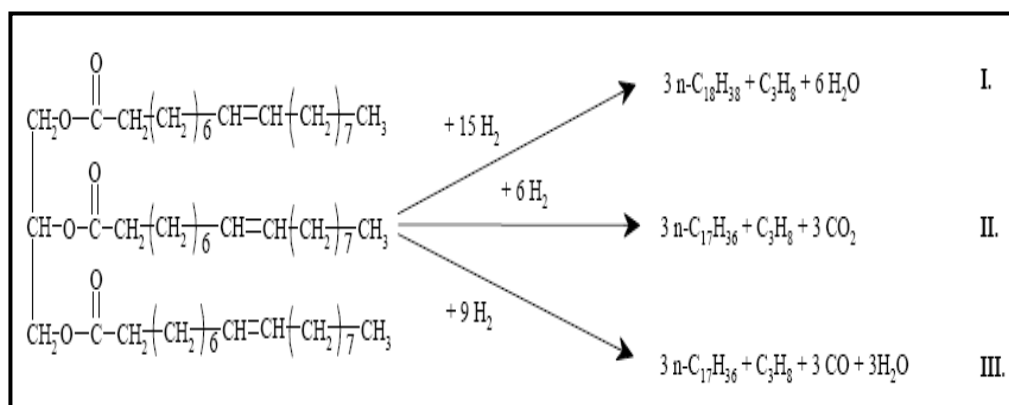
El hidrotratamiento, como conjunto de procesos, es una de las principales herramientas que tienen las refinerías para adaptar los combustibles a las especificaciones futuras y mejorar su calidad. Para ello es importante tener en cuenta tres aspectos importantes: reactividad de las cargas a las unidades de hidrotratamiento, condiciones de operación y catalizadores empleados.

Este proceso como tal consiste en hidrogenar el triglicérido con el fin de dividir éste en varias partes como mono-glicéridos, di-glicéridos y ácidos carboxílicos, los cuales se convierten en alcanos por tres vías diferentes: descarboxilación, descarbonilación e hidrogenación (deshidratación/hidrogenación). En la

Figura 1, se muestra las diferentes reacciones involucradas en el proceso de hidrotratamiento de aceites.

La hidrodesoxigenación (I), implica la conversión de los ácidos carboxílicos con hidrógeno para producir tres moléculas de n-parafinas, una molécula de propano y seis moléculas de agua, dicha reacción requiere más hidrógeno en comparación con las otras dos rutas (II Y III). Las descarboxilación (II), consiste en la conversión de un ácido carboxílico en un grupo metilo mas dióxido de carbono, y la descarbonilación (III), consta de hacer reaccionar el grupo carboxílico con hidrógeno para producir un grupo metilo, monóxido de carbono y agua. Estas reacciones ocurren simultáneamente.

Figura 1. Reacciones involucradas en el proceso de hidrotratamiento de aceites.



Fuente. TÓTH CSABA, KASZA TAMÁS, KOVÁCS SÁNDOR, BALADINCZ PÉTER, HANCSÓK JENŐ. Investigation of catalytic conversion of vegetable oil/gas oil mixtures. *University of Pannonia, Department of Hydrocarbon and Coal Processing*. Septiembre 21-22, 2009.

Para el caso de las rutas (II Y III), el número de carbonos que forman la parafina es menor que los carbonos en la cadena de los ácidos grasos, lo que significa menor rendimiento de carbono y una mayor tasa de emisión de dióxido de carbono, a diferencia de la ruta (I), el número de carbonos en la parafina es igual que en los ácidos grasos.

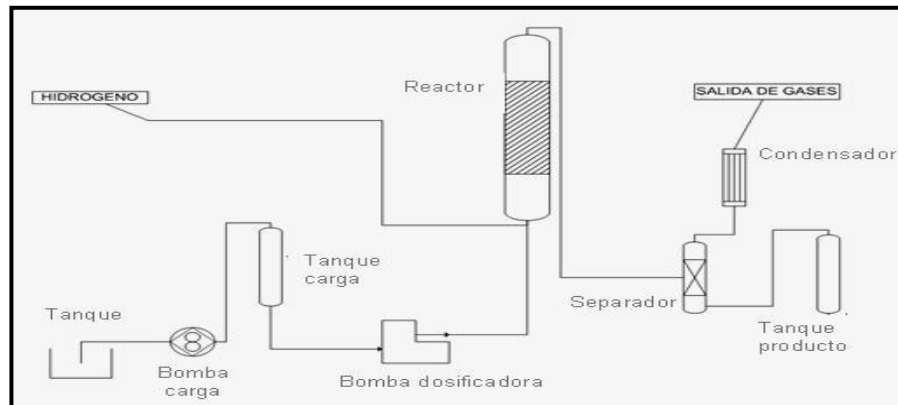
En la ruta (I Y III), además del producto principal se forman moléculas de agua como producto las cuales pueden ser fácilmente separadas, mediante separación de fases sin causar ningún problema para el medio ambiente, debido a que éstas son enviadas a la planta de tratamiento de aguas residuales ubicadas en el ICP-Ecopetrol.

