

**INCORPORACIÓN DEL ACEITE DE PIRÓLISIS DE BIOMASA
LIGNOCELULÓSICA EN PROCESOS CONVENCIONALES DE REFINACIÓN**

JOSÉ ARISTÓBULO SARMIENTO CHAPARRO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

**INCORPORACIÓN DEL ACEITE DE PIRÓLISIS DE BIOMASA
LIGNOCELULÓSICA EN PROCESOS CONVENCIONALES DE REFINACIÓN**

JOSÉ ARISTÓBULO SARMIENTO CHAPARRO

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de
Magíster en Ingeniería Química**

DIRECTORA

PROF. Sonia Azucena Giraldo Duarte

CO-DIRECTOR

DR. Luis Javier Hoyos Marín

DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

DEDICATORIA

A ese amigo tan especial que tengo y quien dio hasta su vida por mí, que jamás me abandona y me soporta en mis momentos más difíciles.

Con amor infinito a mi esposa Johana María y a mis hijos Santiago José y Sara Lucía. Definitivamente los motores que me impulsan día a día para avanzar en mis metas.

A mis padres Don Aristóbulo y Doña María quienes siempre apostaron por mí.

AGRADECIMIENTOS

A ECOPETROL S.A. por la financiación de este proyecto a través del Instituto Colombiano de Petróleo y su grupo de investigación en Biocombustibles Avanzados. Dra. Julia Raquel Acero y Dr. Edgar Castillo.

A la Doctora Sonia Giraldo por su tiempo y orientación durante el desarrollo de esta investigación.

Al Doctor Luis Javier Hoyos por su dedicación en la co-dirección de este proyecto, además por sus conocimientos brindados y valiosos aportes.

A todos los compañeros de trabajo del Centro de Investigación en Refinación y Biocombustibles del ICP y al grupo de Investigación en Biocombustibles Avanzados del ICP, especialmente al Ing Giovanni Olarte.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. SECCIÓN EXPERIMENTAL.	22
1.1 OBTENCIÓN DEL ACEITE DE PIRÓLISIS.	22
1.2 DESTILACIÓN REACTIVA DEL ACEITE CRUDO DE PIRÓLISIS.	26
1.2.1 Condiciones de Reacción	26
1.2.2 Caracterización Química del Aceite Pirólisis Crudo y Esterificado	28
1.3 HIDROTRATAMIENTO DEL ACEITE DE PIRÓLISIS CRUDO Y ESTERIFICADO.	29
1.3.1 Hidrotratamiento del Aceite de Pirólisis Crudo y Esterificado	29
1.3.2 Hidrotratamiento del Aceite de Pirólisis Crudo y Esterificado en Coprocesamiento con Corrientes de Refinería	30
1.3.3 Caracterización Química de las Cargas, Productos de Reacción y Catalizador.	31
1.4 CRAQUEO CATALITICO DEL ACEITE DE PIRÓLISIS CRUDO Y ESTERIFICADO.	33
1.4.1 Condiciones de Reacción Craqueo Catalítico del Aceite de Pirólisis Crudo y Esterificado en Coprocesamiento con Corrientes de Refinería	33
1.4.2 Caracterización Química de las Cargas, Productos de Reacción y Catalizador.	34
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
2.1 PRODUCCIÓN DE ACEITE DE PIRÓLISIS.	36
2.2 DESOXIGENACIÓN DEL ACEITE DE PIRÓLISIS POR DESTILACIÓN REACTIVA	38

2.3 HIDROTRATAMIENTO DIRECTO DEL ACEITE DE PIRÓLISIS CRUDO Y ESTERIFICADO.	41
2.4 HIDROTRATAMIENTO EN COPROCESAMIENTO DEL ACEITE DE PIRÓLISIS CRUDO Y ESTERIFICADO.	48
2.4.1 Evaluación Actividad Catalítica	48
2.4.2 Evaluación del Hidrotratamiento del Aceite de Pirólisis	49
2.4.2.1 Evaluación Rendimientos y Consumo de Hidrógeno	50
2.4.2.2. Caracterización de las Cargas y Productos Líquidos de Reacción	52
2.4.2.3. Caracterización de los Productos Gaseosos de Reacción	60
2.4.2.4. Caracterización del Catalizador	61
2.5 CRAQUEO CATALÍTICO EN COPROCESAMIENTO DEL ACEITE DE PIRÓLISIS CRUDO Y ESTERIFICADO.	62
2.5.1 Evaluación de Rendimientos	62
2.5.2 Caracterización de Cargas y Productos Líquidos	66
2.5.3 Caracterización de Catalizadores	70
3. COSTOS DE PRODUCCIÓN ACEITE DE PIROLISIS	72
3.1 ANÁLISIS DE DISPONIBILIDAD DE BIOMASA EN LA ZONA DE ESTUDIO.	72
3.2 COSTOS DE PRODUCCION DEL ACEITE DE PIRÓLISIS.	75
3.2.1 Análisis Transporte Biomasa al Centro de Acopio	75
3.2.2 Análisis Adecuación Biomasa en Centro de Acopio y Transporte a Refinería de Barrancabermeja	76
3.2.3 Análisis de Conversión Biomasa en Aceite de Pirólisis	77
4. CONCLUSIONES	80
5. RECOMENDACIONES	82
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
BIBLIOGRAFÍA	91

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema Unidad Piloto Produccion Aceite de Pirolisis UNALMED	23
Figura 2. Esquema Unidad Piloto Producción Aceite de Pirólisis.	26
Figura 3. Sistema de Laboratorio	27
Figura 4. Comparativo de los grupos funcionales en el aceite de pirólisis crudo y esterificado	40
Figura 5. Aspecto Aceite de Pirolis Crudo y sus Productos de Hidrotratamiento a 180°C para el catalizador NiMo/Al ₂ O ₃ .	42
Figura 6. Curva Reológica Fracción Pesada Obtenida por Hidrotratamiento del Aceite de Pirólisis Crudo	44
Figura 7. Espectro IR Bioaceite Crudo y Productos de HDT	45
Figura 8. Esquema Resumido Proceso de Refinación de Petróleo	47
Figura 9. Seguimiento Actividad del Catalizador Hidrotratamiento Mezclas DMO/Bioaceite	49
Figura 10. Balance de Masa Corridas Hidrotratamiento DMO y Mezclas con Bioacete Crudo y Esterificado	50
Figura 11. Remoción de Azufre y Oxígeno Corridas de Hidrotratamiento DMO y Mezclas con Bioaceite	52
Figura 12. Reacciones Propuestas Hidrotratamiento del Aceite de Pirólisis	54
Figura 13. Comparativo Destilación Simulada DMO y Mezclas con Bioaceite y Productos de Hidrotratamiento	57
Figura 14. Distribución Carbonos Productos de Hidrotratamiento DMO y Mezclas con Aceite de Pirólisis	58
Figura 15. Comportamiento Reologico Productos de Hidrotratamiento DMO y Mezclas con Aceite de Pirólisis	59

Figura 16. Generación Gases Corridas Hidrotratamiento DMO Y Mezclas con Bioaceite Crudo y Esterificado	61
Figura 17. Rendimientos Corridas Craqueo Catalítico Gasóleo de Vacío y Mezclas con Aceite de Pirólisis	63
Figura 18. Esquemas de Reacción Transformación Aceite de Pirólisis Craqueo Catalítico.	65
Figura 19. Destilación Simulada Cargas y Productos Corridas Craqueo Catalítico	69
Figura 20. Análisis PIANO Productos Craqueo Catalítico Mezclas VGO y Bioaceite Crudo y Esterificado	70
Figura 21. Principales Extractoras de Aceite de Palma de la Zona Central de Colombia	73
Figura 22. Costos Transporte Biomasa al Centro de Acopio	76
Figura 23. Costos Adecuación Biomasa y Transporte a Refinería	77
Figura 24. Costos Conversión de Biomasa en Aceite de Pirólisis.	78
Figura 25. .Balance de Masa y Energía Produccion Aceite de Pirólisis	79

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones de Reacción Producción Aceite de Pirólisis Planta Piloto UNALMED.	24
Tabla 2. Condiciones de Reacción Producción Aceite de Pirólisis Planta Piloto IFP.	25
Tabla 3. Condiciones de Reacción	27
Tabla 4. Caracterización Fisicoquímica Biomosas Procesadas y Bioaceite Obtenido Reactor UNALMED.	36
Tabla 5. Caracterización Aceite de Pirólisis Crudo y el Producto Obtenido por Destilación Reactiva.	39
Tabla 6. Caracterización Química Aceite de Pirólisis y Productos de Hidrotratamiento	43
Tabla 7. Caracterización Química Cargas y Productos de Hidrotratamiento Coprocesamiento Aceite de Pirólisis	53
Tabla 8. Análisis Catalizador Posterior a Reacciones de Hidrotratamiento DMO y Mezclas con Aceite de Pirólisis	62
Tabla 9. Rendimiento en Combustibles Craqueo Catalítico VGO y sus Mezclas con Aceite de Pirólisis	64
Tabla 10. Caracterización Química Cargas y Productos de Craqueo Catalítico Coprocesamiento Aceite de Pirólisis	68
Tabla 11. Análisis Catalizador Posterior Reacciones de Hidrotratamiento VGO y Mezclas con Aceite de Pirólisis	71
Tabla 12. Disponibilidad de Biomasa Seca por Extractora de Aceite Perteneciente al Núcleo-1	73
Tabla 13. Disponibilidad de Biomasa Seca por Extractora de Aceite Perteneciente al Núcleo-2	74
Tabla 14. Índices de Cálculo Costos Producción Aceite de Pirólisis	75

RESUMEN

TÍTULO: INCORPORACIÓN DEL ACEITE DE PIRÓLISIS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA EN PROCESOS CONVENCIONALES DE REFINACIÓN.*

Autor: José Aristóbulo Sarmiento Chaparro.**

Palabras Claves: Bioaceite, Pirólisis, Hidrotratamiento de aceite de pirólisis, Craqueo catalítico de aceite de pirólisis, Esterificación de aceite de pirólisis

Para evaluar el potencial de incorporación del aceite de pirólisis en unidades de refinación de petróleo se analizó su comportamiento al ser sometido a condiciones de reacción de procesos catalíticos hidrogenantes y de craqueo, usando catalizadores comerciales. Se evaluó el aceite de pirólisis crudo y esterificado, este último resultante de un proceso de destilación reactiva del aceite crudo para reducir el contenido de agua y acidez. Las evaluaciones se realizaron con el bioaceite puro y coprocesado con cargas típicas de refinería, un aceite desmetalizado (DMO) para el proceso de hidrotratamiento y un gasóleo de vacío (VGO) para el proceso de craqueo catalítico.

Los resultados mostraron que el aceite de pirólisis puro forma rápidamente un residuo carbonoso, resultante de rápidas reacciones de polimerización por efecto térmico que impiden su transformación en hidrocarburos. Pretratamientos a bajas temperaturas -80 °C- no resultaron efectivos.

Al coprocesar el aceite de pirólisis se logró su transformación en hidrocarburos y se demostró que no es necesaria la reducción previa de acidez y agua en el aceite de pirólisis crudo. En el hidrotratamiento de la mezcla DMO + bioaceite crudo se evidenció un craqueo no esperado del hidrocarburo con el cual se realizó el coprocesamiento.

La evaluación de costos de producción del aceite de pirólisis, contando con la biomasa lignocelulósica disponible a nivel industrial en la zona de influencia de la refinería de barrancabermeja, muestra que existe un margen positivo al comparar con el costo de las corrientes intermedias de refinación con el cual se realizó el coprocesamiento.