2.3 DESCRIPCIÓN DE LA PLANTA PILOTO DE HIDROTRATAMIENTO DEL INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO (ICP)-ECOPETROL

Una planta piloto es una unidad experimental de proceso, utilizada para simular a pequeña escala las condiciones reales o futuras de una planta industrial, permitiendo el control y la adquisición de datos.

La descripción de la planta de hidrotratamiento se basa en el diagrama ilustrado en la Figura 2, la cual se encuentra constituida por un tanque en el que se tiene el aceite a hidrotratar, seguido por una bomba tipo carga que permite inyectar el aceite al tanque de carga. Se cuenta con una corriente de hidrógeno la cual se une con la corriente de carga líquida proveniente de la bomba dosificadora para luego entrar al reactor catalítico; a continuación de éste se encuentra un separador seguido de un tanque de producto y un condensador.

Figura 2. Esquema de la planta piloto empleada.



Fuente. NÚÑEZ ISAZA MANUEL LAUREANO & PRADA VILLAMIZAR LAURA PATRICIA. Desempeño de biocombustibles en motores diesel, Revista Energética Número 38. Diciembre de 2007

2.4 TIPOS DE CARGAS A HIDROTRATAR EN LA PLANTA PILOTO

Los tipos de carga corresponden a dos aceites de microalgas: de la especie *Chlorella vulgaris* y uno suministrado por el Instituto Colombiano del Petróleo, ICP-Ecopetrol. Estos aceites están constituidos por una mezcla de triglicéridos, los cuales consisten en tres ácidos grasos ligados a una molécula de glicerina. Estos ácidos grasos por lo general son distintos entre sí; pueden ser saturados o insaturados. Los ácidos grasos pueden ser desde 12 carbonos de cadena hasta 22 y 24 carbonos de extensión de cadena.

Petkov & García (2007) determinaron la composición del aceite de tres especies de la microalga *Chlorella* cultivadas bajo distintas condiciones de crecimiento. Confirmaron la presencia de ácidos grasos de cadena carbonada 14:0, 16:0, 16:1, 16:2, 16:3, 18:0, 18:1, 18:2, y α -18:3, y establecieron que cualquier excepción a este perfil lipídico corresponde a impurezas presentes en el cultivo de las microalgas.

La composición del aceite de algas suministrada por el ICP-Ecopetrol incluye ácidos grasos de cadena carbonada 16:0, 18:0, 18:1, 18:2 y 18:3 presentados en la Tabla 3, agrupados según su grado de insaturación.

Tabla 3. Perfil de ácidos grasos suministrado por el ICP-Ecopetrol.

TIPO DE ACIDO GRASO	% MÁSIKO
Saturados	11,20
mono-insaturados	73,87
di-insaturados	13,79
tri-insaturados	1,13

Fuente. Instituto Colombiano del Petróleo-Ecopetrol

2.5 CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA PLANTA DE HIDROTRATAMIENTO

Las condiciones a las cuales se lleva a cabo el hidrotratamiento en la unidad denominada U-700 del ICP-Ecopetrol están establecidas en el protocolo Unidad de Servicios Técnicos y Laboratorios Planta Piloto de Hidrotratamiento, 2008, página 9.

Estas condiciones, que se refieren a la temperatura T , presión P , velocidad espacial de líquido por hora LHSV, flujo de hidrógeno F_{H_2} y relación hidrógeno/aceite $R_{H_2/Aceite}$, son ilustradas en la Tabla 4 y se describen tales condiciones en el Anexo B.

Tabla 4. Condiciones de operación de la unidad de Hidrotratamiento.

VARIABLE DE OPERACIÓN	SÍMBOLO	CONDICIONES	UNIDADES
Presión	P	1-90	bar
Temperatura	T	200-400	$^{\circ}C$
Velocidad espacial del líquido por hora	LHSV	0.1-10	h^{-1}
Relación hidrógeno/aceite	$R_{H_2/Aceite}$	300-500	LN/L

Fuente. A. Guzman, et al., Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale, Catal. Today (2010), doi:10.1016/j.cattod.2009.11.01

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS DE ACEITES SINTÉTICOS DE MICROALGAS

Siguiendo la metodología desarrollada en el 2009 por Plata V.[6], para la producción de una mezcla de aceites vegetales cuya composición simula la del aceite de la microalga *Chlorella vulgaris*, se procedió a determinar las cantidades de cuatro aceites vegetales, necesarias para la elaboración de una mezcla cuya composición simule la del aceite de microalgas suministrado por el ICP.

Después de probar diferentes combinaciones de aceites, se encontró que la mezcla de aceite de oliva y de colza cumple el requerimiento matemático expresado mediante el sistema de ecuaciones lineales constituido por las Ecuaciones 1, 2, 3 y 4; tales ecuaciones representan el balance de masa de ácidos grasos saturados, mono-insaturados, di-insaturados y tri-insaturados en una unidad ideal de mezclado, a la que entran los aceites y de la que sale el aceite sintético.

$$W_B X_{B1} + W_C X_{C1} + W_D X_{D1} + W_E X_{E1} = W_A X_{A1} \quad \text{[Ecuación 1]}$$

$$W_B X_{B2} + W_C X_{C2} + W_D X_{D2} + W_E X_{E2} = W_A X_{A2} \quad \text{[Ecuación 2]}$$

$$W_B X_{B3} + W_C X_{C3} + W_D X_{D3} + W_E X_{E3} = W_A X_{A3} \quad \text{[Ecuación 3]}$$

$$W_B X_{B4} + W_C X_{C4} + W_D X_{D4} + W_E X_{E4} = W_A X_{A4} \quad \text{[Ecuación 4]}$$

W representa la masa de aceite, Xij la composición másica en el aceite i de los ácidos grasos j, A aceite de microalgas, B aceite de oliva, C aceite de girasol, D aceite de linaza, E aceite de colza, 1 saturados, 2 mono-insaturados, 3 di-insaturados y 4 tri-insaturados. Las cantidades así calculadas para preparar 1 kg de esta mezcla se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Cantidades másicas de los componentes de un 1 Kg de mezcla de aceites sintéticos.

MEZCLA	COMPONENTE DE LA MEZCLA	MASA (g)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Aceite de Linaza	729,22
	Aceite de Girasol	240,08
	Aceite de Oliva	8,76
	Superestearina de Palma	21,91
Microalga ICP-Ecopetrol	Aceite de Oliva	615,3
	Aceite de Colza	384,6

Fuente. PLATA V, KAFAROV V, MORENO N. "Producción de Biocombustibles de Tercera Generación: Transesterificación de Aceite Sintético de Microalgas para la Producción de Biodiesel". En IV Simposio de Química Aplicada. Armenia, Colombia, Septiembre, 2009

Posteriormente se prepararon 10,5 l de aceite sintético de *Chlorella vulgaris* y 7 l del aceite sintético de microalga suministrado por el ICP-Ecopetrol. La mezcla sintética de aceite de colza y aceite de oliva fueron analizadas por el laboratorio de cromatografía de la Universidad Industrial de Santander.

3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO

Una vez preparadas y deshidratadas, los aceites sintéticos son llevados a la unidad de Hidrotratamiento (U700) del Instituto Colombiano del Petróleo. Inicialmente se procedió³ a estabilizar la unidad precalentando la cabina donde se encuentra la carga (aceite) a 150°C para que la bomba difusora no presente inconvenientes posteriormente. Una vez el aceite ingresó al reactor se acondicionó el proceso según los rangos de operación mostrados en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones de operación para el Hidrotratamiento de las mezclas de aceite sintético.

VARIABLE DE OPERACIÓN	Mezcla de aceite sintético de <i>Chlorella vulgaris</i>			Mezcla de aceite sintético de microalga ICP		
	CORRIDA 1	CORRIDA 2	CORRIDA 3	CORRIDA 1	CORRIDA 2	CORRIDA 3
T	350 °C	350 °C	350 °C	350 °C	350 °C	350 °C
P	40 bar	60 bar	90 bar	40 bar	60 bar	90 bar
LHSV	2 h ⁻¹	2 h ⁻¹	2 h ⁻¹	2 h ⁻¹	2 h ⁻¹	2 h ⁻¹
RH ₂ /Aceite	120 ml	120 ml	120 ml	120 ml	120 ml	120 ml
FH ₂	472 ml	472 ml	472 ml	472 ml	472 ml	472 ml

Fuente. Autores del proyecto

³ Procedimiento Unidad 700 Cata-test. Ecopetrol – ICP, Unidad de Servicios Técnicos y Laboratorios Planta Piloto de Hidrotratamiento.2008. pagina9.