Se demuestra entonces que tanto técnica como económicamente la incorporación del aceite de pirólisis en un proceso de hidrotratamiento o craqueo catalítico en una refinería de petróleo es viable.

* Trabajo de Investigación de Maestría en Ingeniería Química.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Maestría en Ingeniería Química. Directora: Prof. Sonia A. Giraldo Duarte, Dra. Co-director: Luis Javier Hoyos Marín, Dr.

ABSTRACT

TITLE: BIO-OIL FROM LIGNOCELLULOSIC BIOMASS IN REFINATION CONVENTIONAL PROCESSES.

Author: José Aristobulo Sarmiento Chaparro.

Keywords: Bio-oil, Pyrolysis, Bio-oil hydrotreating, Bio-oil catalytic cracking, Esterification of bio-oil.

Bio-oil's behavior was evaluated into two conventional processes to petroleum refination, FCC and Hydrotreatment. In these processes was used commercial catalyst for crude biooil and esterified bio-oil. The latter was the products of reaction of crude bio-oil with n-butanol for reduce their acidity and water contends. The evaluation was performed for both kinds of biooil, alone and coprocessing with vacuum gasoil -VGO- for FCC and demetallized oil –DMO- for HDT.

The results showed that the bio-oil alone produced quickly a carbonaceous residue, it impedes the fuels production. The co-processing of bio-oil was successful, it achieve the transformation from bio-oil to hydrocarbons. The best results were obtained for crude bio-oil.

Cost evaluation for production of bio-oil form all lignocellulosic biomass close to Ecopetrol's refinery in Barrancabermeja showed that the cost per barrel of bio-oil is 29 \$USD, this cost compared to DMO cost 52.7 \$USD and VGO cost 47.5 \$USD, allow to conclude that there is positive profit margin to incorporate bio-oil in a convectional refinery units.

* M.Sc. Chemical Engineering Research Work

** Physical-chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Chemical Engineering Magister. Director: Prof. Sonia A. Giraldo Duarte, Ph. D. Co-director: Luis Javier Hoyos Marín, Ph.D

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la civilización humana partió de la base de considerar infinitas las fuentes de energía y que su impacto en el medio ambiente era mínimo; actualmente, acercándonos a una población mundial de 8.000 millones de personas^[1] es necesario tomar conciencia sobre la manera en que el desarrollo humano debe “financiarse” desde el punto de vista energético, donde se mitigue el impacto ambiental. En los últimos 40 años el consumo mundial de energía por año ha pasado de 6.000 Mtoe –millones de toneladas de crudo equivalente – a 13.000 Mtoe, de los cuales un 80% procede de recursos fósiles. Esta demanda actual de energía representa la emisión de unas 30.000 Mt de CO₂, el doble comparada con las emisiones de CO₂ de 1971^[2], hecho que sin lugar a dudas ha incrementado la temperatura global.

Bajo este escenario se hace necesario migrar hacia fuentes de energía sostenibles. Según las proyecciones de demanda energética a 2020, de los cerca de 18.000 Mtoe ^[1] de energía primaria requerida, un 18% procederá de fuentes renovables, porcentaje en el que la biomasa lignocelulósica toma un papel protagónico, pues además de fuente energética con beneficios ambientales contribuiría al desarrollo económico de las zonas rurales de producción. ^[3]

Actualmente la Biomasa aporta el 10% de la demanda energética mundial ^[3] principalmente por la producción de biocombustibles líquidos para transporte, obtenidos a partir de la fermentación de azúcares y transesterificación de aceites vegetales. El desafío actual radica en incorporar la biomasa lignocelulósica en la cadena comercial de energía, pues actualmente su uso principal es la combustión para la calefacción y cocción. ^[2]

Los promisorios desarrollos tecnológicos que permitirían llevar la biomasa lignocelulósica a la cadena comercial de energía están enfocados en la transformación de la biomasa por medio de procesos bioquímicos tales como hidrólisis ácida, hidrólisis enzimática, digestión anaerobia y fermentación alcohólica o a través de procesos termoquímicos como combustión directa, gasificación y pirólisis.^[4]

Los procesos de conversión termoquímica se basan en el calor, las reacciones químicas de oxidación o una combinación de ambos para convertir la biomasa lignocelulósica en combustibles; en comparación con los procesos biológicos se requieren de una materia prima con menor contenido de humedad (<20%) y pueden utilizarse biomasas con alto contenido de lignina, la cual es muy resistente a las acciones enzimáticas.^[4] La combustión es la conversión de biomasa a alta temperatura y con aire en exceso en dióxido de carbono y agua; en la gasificación, por otro lado, las reacciones químicas se dan en una atmósfera deficiente en oxígeno.

La pirólisis se da a temperaturas relativamente bajas y en una atmósfera libre de oxígeno.^[5] En este proceso la biomasa lignocelulósica se convierte en gases no condensables, CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , C_2 , C_3 — agua, líquidos orgánicos, carbón y cenizas^[6]. Durante el calentamiento de la biomasa, la temperatura se incrementa localmente, dando lugar primero a la evaporación de la humedad (etapa de secado) y luego a la liberación progresiva de volátiles (primera etapa de pirólisis). Los principales compuestos volátiles se producen a partir de la ruptura térmica de los enlaces químicos de los componentes individuales, celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos, cada uno de los cuales tiene sus propias características cinéticas^[7]. Estos compuestos liberados, comprenden las especies no condensables (gases) y condensables (líquidos orgánicos y agua) además de un sólido no volátil rico en carbono y material inorgánico llamado biocarbón, el cual contiene el material mineral presente en la biomasa. Si la pirólisis se realiza a altas

temperaturas algunos de los volátiles liberados dentro de la partícula pueden participar en una variedad de reacciones secundarias que producen productos oxigenados de bajo peso molecular ^[8]. Según la temperatura y la velocidad de calentamiento, variables comúnmente usadas para caracterizar este proceso y las cuales son difíciles de definir ^[9], la pirólisis se subdivide en pirólisis lenta o convencional, pirólisis rápida, carbonización y torrefacción.

Diversos estudios se han centrado en obtener las condiciones que permitan maximizar la producción de líquidos pirolíticos, esto enfocado al uso en diferentes tecnologías que permitan el desarrollo y aplicación a nivel industrial y comercial de la pirólisis rápida. Los principales reactores utilizados para el proceso de pirólisis rápida son los de lecho fluidizado, lecho fijo, lecho circulante, ablativo, al vacío, y conos rotatorios. (*A Demirbas, Taylor, & Arin, 2010* ^[10]; *Ringer, Putsche, & Scahill, 2006* ^[11]).

La aplicación industrial del bioaceite ha sido tema de discusión y de investigación en los últimos años, *Van der Steenhoven, et al* ^[8] resumen como posibles aplicaciones su uso como plataforma de productos químicos, producción de combustibles líquidos para transporte y producción de electricidad y calor.

La composición química del aceite pirólisis lo hace inviable para ser usado directamente en los dispositivos mecánicos tradicionales o en una mezcla directa con combustibles líquidos de origen fósil, sin una transformación previa ^[14]. El interés central de este trabajo de investigación se basa en promover esta transformación química del bioaceite, bajo las condiciones de proceso de operaciones de refinación convencional de petróleo.

Un símil de la transformación de biomasa lignocelulósica en combustibles es la conversión de carbohidratos en hidrocarburos, concepto explicado desde el punto de vista químico por *L. Petrus y M. A. Noordermeer, 2007* ^[13] quienes señalan que

las reacciones que termodinámicamente favorecen esta conversión llevan a los carbohidratos a una desoxigenación –total o parcial- mediante la pérdida de CO_2 y H_2O , seguida de reacciones de condensación para formar cadenas de carbono de suficiente longitud para obtener un corte tipo diésel -C12-C24-; los mecanismos de reacción más probables suceden vía dos tipos de intermedios, los tipo C1, los cuales son formados por la desoxigenación completa de los carbohidratos vía formación de la máxima cantidad posible de CO_2 o H_2O en donde se obtiene además CO , C e H_2 lo que da lugar a la presencia de gases de síntesis, los cuales vía reacciones de Fischer-Tropsch pueden formar cadenas hidrocarbonadas; en estas reacciones un exceso de hidrógeno en el medio es fundamental. Para las reacciones que involucran la formación de intermedios más grandes, la desoxigenación puede ser parcial y además de CO_2 y H_2O se producen compuestos oxigenados tipo alcoholes, éteres, acetonas, furanos, ácidos carboxílicos y compuestos deficitarios en hidrógeno y de un fuerte carácter aromático, estos últimos formados cuando las reacciones promovidas suceden vía pérdida de agua, reacciones más fáciles de promover, pero indeseables pues de ellas se obtienen compuestos condensados aromáticos de alto peso molecular. Los compuestos oxigenados intermedios ya mencionados pueden reaccionar entre sí mediante reacciones de eterificación, esterificación y reacciones de condensación aldólicas para formar compuestos hidrocarbonados de tamaño similar a los combustibles líquidos de origen petroquímico.

Una de las formas en que podría llegar a ser económicamente viable esta transformación es apalancarse con infraestructura existente a nivel industrial. Los procesos de refinación petroquímicos pueden ser esta plataforma que lleve a la canasta energética comercial la biomasa lignocelulósica. *Mortensen, et al, 2012* ^[14] señalan la Hidrodesoxigenación catalítica como una ruta factible, en la cual los catalizadores usados en la remoción de azufre de los productos del petróleo tendrían también la actividad catalítica para remover el oxígeno de los compuestos presentes en el bioaceite; sin embargo, autores como *M. Badawi, et al.* ^[15] señalan

que estos catalizadores perderían su actividad catalítica por la cantidad excesiva de agua que afecta los soportes de alúmina. Respecto a las demás condiciones de proceso se mencionan presiones entre los 7.5 y los 30 MPa [11, 17,18] temperaturas en el rango entre los 250 y 400 °C [19, 20] y tiempos de residencia considerables, expresados en velocidades espaciales entre 0.1 y 2 h⁻¹.

Las dificultades operacionales de mayor relevancia en la hidroxigenación catalítica y que constituyen retos de investigación vigentes radican en la desactivación de los catalizadores por formación de coque, causado por la condensación de compuestos deficitarios en hidrógeno de carácter aromático y los consumos excesivos de hidrógeno. Consumos promedio de 433 LN/L *Venderbosch et al* [19] harían inviable económicamente el proceso, pues este consumo es de un orden de magnitud de 10 veces que el de los procesos de Hidrotratamiento de productos del petróleo. Otro factor a tener en cuenta es que debido al amplio espectro de compuestos orgánicos presentes en el bioaceite, más de 300 identificados [21], la desoxigenación se debe realizar por etapas, desde condiciones de temperatura que promueva la reacción de los compuestos más reactivos –acetonas y aldehídos- hasta temperaturas más altas -450 °C- donde los compuestos de tipo fenólico puedan reaccionar [18]. Grange *et al* [22] usando como catalizador CoMo/Al₂O₃ estableció la temperatura de reacción específica para diversas especies químicas comúnmente presentes en el aceite de pirólisis.