La etapa de estabilización y barrido tuvo una duración de 4 horas; en cada corrida se empleó aproximadamente un galón de cada mezcla. El muestreo de productos se realizó contando desde el momento en que se logró la estabilización. Las muestras que se obtuvieron en cada corrida se caracterizaron de acuerdo con el esquema propuesto por el Instituto Colombiano del Petróleo, que se presenta en el Anexo C. Este esquema permite determinar si el biodiesel cumple con los requerimientos establecidos para este tipo de combustible. Las muestras se identificaron siguiendo los protocolos establecidos en los manuales de procedimientos técnicos que hacen parte del manual de calidad de Ecopetrol.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 ANÁLISIS DEL PERFIL DE ÁCIDOS GRASOS DE LA COMPOSICIÓN DEL ACEITE DE MICROALGAS SUMINISTRADA POR EL ICP-ECOPETROL

Tabla 7. Perfil de ácidos grasos de la composición suministrada por el ICP-Ecopetrol.

TIPO DE ÁCIDO GRASO	% Másico Microalga ICP-Ecopetrol	% Másico Laboratorio Cromatografía
Saturados	11,20	13,2
mono-insaturados	73,87	73,5
di-insaturados	13,79	10,7
tri-insaturados	1,13	2,6

Fuente. Autores del proyecto

La Tabla 7 presenta el perfil de ácidos grasos de la composición suministrada por el ICP-Ecopetrol del aceite de microalgas y de la mezcla de aceite de colza y oliva determinado por el laboratorio de cromatografía de la Universidad Industrial de Santander, agrupado según su grado de saturación. Se observa que sus valores son cercanos. La discrepancia puede deberse al uso de los perfiles de ácidos grasos reportados en la literatura para estos aceites en el cálculo de las cantidades requeridas para la preparación de la mezcla, los cuales pueden ser diferentes a los de los aceites comerciales finalmente utilizados.

4.2 ANÁLISIS DE CARGAS PARA EL PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO

La Tabla 8 presenta algunas de las propiedades del aceite crudo de palma (ACP), Mezcla sintética *Chlorella Vulgaris*, Mezcla sintética ICP determinadas. Se destacan la alta viscosidad de los tres y el punto de nube alto del aceite de palma y de *Chlorella vulgaris*. Sus valores elevados afectan el funcionamiento del motor, razón por la cual, los aceites no pueden ser empleados directamente como combustibles. Tales diferencias son superadas mediante el hidrotratamiento de los aceites.

Tabla 8. Esquema de caracterización de cargas para el hidrotratamiento

PROPIEDAD	UNIDAD	ACP	Mezcla sintética <i>Chlorella Vulgaris</i>	Mezcla sintética ICP
Índice de cetano	Ninguna	-	-	-
Viscosidad Cinemática a 40°C	mm ² /S	40,33	29,1	37,84
Densidad a 15°C	Kg/m ³	0,9139	0,9291	0,9175
Gravedad API a 60°F	°API	23,3	20,7	22,6
Punto de Inflamación	°C	275	315	315
Punto de Nube	°C	23	16	-10
Número de Bromo	gr Br ₂ /100 gr	52,9	74,34	50,82
Número de Ácido	mgKOH/g	7,392	0,239	0,412

Fuente. Pruebas de laboratorio, Instituto Colombiano del Petróleo ICP-Ecopetrol

En la Tabla anterior se resalta el número de bromo en la mezcla de aceite sintético de *Chlorella vulgaris*, el cual da una idea de las insaturaciones que contiene dicha mezcla y por tanto de la dificultad para su saturación a presiones bajas de hidrógeno, aunque las propiedades en frío como el punto de fluidez se mejoran.

4.3 COMPARACIÓN DEL BIODIESEL OBTENIDO CON EL BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE CRUDO DE PALMA

Tabla 9. Comparación de las propiedades específicas del Biodiesel a partir de ACP y Biodiesel obtenido a diferentes presiones

PROPIEDAD	UNIDAD	LÍMITES	BODIESEL (ACP)		BODIESEL 1 (<i>Chlorella vulgaris</i>)		BODIESEL 2 (ICP)		
			40 (bar)	90 (bar)	40 (bar)	90 (bar)	40 (bar)	90 (bar)	
Índice de cetano	Ninguna	45 Mín	92,5	96,1	79,13	79,9	97,7	98,3	
Viscosidad Cinemática a 40 °C	mm ² /S	1,9-6,0	3,6918	3,422	4,822	4,589	3,625	3,795	
Densidad a 15 °C	g/ml	0,86-0,9	0,79	0,7838	0,8081	0,8044	0,7862	0,7873	
Gravedad API a 60°C	°API	30-70	48	49	43,5	44,3	48,4	48,1	
Color	-	0.5-3	0,7	0,4	1,5	0,5	0,5	0,5	
Estabilidad Térmica	% Refracción	Mín 70	99	99	99	99	99	99	
Número de Bromo	gr Br ₂ /100 gr	-	5,75		6,4	0,4	0,41	0,4	
Número Ácido	mgKOH/g	0,5 Máx	1,5		3,746	<0,100	<0,100	<0,100	
Tablas de cortes	DESTILACIÓN SIMULADA (%)								
	IBP-221,0 °C 221,0-344,0°C 344,0°C-FBP	°C	360 Máx	0,9	0,2	2,3	2,3	1,1	1
				89,9	97,3	77,1	78,4	91,7	92
				8,2	1,5	19,6	18,3	6,2	6

Fuente. Pruebas de laboratorio, Instituto Colombiano del Petróleo ICP-Ecopetrol

Se observa en la Tabla 9 una mejora en algunas propiedades con el hidrotratamiento de las mezclas de Aceite sintético *Chlorella vulgaris* (Biodiesel 1), y Aceite sintético Instituto Colombiano del Petróleo (Biodiesel 2).

La densidad del biodiesel 2 sintetizado a partir de la mezcla de aceites es similar a la del biodiesel obtenido a partir de aceite crudo de palma, de esta manera se observa que el biodiesel 2 producto del hidrotratamiento de la mezcla de aceites sintético *Chlorella vulgaris* posee casi la misma energía térmica. Aunque la densidad obtenida por el biodiesel 1 sigue siendo alta y puede influir negativamente en los resultados para algunas propiedades.

Por otra parte el color que posee el biodiesel 2 a cualquier presión es más claro comparado con el biodiesel a partir de ACP, lo cual puede ser una ventaja al evaluar una posible contaminación del producto, aunque el color que posee el biodiesel 1 a 40 bar, es más oscuro que las dos muestras mencionadas anteriormente.

El número de Bromo y el número ácido del biodiesel 1, es significativamente alto a la presión de 40 bar, comparado con el biodiesel ACP y el biodiesel 2; estas propiedades dan idea de la cantidad de insaturaciones alifáticas y de ácidos grasos libres que contiene estos biocombustibles; este resultado se obtuvo debido a que la presión del proceso no es suficiente a esta condición para que se efectúe la conversión de los ácidos grasos presentes en la mezcla a alcanos.

En la tabla de cortes se muestran productos con puntos de ebullición entre los IBP-221 °C (rango de la gasolina), 221-344 °C (rango diesel) y 344 °C- FBP (rango de productos más pesados).

Como se puede observar los cambios más notables se obtienen de los productos con puntos de ebullición más alto que 221 °C. A presión de 90 bar, se forman mayor porcentaje en volumen de productos con puntos de ebullición en la gama diesel, mientras que el biodiesel a partir de aceite crudo palma presenta baja formación de productos livianos y pesados, las mezclas hidrotratadas presentan porcentajes significativos de dichos compuestos; se puede observar que para el biodiesel 1 a cualquier presión, existe una formación alta de compuestos en el rango de productos pesados, esto puede presentarse debido a posibles formaciones de ceras o parafinas indeseadas.

4.4 EVALUACIÓN DEL BIODIESEL OBTENIDO SEGÚN LAS ESPECIFICACIONES DE CALIDAD DEL DIESEL COMERCIAL.

Debido a la dificultad para adquirir aceite de microalgas, resultan satisfactorios los resultados obtenidos en el desarrollo de este proyecto a partir de las mezclas de aceites vegetales cuya composición simula la de los aceites de las dos especies de microalgas estudiadas. De esta forma es posible comparar algunas propiedades del biodiesel obtenido mediante el hidrotratamiento, teniendo como referencia las especificaciones de la ASTM D975/ NTC 1438 (Norma Técnica Colombiana) como requisito de calidad para el Diesel Convencional.

Tabla 10. Evaluación de las propiedades específicas del Biodiesel obtenido según las especificaciones de calidad a diferentes presiones.

PROPIEDAD	UNIDAD	METODO	DIESEL	BODIESEL 1 (Chlorella vulgaris)			BODIESEL 2 (ICP)		
				40 (bar)	60 (bar)	90 (bar)	40 (bar)	60 (bar)	90 (bar)
Agua	ppm	Agua por Karl Fischer	50-1000 ppm	670	1072	4715		611	146
Color	-	ASTM D1500	Máx. 3,0	1,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Corrosión al Cobre	-	ASTM D130	Máx. 2,0	3b	3a	1a	2c	2e	1a
Destilación	°C	ASTM D86							
Punto inicial de ebullición			Reportar	59,6	95,5	69,2	122,1	146,5	150,1
Temp. 50% Vol. Recobrado			Reportar	310,5	311,1	315,2	311	310,7	314,3
Temp. 95% Vol. Recobrado			Máx. 360	490,3	485,1	477,9	398	377,4	390,2
Punto final de ebullición			Máx. 390	597,7	594,1	578,9	499,3	494,6	492,6
Gravedad API	°API	ASTM D4052	30-70	43,5	43,8	44,3	48,4	48,3	48,1
Índice de cetano	-	ASTM D4737	Mín. 45	79,13	79,7	79,9	97,7	98,2	98,3
Punto de fluidez	°C	ASTM D97	Máx. 3	15	15	15	21	21	21
Viscosidad a 40°C	mm ² /s	ASTM D445	1,9-5,0	4,822	4,837	4,589	3,625	3,668	3,795