Otra opción con probabilidades técnicas de éxito es el procesamiento del bioaceite en unidades de craqueo catalítico. La alta tendencia a la formación de coque, la afectación en los rendimientos de productos de valor como la gasolina y el efecto en el catalizador son los principales interrogantes a resolver [23]. Sin embargo, esta opción sería viable como una forma de reducir costos causados por los altos consumos de hidrógeno reportados en la desoxigenación completa del bioaceite y por la necesidad de usar varias etapas de hidrotratamiento. Varios autores concluyen que es posible producir hidrocarburos mediante hidrotratamiento parcial

del aceite de pirólisis y su posterior coprocesamiento en una unidad de craqueo catalítico en una refinería [24,25, 26, 27,28,29].

Un punto neurálgico, común en ambas alternativas, es la formación excesiva de residuos carbonosos resultantes de una rápida polimerización que afecta el proceso e impide las reacciones de desoxigenación del bioaceite. Este hecho podría estar asociado con los compuestos ácidos inestables presentes, así como el exceso de agua. Para evaluar el efecto de estos dos agentes, en esta investigación, se realizaron ensayos tanto con aceite de pirólisis crudo como con aceite de pirólisis estabilizado, cuyos contenidos de agua y acidez fueron reducidos significativamente. Se usó un proceso de destilación reactiva, donde se produjo esterificación y deshidratación en forma simultánea para reducir la acidez y el contenido de agua del bioaceite crudo original.

La esterificación catalítica del bioaceite ha sido propuesta para extender el rango de posibles aplicaciones del bioaceite, pero también como método para pretratamiento del mismo. Varios grupos han propuesto el tratamiento de esterificación, el cual ha sido usado para disminuir la acidez del bioaceite por reacción con un alcohol en condiciones suaves, usando como catalizador un ácido mineral líquido como el ácido sulfúrico (*Boucher et al, 2000* [30]; *Doshi et al, 2005* [31]; *Oasmaa et al, 2004* [32]; *Radlein et al, 1996* [33]). Desde un punto de vista químico, se prevé que las moléculas reactivas como los ácidos orgánicos y aldehídos sean convertidos a ésteres y acetales por las reacciones con alcoholes. La eliminación del agua es esencial para conducir el equilibrio hacia el lado de los productos. Para este propósito, *Radlein et al. (1996)* [33] propusieron el uso de tamices moleculares para capturar el agua (reactivo de adsorción), con lo cual se mejoró el rendimiento de la reacción y las propiedades del producto. Más recientemente *Mahfud et al. (2007)* [34] propusieron una tecnología alternativa de mejoramiento del bioaceite por alcoholísis usando un alcohol de alto punto de ebullición (p.e., butanol), bajo este esquema se pudo reducir el contenido de agua

(<5%) por destilación, reducir la acidez del bioaceite, disminuir la viscosidad e incrementar el poder calorífico del bioaceite. Estas condiciones de reacción se tomaron como base en este trabajo para poder realizar la esterificación y deshidratación del bioaceite crudo.

El estado del arte es claro en definir qué procesos catalíticos hidrogenantes y/o de craqueo son una ruta técnicamente viable para transformar químicamente el aceite de pirólisis en hidrocarburos y de esta manera incorporarlo en un esquema de refinación convencional. Sin embargo, muchas de las condiciones de reacción utilizadas en estas investigaciones distan considerablemente de condiciones de proceso a nivel industrial, así como los catalizadores utilizados. Queda entonces la pregunta de investigación, la cual se busca resolver en este trabajo, si bajo condiciones de proceso aplicadas a nivel industrial y con el uso de catalizadores desarrollados a nivel comercial esta transformación puede lograrse.

Como primera etapa de este trabajo de investigación, para cada proceso de refinación ya mencionado, se sometió el aceite de pirólisis puro a las condiciones típicas de reacción aplicadas a cargas convencionales. Se utilizaron catalizadores comerciales y se evaluaron dos diferentes calidades de Bioaceite, la primera, sin ningún tipo de tratamiento posterior al proceso de pirólisis rápida y en la segunda, un aceite de pirólisis modificado mediante un proceso de destilación reactiva, con el fin de evaluar el comportamiento del bioaceite a diferentes contenidos de acidez y agua.

En la segunda etapa de la investigación se coprocesó el aceite de pirólisis, tanto crudo como esterificado, con aceite desmetalizado -representante de una carga de hidrotreatmento- y con gasóleo de vacío -representante de una carga de craqueo catalítico- para poder evaluar si existe alguna afectación en los rendimientos y calidades de los productos obtenidos y también si se evidencia alguna pérdida de la actividad catalítica o afectación del catalizador.

El problema de investigación se centró en determinar el comportamiento del aceite de pirólisis crudo y esterificado al ser sometido a las condiciones de reacción de procesos de hidrotratamiento y craqueo catalítico y determinar el efecto en estos mismos procesos cuando se coprocesan con un aceite desmetalizado y un gasóleo de vacío; las observaciones encontradas sirven de base para formular el potencial que tiene el aceite de pirólisis para llegar a ser una corriente de refinación - o parte de una de ellas - y poder responder a la pregunta si es posible procesar ó coprocesar bioaceite de pirólisis en una refinería de petróleo, en las unidades de proceso en estudio.

1. SECCIÓN EXPERIMENTAL.

En esta sección se describe la metodología utilizada para la obtención del aceite de pirólisis crudo, estabilización del aceite crudo de pirólisis mediante el proceso de destilación reactiva y de las condiciones de operación empleadas durante la evaluación del hidrotratamiento y craqueo catalítico; lo anterior se complementa con la descripción de las técnicas de caracterización utilizadas para describir la transformación química que sucede en cada reacción.

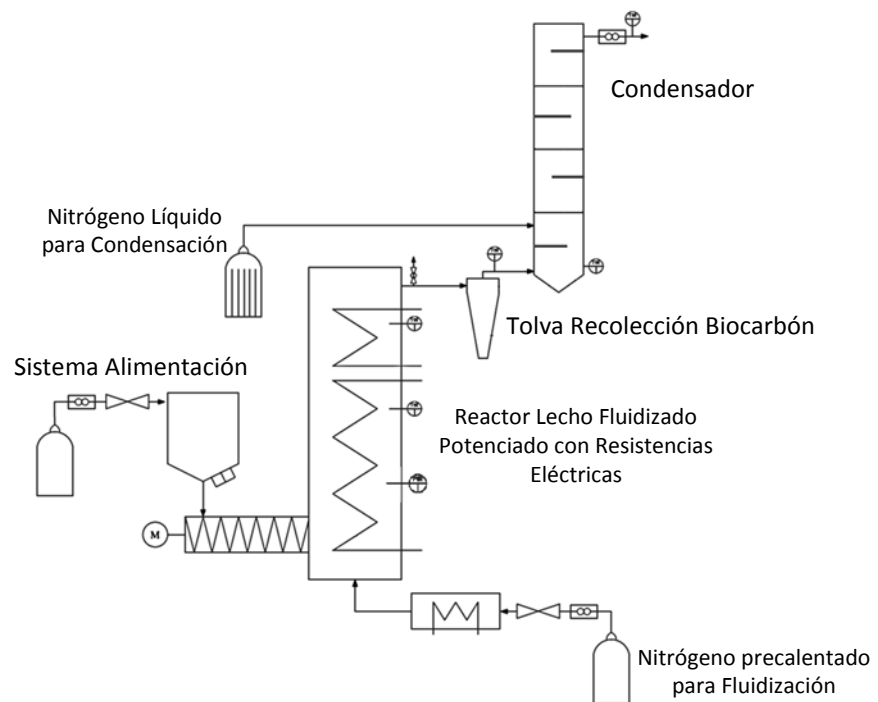
1.1 OBTENCIÓN DEL ACEITE DE PIRÓLISIS.

La facultad de minas de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, a través de un convenio de investigación con el Instituto Colombiano del Petróleo de Ecopetrol, facilitó una planta piloto con reactor de lecho fluidizado para producir aceite de pirólisis. Este reactor, usado comúnmente como gasificador en investigaciones con carbón, se modificó con el fin de producir bioaceite a partir de diversas biomásas lignocelulósicas de producción nacional.

La planta estaba conformada por un sistema de alimentación de biomasa a través de una tolva y un tornillo sin fin, un reactor con dos resistencias eléctricas operadas bajo dos controladores PID. El reactor cilíndrico es de acero al carbón de 10 cm de diámetro en la zona de reacción y 14 cm de diámetro en la zona de freeboard, longitud 100 cm, y se encuentra aislado por una chaqueta de material cerámico después de las resistencias eléctricas. Se alimentó desde la parte inferior; en la parte superior contaba con una salida de gases y residuos sólidos los cuales se separaban en un ciclón con chaqueta de enfriamiento. El sistema de condensación de los gases contaba con módulos removibles los cuales

internamente contaban con deflectores que tenían la función de incrementar el tiempo de residencia de los vapores en el condensador. El enfriamiento de los gases procedentes del reactor se realizó con nitrógeno líquido en contacto directo. La fluidización en el reactor se logró con una corriente de nitrógeno precalentado utilizando arena sílice como medio fluidizante. La Figura 1 presenta un esquema de la unidad piloto descrita.

Figura 1. Esquema Unidad Piloto Produccion Aceite de Pirolysis UNALMED



Fuente: Ecopetrol ICP

La Tabla 1 presenta las condiciones de proceso aplicadas a las biomásas lignocelulósicas de prueba: bagazo de caña, -procedente del valle del cauca- raquis de palma, -procedente de una planta extractora de la región central palmera- raquis de plátano – procedente del Urabá Antioqueño- y aserrín de maderas. Cada una de las biomasa fue secada al aire libre hasta lograr una humedad inferior al 10%, condiciones de proceso señaladas por el estado del arte;

[11] las demás condiciones de proceso de la Tabla 1 corresponden a las condiciones bajo las cuales los rendimientos en aceite de pirólisis fueron los más altos, según investigaciones adelantadas entre Ecopetrol ICP y la Universidad Nacional de Medellín. [57]

Tabla 1. Condiciones de Reacción Producción Aceite de Pirólisis Planta Piloto UNALMED.

Temperatura Pirolisis, °C	500°C	Temperatura condensador, °C	-20 °C a -26 °C
Agente fluidizante	Nitrógeno	Flujo Fluidización, L/min	50
Tamaño arena sílice, mm	0.600 - 0.425	Cantidad de arena sílice, kg	2.0
Tamaño Promedio Biomasa, mm	< 0.60	Frecuencia de alimentación, kg/h	2.0
Humedad Biomasa, %masa	< 10%		

Para cada biomasa se analizó el proceso en términos de rendimientos en producción de aceite de pirólisis así como la calidad de este líquido. La caracterización fisicoquímica de la biomasa incluye los análisis de Humedad, ASTM D3173, Cenizas, ASTM D3174, Contenido de Volátiles, ASTM D3175, Contenido de Lignina –insoluble-, Celulosa y Hemicelulosa, NREL/TP510-42618. La caracterización fisicoquímica del bioaceite obtenido incluye el análisis del poder calorífico, ASTM D240, carbón residual, ASTM D4530, densidad, ASTM D4052 y contenido de agua, ASTM E203.