Fuente. Pruebas de laboratorio, Instituto Colombiano del Petróleo ICP-Ecopetrol

La Tabla 10 muestra los resultados de algunas propiedades del biodiesel a partir de Aceite sintético *Chlorella vulgaris* (Biodiesel 1), y biodiesel a partir de la composición suministrada por el Instituto Colombiano del Petróleo (Biodiesel 2), Obtenido a 40, 60 y 90 bar.

Dentro de las propiedades que se mejoraron con el proceso se encuentran el índice de cetano y la gravedad API, indistintamente de la presión empleada. De igual forma, la viscosidad a 40°C y el color se mantienen en los rangos que especifica la Norma Técnica Colombiana. Sin embargo, el punto de fluidez superó el valor máximo permitido, por lo que no podría ser utilizado puro en climas con bajas temperaturas.

Por el contrario, el contenido de agua y la corrosión al cobre fueron afectadas por los cambios en la presión, encontrándose que para ambas muestras de biodiesel, los valores respectivos para la corrosión al cobre disminuyen al aumentar la presión; no obstante, el contenido de agua del biodiesel 1 aumentó al incrementarse la presión (llegando a superar el valor máximo permitido) mientras que para el biodiesel 2 se cumple lo contrario, ofreciendo éste las mejores propiedades. Pero su uso requeriría aditivos o mezcla con diesel comercial que mejoren su fluidez.

6. CONCLUSIONES

- ✓ El hidrotreatmento de aceite sintético de microalgas realizado en los rangos de operación establecidos por el Instituto Colombiano del Petróleo ICP-Ecopetrol en su unidad de hidrotreatmento, produce un biodiesel cuyas propiedades cumplen los requerimientos contemplados en las normas ASTM D 975 y NTC 1438 (Norma Técnica Colombiana).
- ✓ Las propiedades del biodiesel obtenido a partir de las dos mezclas sintéticas se encuentran entre los rangos permitidos por la Norma Técnica Colombiana, sin embargo las propiedades del biodiesel cuya composición suministrada por el ICP-Ecopetrol del aceite de microalgas son similares a las del biodiesel a partir de aceite crudo de palma, razón por la cual puede considerarse como un sustituto eventual de este.
- ✓ El hidrotreatmento de aceites sintéticos de microalgas puede producir un biodiesel de mejor índice de cetano, color, contenido de agua y con una viscosidad semejante que se encuentran entre los rangos permitidos; no obstante, su punto de fluidez es mayor, por lo que exige el uso de aditivos que mejoren esta propiedad en climas con bajas temperaturas.
- ✓ Los resultados favorables obtenidos en el hidrotreatmento de aceites sintéticos de microalgas predicen la importancia que puede tener el uso de aceite de microalgas como materia prima en un futuro sin verse afectada la seguridad alimentaria, dada la privilegiada ubicación geográfica y biodiversidad con que cuenta nuestro país.

7. RECOMENDACIÓN

Se recomienda la evaluación del efecto de otras variables de operación, por ejemplo la temperatura, sobre las propiedades del biodiesel sintetizado mediante hidrotratamiento.

BIBLIOGRAFÍA

1. **W. HUBER George, O'CONNOR Paul, CORMA Avelino.** Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. 2007.
2. **AATOLA Hannu, LARMI Martti, SARJOVAARA Teemu.** Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NO_x, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine. Helsinki University of Technology. 2008.
3. **CIRIA, J.I.** Propiedades Y Características De Combustibles Diesel Y Biodiesel. Virtual Pro. Recuperado el 13 de Agosto de 2007, de <<http://www.revistavirtualpro.com/vpnew/index.htm>>
4. Especificaciones del combustible DIESEL [consultado 10 de mayo 2010]. Disponible en <<http://www.fim.utp.ac.pa/bibliotecas/cursos/aditivos-para-los-lubricantes-y-combustibles/especificaciones-del-combustible-diesel>>
5. **GUZMAN A., et al.,** Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale, Catal. Today (2010),doi:10.1016/j.cattod.2009.11.01

6. **PLATA V, KAFAROV V, MORENO N.** “Producción de Biocombustibles de Tercera Generación: Transesterificación de Aceite Sintético de Microalgas para la Producción de Biodiesel”. En IV Simposio de Química Aplicada. Armenia, Colombia, Septiembre, 2009

7. Procedimiento Unidad 700 Catatest. Ecopetrol – ICP, Unidad de Servicios Técnicos y Laboratorios Planta Piloto de Hidrotratamiento.2008. Página.9

8. **NÚÑEZ ISAZA Manuel Laureano & PRADA VILLAMIZAR Laura Patricia.** Desempeño de biocombustibles en motores diesel, Revista Energética Número 38. Diciembre de 2007.