Una segunda unidad piloto, diseñada exclusivamente para la producción de aceite de pirólisis, basada en un diseño probado a escala industrial y licenciada por Dynamotive – empresa canadiense de energías alternativas- también fue utilizada para la producción de aceite de pirólisis. Esta unidad piloto operó en el Instituto

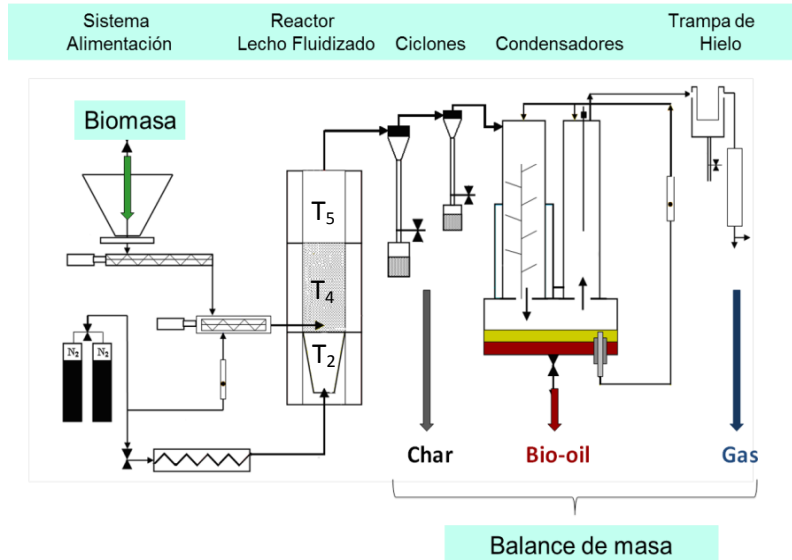
Francés del petróleo y procesó maderas blandas, biomasa con la que esta tecnología fue estandarizada.

La Figura 2 representa el esquema de esta unidad piloto la cual presentó un reactor de lecho fluidizado en cuya parte inferior presenta una entrada de nitrógeno precalentado como gas de arrastre para asegurar la fluidización, como medio fluidizante se utilizó arena. El carbón producido en el proceso térmico se separó del gas por medio de dos ciclones en serie. El sistema de condensación consta de una columna con bandejas las cuales inyectan bioaceite líquido para ayudar a la condensación de los gases procedentes del reactor, este bioaceite líquido se mantiene en recirculación durante el proceso; posterior a esta columna el sistema se completa con un separador electrostático y un segundo condensador a 0 °C para los condensar los gases más livianos. Las condiciones de proceso aplicadas en la producción de aceite de pirólisis a partir de maderas blandas se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de Reacción Producción Aceite de Pirólisis Planta Piloto IFP.

Granulometría Arena (μm)	Cantidad Arena Reactor (Kg)	Temperaturas del Reactor			Flujo Biomasa (kg/h)	Flujo Nitrog. Fluidiza Nm^3/h	Tamaño Partícula (mm)	Humed % m	Tiempo Residencia (s)
		T_2 (°C)	T_4 (°C)	T_5 (°C)					
600 - 710	1.5	500 ± 5	480 ± 10	440 ± 10	1,0 - 1,5	$2,2 \pm 0,1$	0.5 - 2	< 10	$1,2 \pm 0,1$

Figura 2. Esquema Unidad Piloto Producción Aceite de Pirólisis.



Fuente: Ecopetrol ICP.

1.2 DESTILACIÓN REACTIVA DEL ACEITE CRUDO DE PIRÓLISIS.

1.2.1 Condiciones de Reacción. El bioaceite de pirólisis crudo fue sometido a un tratamiento de destilación reactiva (proceso simultáneo de esterificación/deshidratación) con n-butanol para lograr reducir su acidez y desoxigenarlo parcialmente mediante de remoción de agua. Investigaciones previas realizadas por el Instituto Colombiano del petróleo ^[35] demostraron que este alcohol es útil en el proceso simultáneo de rectificación, pues sirve como “agente de arrastre de agua” y a su vez promueve la esterificación, esto es posible gracias a que este alcohol forma un azeótropo de temperatura de ebullición de 93 °C a 1 atmósfera de presión ^[36]. Para disminuir la temperatura de ebullición – necesario para reducir el riesgo de degradación térmica del bioaceite- se redujo la presión del sistema. Esta reacción se llevó a cabo en un rotoevaporador marca BÜCHI R-124 del laboratorio de caracterización de crudos del ICP, en este equipo el tubo de vidrio que conecta el balón que contiene la mezcla de reacción con el

condensador -Figura 3 - se mantiene aislado para reducir las pérdidas de calor y asegurar que los vapores lleguen al condensador. Para garantizar condiciones de reflujo (a la temperatura de ebullición del azeótropo n-butanol:agua), el butanol que se separa por destilación (fase butanol) se devuelve periódicamente al recipiente de reacción. En la Tabla 3 se presentan las condiciones bajo las cuales se realizó este procedimiento.

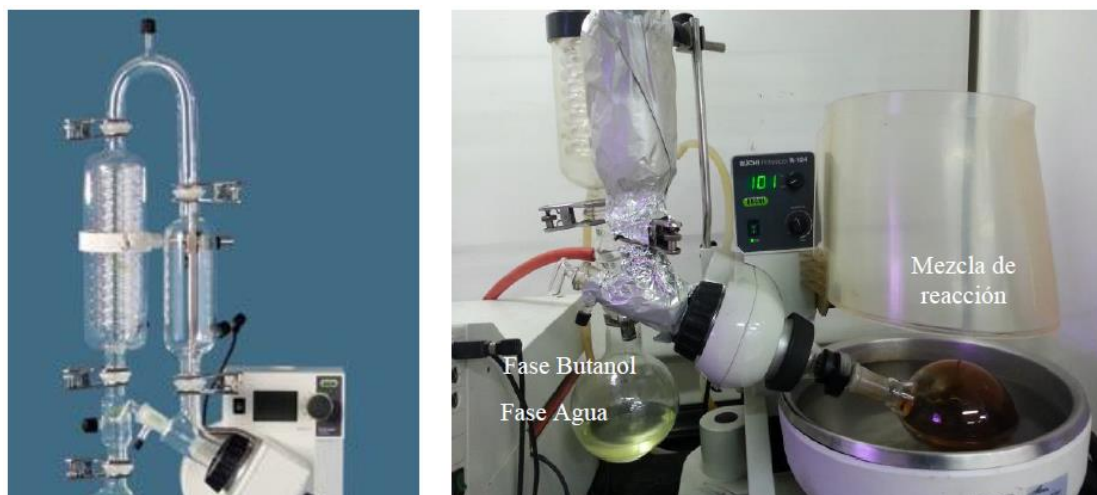
Tabla 3. Condiciones de Reacción

Destilación Reactiva Aceite de Pirólisis Crudo

Condiciones	Valor
Bioaceite Crudo	1587 g
n-Butanol	802 g
H ₂ SO ₄ al 98%	18 g
Relación molar n-butanol:ácido	3:1 mol/mol
Presión del sistema (absoluta)	250 mbar
Temperatura del medio reacción	68 °C
Tiempo de Reacción	4 – 5 horas

Figura 3. Sistema de Laboratorio

Destilación Reactiva del Aceite de Pirólisis Crudo.



1.2.2 Caracterización Química del Aceite Pirólisis Crudo y Esterificado. La caracterización cualitativa de los compuestos individuales presentes en el aceite de pirólisis crudo y desoxigenado se realizó mediante cromatografía de gases usando como detector un espectrómetro de masas. En la preparación de la muestra, el aceite de pirólisis fue dopado con undecano, usado como patrón interno, y diluido con solución de diclorometano (DCM): metanol (MeOH) 1:2 v/v. Luego, esta solución fue inyectada directamente a un sistema cromatográfico Agilent 7890 A con detector selectivo de masas 5975c (Agilent 7890 A GC/5975c MS). El espectrómetro de masas fue ajustado a un voltaje de ionización de 70 eV con rango de masas (m/z) de 35-550 U. La interpretación de los espectros de masas obtenidos por GC/MS e identificación de los compuestos presentes en las fracciones se efectuó mediante búsqueda y comparación con los espectros almacenados en la biblioteca de datos de espectros de masas del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library, versión 2.0 f, oct 22/2009). El análisis por GC se realizó utilizando una columna capilar DB-1ms (60m x 250 μm i.d. x 0,25 μm ft). Se utilizó Helio como gas de arrastre. La temperatura del inyector se ajustó a 250°C. La identidad de los compuestos presentes en cada tipo de bioaceite se confirmó verificando el índice de retención calculado del cromatograma de iones (TIC) con el valor establecido para dicho compuesto.

Adicional, se realizaron pruebas de caracterización fisicoquímica al aceite de pirólisis crudo y al producto de reacción de la esterificación para evaluar el avance de la destilación reactiva. Los métodos estandar empleados fueron: determinación del poder calorífico ASTM D240; carbón residual, ASTM D4530; Viscosidad cinemática, ASTM D445; densidad, ASTM D4052; determinación del contenido de agua, ASTM E203; determinación del número de ácido total, ASTM D664 y la determinación del contenido de C, H₂ y N₂, ASTM D5291.

1.3 HIDROTRATAMIENTO DEL ACEITE DE PIRÓLISIS CRUDO Y ESTERIFICADO.

1.3.1 Hidrotratamiento del Aceite de Pirólisis Crudo y Esterificado. El hidrotratamiento del aceite de pirólisis crudo y esterificado se llevó a cabo utilizando tres catalizadores de hidrodesulfuración, comerciales, CoMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃ y NiCu/ Al₂O₃. La presión del proceso se ajustó en 9.0 MPa y la velocidad espacial entre 1 y 2 h⁻¹. Se realizaron corridas experimentales en un rango de temperatura entre 75 y 250 °C.

Las corridas experimentales se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo. El volumen del lecho catalítico fue de 53.85 cc, compuesto por 42 g de catalizador diluido en arena de cuarzo malla 60/70. Previo a la reacción, el catalizador se secó a 120 °C en un flujo de N₂ durante 1 h y se activó con una mezcla de diésel y di-metil disulfuro (DMDS) 2% p/p, bajo un flujo de H₂ (relación H₂/diésel+DMDS: 450 LN/L) a LHSV de 1 h⁻¹, una temperatura de 350 °C y presión de 3 MPa, durante 24 h.

Posterior a la activación del catalizador se llevó el sistema a las condiciones de proceso de hidrotratamiento del aceite de pirólisis, ajustando la temperatura de reacción en el rango entre 75 y 250 °C una temperatura definida según la corrida experimental, presión de 9 MPa, flujo de H₂ de 753 LN/h, flujo de carga 107.6 mL/h y una relación H₂/flujo de carga de 7000 LN/L. Con estas condiciones de reacción se procesó inicialmente diésel durante 24 h, se verificó la actividad del catalizador y una conversión constante; la actividad catalítica en este caso se midió a través del contenido de azufre del producto de reacción, determinado según el estándar ASTM D4294. Posterior a estas 24 h se procedió a procesar aceite de pirólisis, crudo y esterificado según la corrida experimental definida.

El porcentaje de conversión de azufre total (% S_{HDS}) fue calculado mediante la ecuación 1.

$$\% S_{HDS} = \left[\frac{S_o - S_p}{S_o} \right] * 100 \quad (1)$$

Dónde: S_o y S_p indican la cantidad de Azufre total en el alimento y en el producto respectivamente.

1.3.2 Hidrotratamiento del Aceite de Pirólisis Crudo y Esterificado en Coprocesamiento con Corrientes de Refinería. El aceite de pirólisis crudo y esterificado fue disperso en aceite desmetalizado -DMO- la cual es una corriente interna en refinería que se obtiene de un proceso de desasfaltado para poder servir de carga a una unidad de craqueo catalítico. El DMO usado en este trabajo proviene de la refinería de Barrancabermeja de Ecopetrol. La dispersión del bioaceite, tanto crudo como esterificado, se realizó a concentraciones entre el 10% y 20% p/p. Se siguió el protocolo de activación del catalizador comercial usado en este proceso. Para el hidrotratamiento de las mezclas DMO+ Bioaceite (crudo o esterificado) se utilizaron las condiciones de reacción usadas a nivel industrial para el hidrotratamiento del DMO.

Las corridas experimentales se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo. El volumen del lecho catalítico fue de 53.85 cc, compuesto por 55 g de catalizador diluido en arena de cuarzo –malla 60/70-. Previo a la reacción, el catalizador se secó a 100 °C en un flujo de N_2 durante 1 h y se activó con una mezcla de diésel y di-metil disulfuro (DMDS) 3% p/p, bajo un flujo de H_2 (relación H_2 /diésel+DMDS: 300 LN/L) a LHSV de 2 h^{-1} , una temperatura de 320 °C y presión de 4.5 MPa, durante 20 h. El flujo total de la mezcla de activación fue de 107.7 ml/h.

Posterior a la activación del catalizador se llevó el sistema a las condiciones de proceso de hidrotratamiento de DMO en refinería; temperatura de 350 °C, presión de 9.0 MPa, flujo de hidrógeno de 24 LN/h, flujo de carga 53.8 mL/h para una relación H₂/flujo de carga de 452 LN/L. Con estas condiciones de reacción se procesó DMO durante 24 h y se verificó que la actividad del catalizador este dentro de los niveles aceptados para este proceso a nivel industrial y tener una conversión constante; la actividad catalítica en este caso se midió a través del contenido de azufre del producto de reacción, determinado según el estándar ASTM D4294.

Manteniendo las mismas condiciones de reacción, una vez finalizado el periodo de hidrotratamiento del DMO, se inició el cargue en el reactor de las mezclas DMO + aceite de pirólisis crudo (10% y 20% p/p) durante 24 h más para cada una (14 h de barrido y estabilización y 10 h de corrida efectiva). Este periodo de reacción es el mismo para el hidrotratamiento de las mezclas con aceite de pirólisis esterificado (10% y 20% p/p). Posterior a este tiempo de reacción, en cada caso, se determinó nuevamente el contenido de azufre para analizar alguna eventual pérdida de actividad catalítica por efecto del bioaceite. El porcentaje de conversión de azufre total (% S_{HDS}) fue calculado mediante la ecuación 1.

1.3.3 Caracterización Química de las Cargas, Productos de Reacción y Catalizador. La caracterización química de las diferentes cargas y productos de hidrotratamiento sirve como base para evaluar el grado de transformación del aceite de pirólisis. Por su composición química, el bioaceite confiere a la carga de hidrocarburo petroquímico incrementos en la acidez, contenido de agua, tendencia a la formación de residuos de carbón y reducción del poder calorífico. Esta afectación respecto al hidrocarburo será en mayor o menor grado, dependiendo de la presencia de bioaceite crudo o esterificado. Los métodos estándar utilizados fueron: determinación del poder calorífico, ASTM D240; carbón residual, ASTM D4530; densidad, ASTM D4052; determinación del contenido de agua, ASTM

E203; determinación del número de ácido total, ASTM D664; determinación del contenido de azufre, ASTM D4294; determinación del contenido de Carbón, Hidrógeno y Nitrógeno, ASTM D5291 y destilación simulada, método ASTM D7169.

Para el aceite de pirólisis crudo y sus productos de hidrotratamiento a 180 °C con el catalizador de NiMo/Al₂O₃, se realizó una caracterización por espectroscopía infrarroja mediante la aplicación de procedimientos internos del laboratorio de espectroscopia del instituto colombiano del petroleo, usando un equipo Bruker, modelo Vertex 70v, el cual opero en modo de medición MIR-ATR, celda ATR-diamante, detector DTGS y rango espectral de 4000 a 6500 cm⁻¹ en modo de medición de Absorbancia. Adicional, a la fracción orgánica obtenida se le determino la variación, con la temperatura, en el rango entre 60 y 180°C, de la viscosidad dinámica.

En el coprocesamiento del aceite de pirólisis con DMO se realizó un análisis del comportamiento reologico de las mezclas y de los productos de reacción. Este comportamiento reologico se realizó mediante procedimientos internos del laboratorio de reología del Instituto colombiano del Petróleo, en los que se obtiene una variación de la viscosidad en cP respecto a un rango de temperatura entre 40 y 90°C.

Respecto al catalizador utilizado, se realizó una caracterización que advierta sobre alguna eventual afectación de su estructura mediante un análisis de área y porosidad, procedimiento basado en la norma ASTM D3163, y variación en su contenido de metales, según procedimientos internos del laboratorio de espectroscopia del ICP basado en los estándares ASTM D1977 y UOP 69.

1.4 CRAQUEO CATALITICO DEL ACEITE DE PIRÓLISIS CRUDO Y ESTERIFICADO.

1.4.1 Condiciones de Reacción Craqueo Catalítico del Aceite de Pirólisis Crudo y Esterificado en Coprocesamiento con Corrientes de Refinería. El Bioaceite crudo y esterificado, se dispersó con gasóleo de vacío -VGO- una corriente interna de refinería procedente de una unidad de destilación al vacío que sirve de carga a una unidad de craqueo catalítico fluidizado -FCC -. El VGO utilizado en este trabajo proviene de la refinería de Barrancabermeja de Ecopetrol. La dispersión del bioaceite, tanto crudo como esterificado, se realizó al 10 y al 20% p/p. Para el craqueo catalítico de las mezclas VGO + Bioaceite (crudo y esterificado) se utilizaron condiciones de proceso usadas a nivel industrial, simuladas en el equipo de laboratorio ACE R⁺, licenciado por Kayser Technology.

El equipo ACE R⁺ emplea una operación cíclica de un reactor simple, el cual contiene una cantidad de partículas de catalizador fluidizado, en donde carga y nitrógeno son secuencialmente suministrados durante pasos bien definidos del ciclo de cracking. La operación del laboratorio se caracterizó por los siguientes pasos: (1) Inyección de la carga sobre el catalizador. En este trabajo las diferentes cargas fueron VGO puro, VGO mas bioaceite crudo al 10 y 20% p/p y VGO mas bioaceite esterificado a los mismos porcentajes de mezcla. El catalizador utilizado fue un catalizador de equilibrio de una unidad de FCC de la refinería de Barrancabermeja. La relación carga/ catalizador fue de 6 y la temperatura del proceso fue de 510°C. (2) Despojo del catalizador. (3) Regeneración del catalizador. Cada carga de trabajo se procesó en 6 ciclos de reacción con la finalidad de analizar si se presenta variación en los rendimientos del proceso causada por desactivación del catalizador algún tipo de desactivación del catalizador, que no pudiera corregirse en el proceso de regeneración, debido a la acumulación de coque procedente del bioaceite. Se realizó un análisis del catalizador regenerado y sin regenerar para evaluar si por efecto del bioaceite en

la mezcla se presentan niveles superiores de coque al depositado por el hidrocarburo.

1.4.2 Caracterización Química de las Cargas, Productos de Reacción y Catalizador. La caracterización química de las diferentes cargas –VGO y mezclas con bioaceite- y productos de craqueo de cada una de estas, son la base del análisis para evaluar el grado de transformación del aceite de pirólisis en este proceso. Por su composición química, el bioaceite confiere a la carga de hidrocarburo petroquímico incrementos en la acidez, contenido de agua, tendencia a la formación de residuos de carbón y reducción del poder calorífico. Esta afectación respecto al hidrocarburo será en mayor o menor grado, dependiendo de la presencia de bioaceite crudo o esterificado. Los métodos estándar utilizados fueron: determinación del poder calorífico, carbón residual, determinación del contenido de agua, determinación del número de ácido total, determinación del contenido de Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno, ; destilación simulada, y análisis PIANO, basado en el método estándar ASTM D6729.

Se realizó además una evaluación de la estabilidad de la dispersión del gasóleo de vacío con el aceite de pirólisis crudo y esterificado. Esta determinación se realizó según procedimientos internos del laboratorio de reología del Instituto Colombiano del Petróleo. Las pruebas de dispersión son pruebas cualitativas que permiten identificar la fase continua de una dispersión. El método consiste en tomar una fracción de la muestra objeto de estudio y tratar de dispersarla en un fluido patrón; si la muestra dispersa, indica que la fase continua es afín al fluido patrón. Otra alternativa de identificación de sistemas dispersos emplea el uso de microscopía. El método consiste en observar las muestras al microscopio mediante diferentes sistemas de iluminación (luz transmitida y epifluorescencia); de manera paralela se efectúa una observación en campo claro, campo oscuro y contraste de fases siendo estos tres últimos sistemas ópticos. El propósito de la

técnica permite identificar forma, distribución y tamaño de partícula y de manera adicional permite identificar a nivel estructural el acomodamiento de las partículas.

Respecto al catalizador utilizado, se realizó una caracterización que advierta sobre alguna eventual afectación de su estructura y depósitos excesivos de carbón.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 PRODUCCIÓN DE ACEITE DE PIRÓLISIS.

En la unidad piloto de la Universidad Nacional de Medellín –UNALMED- se procesó bagazo de caña, raquis de plátano y raquis de palma. Los resultados obtenidos para la caracterización fisicoquímica de estas biomásas y los rendimientos en bioaceite y biocarbon, promedio de tres corridas experimentales, se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Caracterización Fisicoquímica Biomásas Procesadas y Bioaceite Obtenido Reactor UNALMED.

Propiedad	Unidades	Biomásas Procesadas			
		Raquis de Palma	Raquis de Plátano	Bagazo de Caña	Aserrín Maderas
Humedad	% masa	4.88	5.15	5.25	4.50
Cenizas	% masa	7.39	24.71	3.90	2.81
Volátiles	% masa	78.39	58.49	82.55	88.36
Lignina Insoluble	% masa	18.6	14.2	18.1	42.2
Celulosa	% masa	42.8	52.3	43.5	25.3
Hemicelulosa	% masa	37.4	30.6	32.9	20.3
Rendimiento en Biocarbón	% masa	28.4	45.4	31.3	18.2
Rendimiento en Bioaceite	% masa	30.5	6.5	40.3	40.7
Contenido agua Bioaceite	% masa	48.2	N.A	51.4	49.7
Densidad Bioaceite	g/mL	0.907	N.A	1.082	1.130
Número de Ácido Total	mgKOH/g	54.12	N.A	162.09	113.98

Se observa que el rendimiento en bioaceite difiere con el tipo de biomasa utilizada, los máximos rendimientos se lograron con el bagazo de caña y el aserrín de maderas, estos rendimientos se encuentran en el rango más bajo del promedio citado por estado del arte, - 40 a 70 %- que varían según el tipo de tecnología y caracterización de la biomasa. [10, 11, 12, 14] El rendimiento en bioaceite para el bagazo de plátano está muy por debajo de este rango y el rendimiento de esta biomasa en biocarbón excede los valores típicos para un proceso de pirólisis rápida, máximo 20%. [10, 11, 12,14] Este comportamiento es atribuible al alto contenido de material inorgánico presente –contenido de cenizas- el cual está por encima del 20%.