9. **TÓTH CSABA, KASZA TAMÁS, KOVÁCS SÁNDOR, BALADINCZ PÉTER, HANCSÓK JENŐ.** Investigation of catalytic conversion of vegetable oil/gas oil mixtures. University of Pannonia, Department of Hydrocarbon and Coal Processing. Septiembre 21-22, 2009.

10. **REYNOLDS Robert E.** – Principal Author President Downstream Alternatives, Inc. South Bend, IN. Changes in Diesel Fuel

11. **MIKULECA J, CVENGROŠ J, JORÍKOVÁ L, BANIČA M, KLEINOVÁ A.** Production of diesel fuels from waste triacylglycerols by Hydrodeoxygenation. Slovak Republic. 2009

ANEXOS

ANEXO A.

ANEXO A1. Propiedades específicas del diesel y biodiesel comercial.

PROPIEDADES ESPECÍFICAS DEL DIESEL Y BODIESEL COMERCIAL	
PUNTO DE INFLAMACIÓN	Este parámetro generalmente se determina para satisfacer temas legales de seguridad. También es útil para conocer si existe una cantidad excesiva de alcohol no reaccionado en el proceso de obtención en el caso de biodiesel.
VISCOSIDAD	Debe poseer una viscosidad mínima para evitar pérdidas de potencia debida a la fugas en la bomba de inyección y en el inyector. Además, le da la característica de lubricidad al sistema de combustible.
DENSIDAD	Da idea del contenido en energía del combustible. Mayores densidades indican mayor energía térmica y una economía de combustible mejor.
CENIZAS SULFATADAS	<p>Los materiales que forman cenizas en un Biodiesel se pueden presentar de tres formas:</p> <ul style="list-style-type: none">➤ Sólidos abrasivos.➤ Jabones metálicos solubles.➤ Catalizadores no eliminados en el proceso. <p>En el caso del diesel, normalmente solo aparecen los primeros o gomas solubles. Tanto los sólidos abrasivos como los catalizadores no eliminados favorecen al desgaste del inyector, bomba de inyección, pistón y anillos, además de contribuir a la formación de depósitos en el motor.</p>

AZUFRE	Contribuye el desgaste del motor y a la aparición de depósitos que varían considerablemente en importancia dependiendo en gran medida de las condiciones de funcionamiento del motor.
CORROSIÓN A LA LAMINA DE COBRE	Mediante la comprobación del desgaste de una lamina de cobre se puede observar si existen en el sistema compuestos corrosivos y/o presencia de ácidos que puedan atacar al cobre o a aleaciones de cobre como el bronce que forman parte del sistema de combustible.
NÚMERO DE CETANO	Es una medida de la calidad de ignición de un combustible e influye en las emisiones de humo y en la calidad de la combustión. Un bajo Número de Cetano conlleva a ruidos en el motor, prolongando el retraso de la ignición y aumentando el peso molecular de las emisiones.
ÍNDICE DE YODO	Indica la tendencia a la oxidación de un biodiesel porque da idea del grado de insaturaciones que poseen sus esteres.
PUNTO DE NUBE	Indica la temperatura a la cual empieza a precipitar ciertos compuestos del combustible (parafinas, materia insaponificable,..). Es una medida muy importante a tener en cuenta cuando se usa el motor en climas fríos.
AGUA Y SEDIMENTOS	El agua se puede formar por condensación en el tanque de almacenamiento. El biodiesel puede absorber hasta 40 veces más agua que el Diesel. Los sedimentos pueden ser debidos principalmente a un mal proceso de purificación del combustible o contaminación. Afectan principalmente a la temperatura de cristalización y al Número de Cetano.
RESIDUO CARBONOSO	Da una idea de la tendencia del combustible a formar depósitos carbonosos.
DESTILACIÓN	Indica la temperatura máxima a la que se debe evaporar el combustible a unas condiciones de presión y temperaturas dadas: <ul style="list-style-type: none"> ➤ El Biodiesel a la temperatura de 360 °C tiene que estar al 90% destilado, según la norma ASTM D1160. ➤ El Diesel a la temperatura de 360 °C tiene que estar al 90% destilado, según la norma ASTM D86.
NUMERO ACIDO, TAN	Determina el nivel de ácidos grasos, o generados por degradación, que se presentan en el combustible. Si posee un alto grado de acidez se formaran una cantidad importante de depósitos producirá corrosión en el sistema.