Un hecho más relevante que los bajos rendimientos de la fracción líquida, es el alto contenido de agua presente en cada bioaceite producido. La producción de aceite de pirólisis presenta un estándar ASTM [58] donde se establecen los parámetros de calidad que deben cumplirse para este producto, en estas especificaciones su contenido de agua debe estar en un máximo del 30%, este parámetro es de gran relevancia pues el bioaceite de pirólisis se considera como una microemulsión estable entre el agua y los productos oxigenados condensados en el proceso térmico, un exceso de agua produce una separación de fases del bioaceite, situación indeseable que hace considerar el bioaceite como un producto inestable. Esta inestabilidad se evidenció en cada tipo de bioaceite producido en el reactor de la UNALMED, se presentó una separación en dos fases, una de apariencia acuosa correspondiente a un 80% en volumen y una segunda fase de apariencia pesada correspondiente al 20 % restante.

Durante la adaptación del reactor piloto de la UNALMED se probaron diversas configuraciones, principalmente del sistema de condensación, para corregir esta tendencia sin embargo no fue posible lograr una reducción de estos altos contenidos de agua presente. Este limitante tecnológico es el principal factor para considerar que esta calidad de bioaceite obtenida no es representativa para

considerarla en el cumplimiento de los objetivos del presente trabajo, en relación a evaluar el potencial del aceite de pirólisis de biomasa lignocelulósica en procesos de refinación convencionales de la industria del petróleo.

Una calidad de bioaceite de pirólisis aceptada como representativa del proceso de pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica fue la obtenida en la planta piloto ubicada en el Instituto Francés del Petróleo –IFP-, el rendimiento promedio en bioaceite de corrientes de maderas blandas - biomasa con la cual se estandarizó este proceso- fue del 70% , se destaca su contenido de agua dentro de los parámetros reconocidos en el estándar internacional de la ASTM y que corresponde a un aceite de pirólisis estable, no se evidenció separación de fases en este producto. Si bien la configuración de las dos unidades piloto con las cuales se produjeron diferentes calidades de bioaceite es similar, la planta ubicada en IFP presenta un sistema de condensación de mayor control, etapa muy relevante en el proceso de producción de bioaceite. La caracterización fisicoquímica del aceite de pirólisis con el cual se desarrollara la evaluación en los procesos de hidrotratamiento y craqueo catalítico se presenta en la Tabla 5.

2.2 DESOXIGENACIÓN DEL ACEITE DE PIRÓLISIS POR DESTILACIÓN REACTIVA

Este proceso tiene el propósito de eliminar agua y reducir la acidez, que según investigaciones previas ^[15], afectan los procesos catalíticos por la afectación del soporte en los catalizadores tradicionales de hidrosulfuración y por causar una excesiva inestabilidad térmica promovida por los componentes ácidos presentes. En la Tabla 5 se resume los cambios en composición del aceite de pirólisis luego del proceso de destilación reactiva.

Tabla 5. Caracterización Aceite de Pirólisis Crudo y el Producto Obtenido por Destilación Reactiva.

Propiedad	Unidades	Bioaceite Crudo	Bioaceite Esterificado
Poder Calorífico	MJ/kg	15.8	29.7
Carbón Residual	% masa	17.3	20.4
Densidad	g/mL	1.206	1.043
Viscosidad	mm ² /s	23.4	37.1
Cinemática 40GC			
Contenido de Agua	% masa	22.6	1.2
Número de Ácido Total	mg KOH/g	214.9	62.5
	% C	45.3	62.7
Composició	% H	8.9	10.6
n Elemental	% N	1.2	0.8
	% O*	45.8	26.0

* Calculado por diferencia

Se observa que a través de la destilación reactiva se logra reducir la acidez drásticamente – 70.9% - y el contenido de agua en 94.6 %, con la ventaja de mantener las condiciones de fluidez del bioaceite, la cual en el bioaceite crudo se mantiene por la presencia del agua ligada a los componentes oxigenados ^[37]. Esta reducción del contenido de agua produce un fuerte incremento del poder calorífico, aproximadamente el doble respecto al bioaceite crudo.

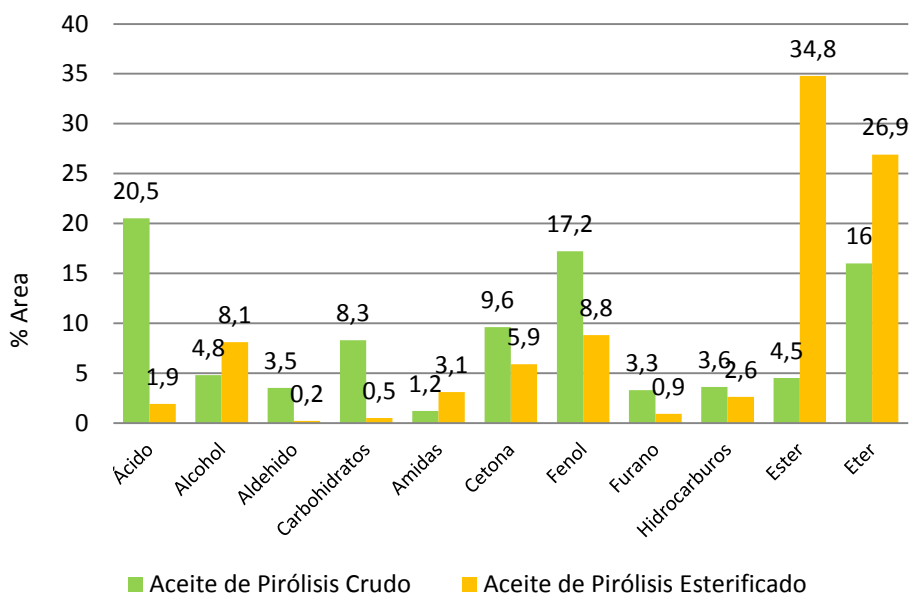
Se logró una desoxigenación de 43.2 %, asociada casi en su totalidad a la pérdida del agua ligada. Esta desoxigenación no involucra la ganancia o incorporación de H₂ en las moléculas de los componentes del bioaceite.

El incremento en el valor del carbón residual en el bioaceite obtenido por destilación reactiva, llamado en adelante bioaceite esterificado, es proporcional al contenido de agua perdido, e indica que la transformación no logró modificar el comportamiento de este bioaceite desoxigenado al ser sometido a altas

temperaturas y tendrá una fuerte tendencia a la formación de residuos carbonosos, incluso mayor que el aceite de pirólisis crudo.

Además de la caracterización analizada anteriormente se determinó (Figura 4) la composición molecular del aceite de pirólisis crudo y esterificado, para efectos de comparación, agrupado por familias de compuestos, según los grupos funcionales presentes en la estructura de las moléculas. La composición relativa por familia de compuestos se presenta como una fracción del área total bajo los picos del cromatograma de iones (TIC), exceptuando el área del pico correspondiente al butanol que no reaccionó y al del undecano usado como patrón interno.

Figura 4. Comparativo de los grupos funcionales en el aceite de pirólisis crudo y esterificado



Se evidenció la transformación de los ácidos en ésteres de butanol, así como de los aldehídos y cetonas en sus correspondiente cetales y hemicetales. La reducción en los azúcares puede ser consecuencia de la glicosidación de uno o

varios grupos OH de los anhidro azúcares con n-butanol para formar butil-glucósidos ^[38].

Culminada esta etapa de la experimentación se logró obtener dos tipos de aceite de pirólisis con características bien definidas en términos de contenido de agua y acidez. Las etapas siguientes determinaran el efecto de estas dos diferentes composiciones en los procesos de hidrotratamiento y craqueo catalítico.

2.3 HIDROTRATAMIENTO DIRECTO DEL ACEITE DE PIRÓLISIS CRUDO Y ESTERIFICADO.

En esta etapa se evaluó el hidrotratamiento del aceite de pirólisis crudo o esterificado a condiciones de reacción típicas de hidrotratamiento de cargas pesadas con catalizadores comerciales sulfurados. , Varios autores ^[14, 18, 19, 22] sugieren que el hidrotratamiento del aceite de pirólisis debe realizarse por etapas, la primera de ellas busca una “estabilización” del bioaceite mediante la conversión de compuestos muy reactivos a temperaturas alrededor de 200°C.

Las corridas experimentales de esta sección, manteniendo una presión de 9 MPa ,en todos los casos, no fue posible mantener una temperatura de proceso superior a 200°C sin producirse un rápido taponamiento del sistema debido a la polimerización del bioaceite.

Se concluye que a altas temperaturas de reacción se favorecen las reacciones de polimerización sobre las de hidrogenación y no fue posible una transformación del aceite de pirólisis en hidrocarburos. Algunos autores señalan la necesidad de usar altas presiones -40 MPa- pero serian condiciones de proceso inviables a nivel industrial ^[14]. Una recomendación de este trabajo seria explorar presiones

superiores a 9 MPa para analizar si se favorece el hidrotratamiento sobre la polimerización.

Para el catalizador comercial de NiMo se obtuvieron los resultados que se describen a continuación para el hidrotratamiento del aceite de pirólisis crudo.

Reduciendo la temperatura para mantener condiciones de proceso de 180 °C, una presión de 9 MPa y una velocidad espacial de 2 h⁻¹, se logró, después de 28 h de corrida, la obtención de dos fracciones líquidas inmiscibles entre sí, además de una fracción gaseosa. Las dos fracciones líquidas se denominaron fracción liviana y pesada con rendimientos de 28.6 % p/p y 68.3 % p/p. La Figura 5 presenta el aspecto del aceite crudo de pirólisis y las fracciones obtenidas.

Figura 5. Aspecto Aceite de Pirólisis Crudo y sus Productos de Hidrotratamiento a 180°C para el catalizador NiMo/Al₂O₃.



El aceite de pirólisis es un líquido homogéneo. De las fracciones obtenidas por hidrotratamiento, la fase liviana es de aspecto acuoso. La fase pesada es un líquido muy viscoso y completamente insoluble en hidrocarburos. La Tabla 6

resume la caracterización fisicoquímica del bioaceite y las dos fracciones obtenidas durante el hidrotratamiento.

Tabla 6. Caracterización Química Aceite de Pirólisis y Productos de Hidrotratamiento

Propiedad	Unidades	Bioaceite Crudo	Fracción Liviana	Fracción Pesada
Carbón Residual		17.3	N.A	38.8
Densidad	g/mL	1.206	1.024	1.269
Viscosidad Cinemática 40GC	mm ² /s	23.4	N.A	Curva Reológica
Contenido de Agua	% masa	22.6	78.7	1.5
Número de Ácido Total	mg KOH/g	214.9	110.1	158.7
Composición Elemental	% C % H % N % O*	45.3 8.9 1.2 45.8	10.1 11.4 0.7 78.5	64.1 7.5 0.8 28.4

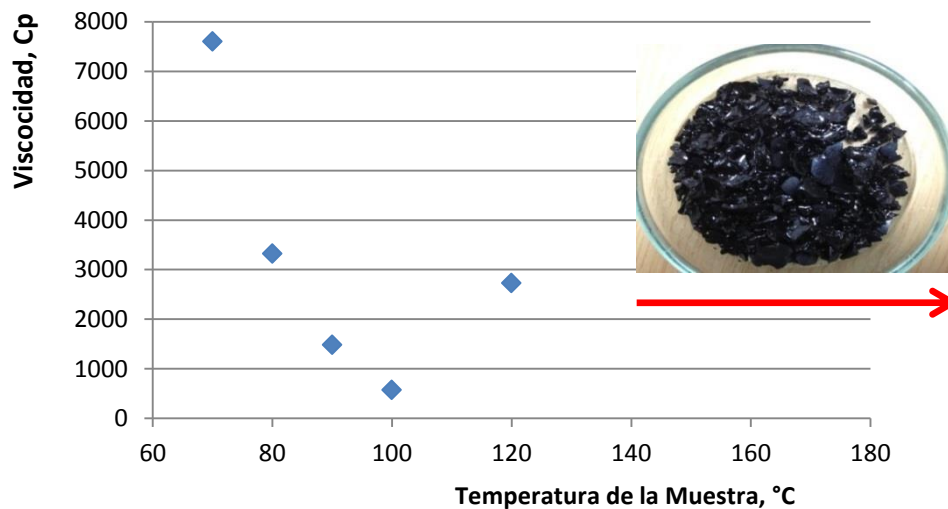
* Calculado por Diferencia.

Puede observarse que la fracción liviana está constituida casi en su totalidad por agua -78.7 %-, con residuales de compuestos ácidos; evidentemente esta fracción no representa ningún tipo de hidrocarburo y no tendría utilidad para los fines planteados inicialmente.

La fracción pesada tiene un valor de carbón residual que duplica el valor del bioaceite crudo, es decir, su tendencia a la formación de coque o residuos carbonosos es muy superior a la del aceite crudo. Tampoco fue posible incorporar hidrógeno a su composición molecular y mantiene una alta acidez, además de continuar siendo completamente insoluble en hidrocarburos. Se realizó un análisis reológico para determinar a qué condiciones de temperatura podría fluir y poder continuar un proceso de hidrotratamiento con esta fracción, lo resultados de la curva reológica Figura 6 muestra que a 100°C su viscosidad se reduce

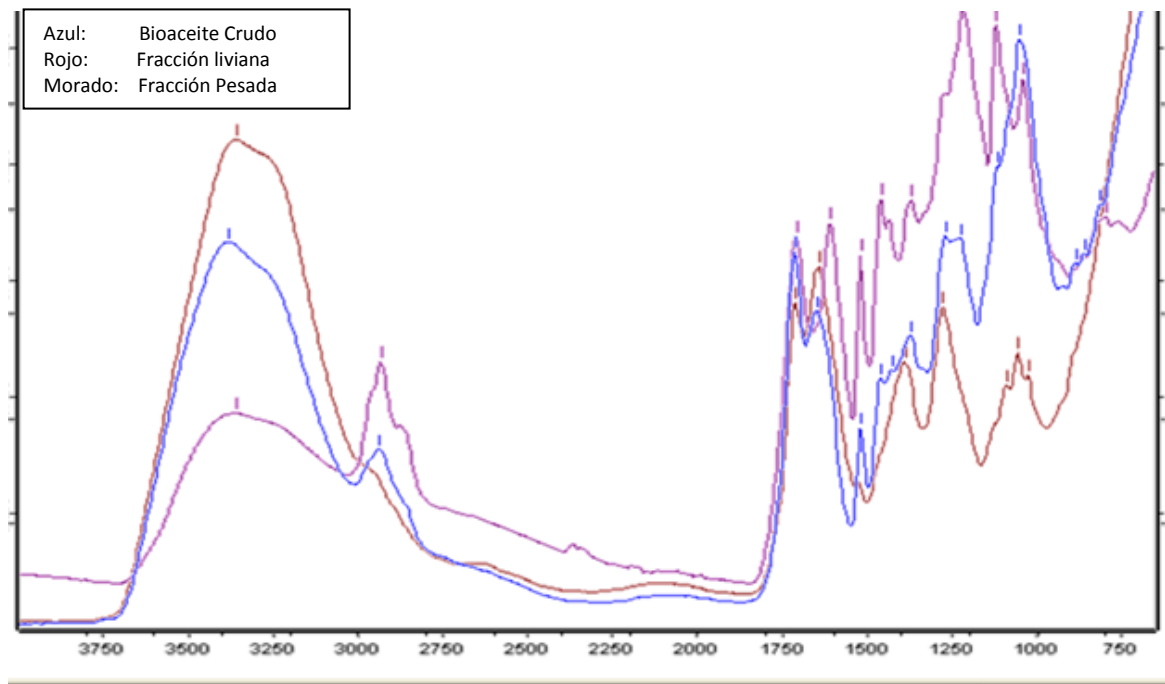
considerablemente, sin embargo un leve incremento de temperatura, pasar a 120°C, incrementa nuevamente su viscosidad hasta convertir esta fracción en un residuo sólido carbonoso. Las condiciones de proceso aplicadas no logran la conversión del aceite de pirólisis en hidrocarburo, las condiciones de reacción no evitan la promoción de las reacciones de polimerización sobre las de hidrotratamiento.

Figura 6. Curva Reológica Fracción Pesada Obtenida por Hidrotratamiento del Aceite de Pirólisis Crudo



El análisis por espectroscopia infrarroja –Figura 7- del Biaceite crudo y sus productos de HDT indica que para la región entre 3000 y 3750 cm^{-1} se presentan las vibraciones de tensión de grupos –O-H típicos de alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos y agua. Se observa un pico ancho formado por dos picos individuales no bien resueltos (un pico con un hombro) que corresponden a dos vibraciones de tensión –O-H, la de menor frecuencia (hombro a aprox 3100 cm^{-1}) corresponde a la vibración de tensión –O-H de alcoholes y fenoles; el pico de mayor frecuencia (aprox 3380 cm^{-1}) corresponde a la tensión –O-H del agua, se concluye por las intensidades de los picos que se presenta una concentración de agua en la fracción liviana y una deshidratación en la fracción pesada.

Figura 7. Espectro IR Bioaceite Crudo y Productos de HDT



En la región entre 2750 y 3100 cm^{-1} se presenta la tensión de los grupos -C-H de alcanos ($2850\text{-}2970 \text{ cm}^{-1}$), alquenos ($3010\text{-}3095 \text{ cm}^{-1}$) y anillos aromáticos ($3010\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$). Este cambio en la intensidad puede resultar de una mayor concentración de estos grupos por efecto de la deshidratación de las muestras que reduce la intensidad de la banda de tensión -O-H .

La región sobre los 1750 cm^{-1} , vibración de tensión de los grupos C=O de aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres, es de menor intensidad para la fracción liviana. En la región de 1500 y 1650 cm^{-1} se presentan las vibraciones C=C de alquenos no aromáticos y de anillos aromáticos, se observa que en esta región sobresale la intensidad de la fracción pesada, lo que indicaría su carácter aromático e insaturado.

Con la interpretación del espectro infrarrojo del aceite de pirólisis crudo y la caracterización de las fracciones obtenidas se confirma que durante el proceso al

cual fue sometido el bioaceite se promovió una transformación que consistió en una desoxigenación vía deshidratación, siguiendo una ruta de polimerización en lugar de la hidrodeseoxigenación. *Solantausta* [39] reportó un resultado similar al obtenido en esta investigación. Según sus conclusiones, la hidrodeseoxigenación se debe iniciar por etapas a temperaturas muy bajas, alrededor de 50 °C.

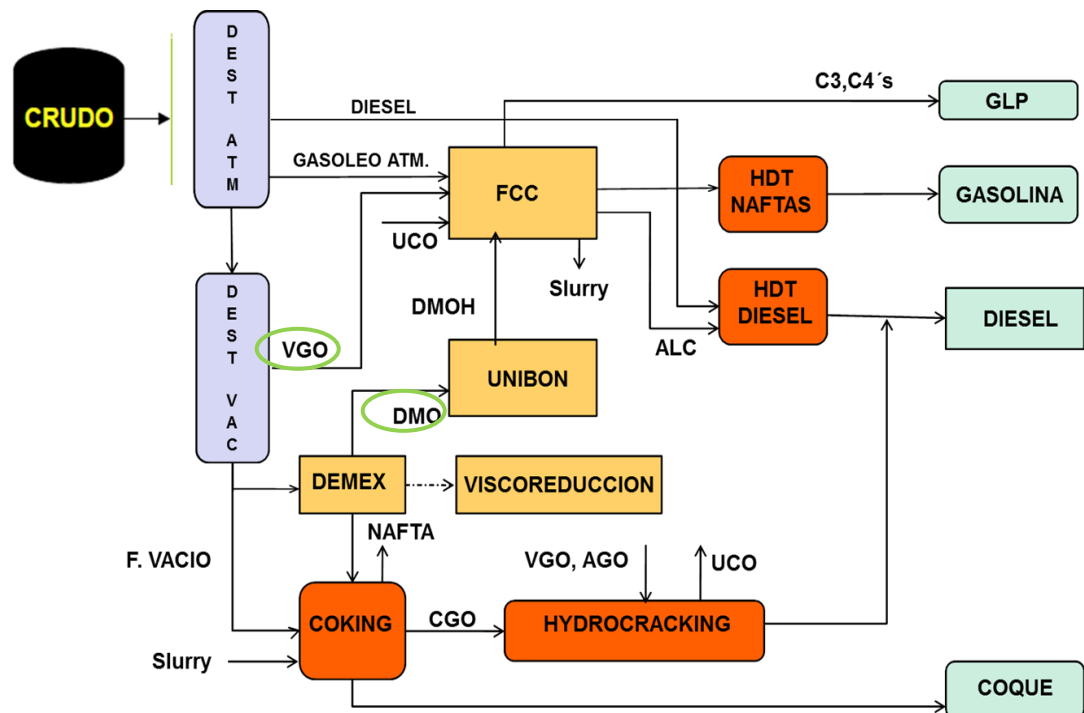
Se procesó nuevamente el aceite de pirólisis crudo y esterificado a temperaturas bajas, mantenido las demás condiciones ya mencionadas. Se probó una temperatura de 75 °C con el fin de estabilizar el bioaceite y obtener una hidrodeseoxigenación, sin embargo, a pesar del tratamiento previo a 75°C tampoco fue posible mantener un reacción continua a condiciones de temperatura sobre los 200 °C, sin obtener un taponamiento del sistema catalítico por depósitos de residuos de carbón. *Elliot et al* ^[40], señala que estas dificultades pudieron ser mitigadas en parte por la adición de solventes donadores de hidrógeno y por la adición de un flujo continuo de corrientes azufradas que contribuyan a una activación continua del catalizador. Esto hace pensar que el coprocesamiento con corrientes intermedias de refinería podría resolver las dificultades encontradas hasta este momento, pues se mantendría al bioaceite disperso con hidrocarburos azufrados que pueden ser usados como donadores de hidrógeno y azufre.

El hecho que durante el hidrotratamiento tanto del bioaceite crudo como del esterificado se presentan depósitos en el reactor que detiene el flujo indica que la alta acidez y el exceso de agua no son los causantes de la formación de estos depósitos.. Actualmente grupos de investigación, como el dirigido por Resasco^[41], atribuyen este comportamiento a factores como la sinergia de los productos oxigenados, en su amplio espectro de grupos funcionales; de hecho sus propuestas de investigación recientes se basan en el hidrotratamiento de fracciones separadas del aceite de Pirólisis y de esta forma reducir la tendencia a la polimerización térmica del bioaceite.

Por estado del arte era previsible que este comportamiento se presentara en el aceite crudo, pero se esperaba un comportamiento diferente para el bioaceite esterificado y que la conversión deseada tuviera lugar; queda entonces la opción del coprocesamiento con hidrocarburos que conforman corrientes del proceso de refinación de petróleo; la Figura 8 resume este esquema, del cual se deben identificar las potenciales corrientes intermedias para coprocesar al bioaceite, estas corrientes deben ser capaces de dispersar al aceite de pirólisis para favorecer su contacto con el hidrógeno y el catalizador.