CONTENIDO EN METALES (NA, K, P,...) Y ÁCIDOS GRASOS	Contribuyen al aumento del residuo carbonoso de manera notable y también a las cenizas, generando residuos inorgánicos parcialmente quemados. Además, también se pueden formar jabones que se colmatan los filtros del combustible.
LUBRICIDAD	Es la cualidad de un líquido para proporcionar una lubricación adecuada para prevenir el desgaste entre dos superficies en movimiento. Los combustibles con un contenido bajo en azufre o baja viscosidad tienden a tener una lubricidad menor.
GLICERINA LIBRE	Determina el nivel de glicerina no enlazada presente en el Biodiesel. Su presencia normalmente se debe a una mala purificación del biodiesel.
GLICERINA TOTAL	Determina la cantidad de glicerina enlazada y no enlazada presente en el combustible.
CONTENIDO EN ALCOHOL	Puede provocar problemas de lubricidad y en el Número de Cetano. Desde el punto de vista de seguridad el Punto de inflamación disminuye. Por otro lado, junto a la presencia de alcohol puede venir asociada glicerina disuelta en este con los consiguientes problemas antes comentados.
ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN	<p>Se determina la vida de almacenamiento y la degradación potencial de un combustible durante su almacenamiento. La oxidación de un combustible suele venir acompañada de la formación de gomas solubles e insolubles que pueden actuar de la siguiente manera:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Gomas insolubles. Problemas de colmatación de filtros. ➤ Gomas solubles. Formación de depósitos en la punta del inyector y fallos en las boquillas de los inyectores. Además, dicha estabilidad a la oxidación se puede ver alterada por los diversos contaminantes que pueden estar presentes en el biodiesel.

FUENTE. CIRIA J. IGNACIO. www.wearcheckibenca.es

ANEXO B.

Anexo 11. Parámetros básicos en el proceso de hidrotratamiento.

PARÁMETRO	SÍMBOLO	DESCRIPCIÓN
Velocidad espacial	LSVH	<p>Es la medida de la cantidad e carga que se procesa por volumen de catalizador en un periodo de tiempo determinado.</p> <p>Controla el tiempo de residencia de los reactivos en el lecho catalítico.</p>
Presión parcial de hidrogeno	P	<p>La presión parcial de hidrogeno es función de la presión total del reactor, el flujo de circulación de hidrogeno y la pureza del mismo, afecta directamente las velocidades de saturación de olefinas y desoxigenación manteniendo el resto de las condiciones constantes.</p>
Temperatura	T	<p>A temperaturas inferiores a 280 °c las velocidades de reacción tienden a disminuir y arriba de 410 °c ocurren reacciones indeseables generando de ligero a excesivo depósito de carbón sobre el catalizador.</p>
Relación hidrógeno/aceite	RH ₂ /ACEITE	<p>Se encarga de mantener el contacto físico entre el hidrógeno, catalizador y aceite.</p> <p>De esta manera el hidrógeno estará disponible en todo momento en los sitios donde las reacciones químicas tienen lugar.</p>

Fuente. Autores del proyecto.

ANEXO C

Anexo 12. Esquema de caracterización de carga y productos del proyecto.

Análisis de Laboratorio en ECP-ICP	Volumen requerido, mL	Carga	Producto
Densidad D 4052	5	x	X
Gravedad API D 4052	5	x	X
Viscosidad a 40°C D 445	100	x	X
Índice de cetano D 4737	105		X
Estabilidad térmica D 6468	100		X
Estabilidad oxidación Rancimat	350		
Residuo de Carbón Micro CCR D4530	5	x	X
Numero de ácido D 665	20	x	X
Índice de yodo ISO 3961	100	x	X
Agua por Karl Fischer E 1064	10	x	X
Corrosión en lamina de Cu D 130	60	x	X
Índice de refracción a 70°C D 1218	100	x	X
Lubricidad HFR2 D 6079	10		X
Punto de inflamación D 93	100		X
Punto de nube D 2500	75		X
Punto de fluidez D 97	75	x	X
Calor de combustión D 240	5	x	X
ColorD1500	50	x	X
Masas, Hidrocarburos total cualitativos GC/MSD	5		X
Numero de Bromo D1159	20	x	X
Análisis Cuantitativo metales	10		
Destilación D 86	100		X
Destilación alta Temp. fondos 100-740°C	10	x	
Número de cetano	3700		X
Volumen total por set de pruebas	5522	970	4962

FUENTE. Procedimiento Unidad 700 Catatest. Ecopetrol – ICP, Unidad de Servicios Técnicos y Laboratorios Planta Piloto de Hidrotratamiento.2008.