El Aceite Desmetalizado -DMO- y el Gasóleo de Vacío dispersan el aceite de pirólisis y la mezcla se mantiene con una estabilidad suficiente para realizar las corridas experimentales propuestas en esta investigación.

Figura 8. Esquema Resumido Proceso de Refinación de Petróleo



Fuente: Ecopetrol-ICP

El análisis de pruebas de dispersión y de coloides al microscopio, realizado por el laboratorio de reología del Instituto Colombiano del Petróleo ^[42], para las mezclas de VGO y aceite de pirólisis crudo y esterificado al 20 % p/p, señala que la fase externa de la dispersión corresponde al VGO y que la mezcla corresponde a una dispersión compleja que contiene partículas de muy bajo tamaño -bioaceite-cohesionadas a estructuras rígidas de gran tamaño -VGO-. Las partículas más pequeñas son de aproximadamente 5 µm en tamaño; sin embargo, los aglomerados formados alcanzan hasta 450 µm de longitud (0,45 mm). Sistemas dispersos de este tamaño podrían ser inestables en el tiempo dado que aglomerados de este tamaño denotan sistemas cohesivos que al construir estructuras complejas precipitan por acción de la gravedad. La estabilidad de esta dispersión es un tema que debe profundizarse posteriormente.

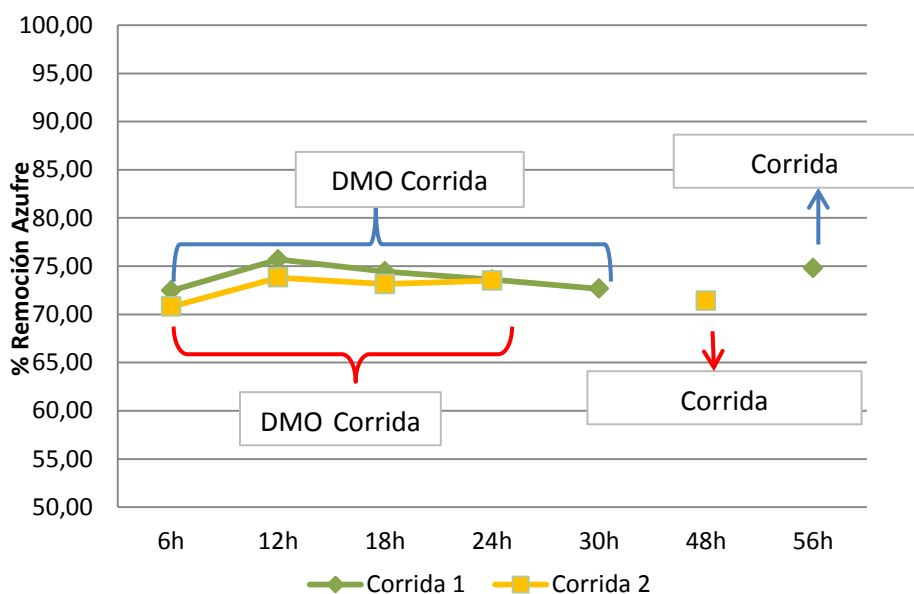
2.4 HIDROTRATAMIENTO EN COPROCESAMIENTO DEL ACEITE DE PIRÓLISIS CRUDO Y ESTERIFICADO.

Debido a que a las condiciones de prueba ya descritas no fue posible el hidrotratamiento directo del aceite de Pirólisis, como una forma de favorecer las reacciones hidrogenantes, se propone el coprocesamiento del bioaceite con un aceite pesado desmetalizado -DMO- como una forma indirecta de lograr la desoxigenación requerida; al coprocesar se busca dispersar los componentes del bioaceite y de esta forma “diluida” evitar la rápida polimerización, además de favorecer el contacto entre el hidrógeno, el catalizador y el aceite de pirólisis.

2.4.1 Evaluación Actividad Catalítica. Inicialmente se midió la actividad del catalizador comercial de hidrodesulfuración al procesar las mezclas entre el bioaceite –crudo y esterificado– y el aceite desmetalizado (DMO). Previo al procesamiento de las mezclas DMO + Bioaceite crudo al 10%p (DMO+BioCr, 1.13 % azufre) y DMO + Bioaceite esterificado al 10%p (DMO +BioEstr, 1.15 % azufre)

se hidrotrató un aceite desmetalizado de referencia, el mismo DMO (1.25 % azufre) con el cual se prepararon las mezclas correspondientes. La Figura 9 muestra que la actividad del catalizador, medida como porcentaje de remoción de S, en el hidrotratamiento de las mezclas se mantuvo dentro del promedio de remoción para el DMO puro, que fue de un 74%. En conclusión, no se presentó pérdida de la actividad del catalizador por la presencia de bioaceite, crudo o esterificado, en la mezcla de reacción.

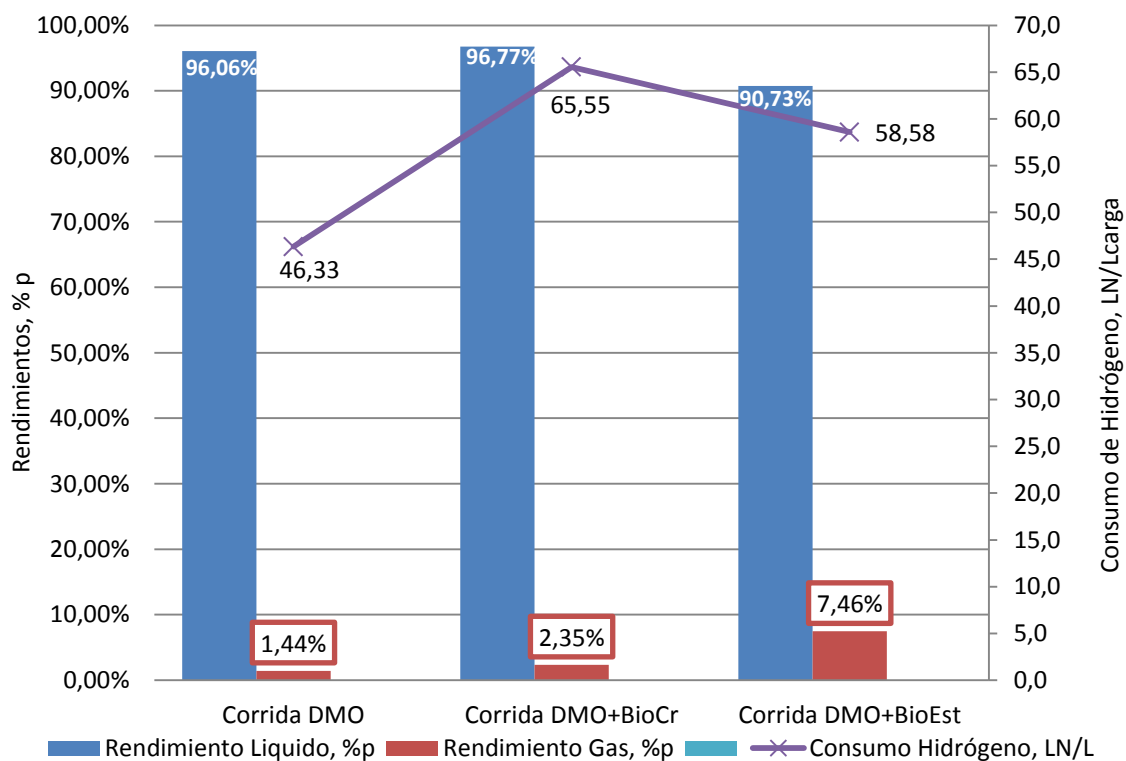
Figura 9. Seguimiento Actividad del Catalizador Hidrotratamiento Mezclas DMO/Bioaceite



2.4.2 Evaluación del Hidrotratamiento del Aceite de Pirólisis. El comportamiento del aceite de Pirólisis se asemeja más a un carbohidrato que a un hidrocarburo, debido a su composición química; a continuación se presenta la efectividad del hidrotratamiento para transformar químicamente el aceite de pirólisis, en coprocesamiento.

2.4.2.1 Evaluación Rendimientos y Consumo de Hidrógeno. La Figura 10 resume los rendimientos máxicos obtenidos de la fracción líquida y gas en las corridas de DMO y de sus mezclas con el aceite de pirólisis, adicional se presenta el consumo de hidrógeno (LN/L).

Figura 10. Balance de Masa Corridas Hidrotratamiento DMO y Mezclas con Bioaceite Crudo y Esterificado

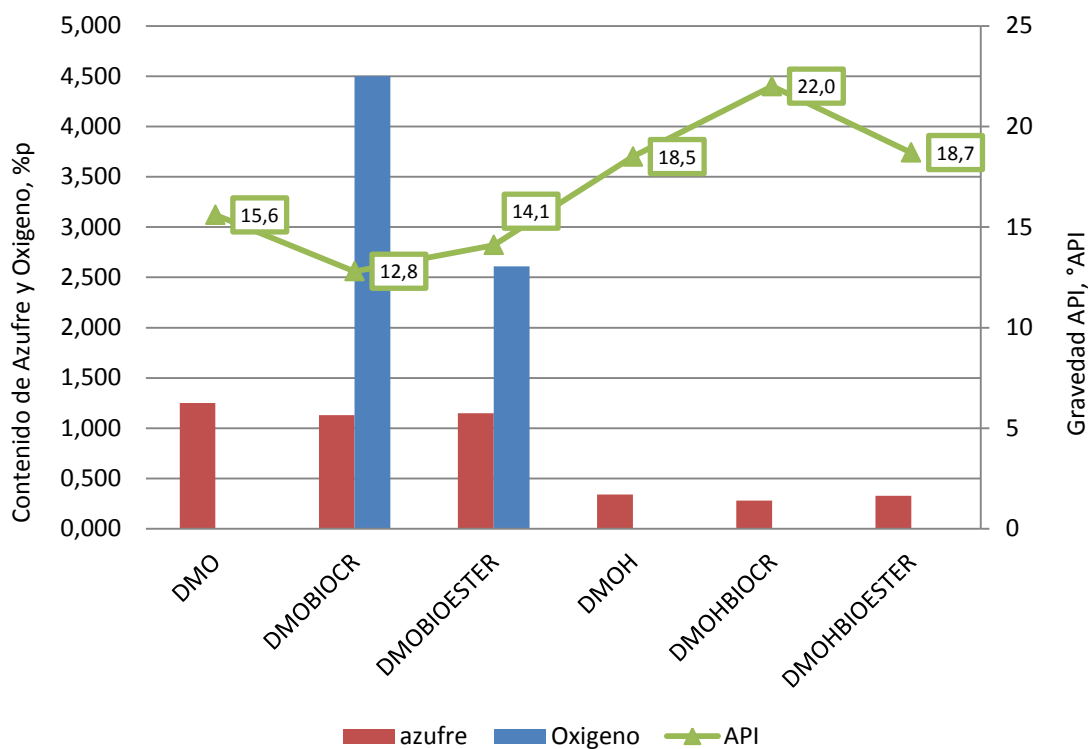


La corrida de la mezcla de DMO con bioaceite crudo presentó un rendimiento de producto líquido similar a la corrida de referencia -DMO- y presentó un leve incremento en la formación de gases, incremento mucho más fuerte en la corrida de DMO con Biaceite esterificado, generado por un menor rendimiento de la fracción líquida. Los consumos de hidrógeno respecto a la corrida de referencia se

incrementaron en un 41.5% para la mezcla con el bioaceite crudo y en un 26.4% para la mezcla con el esterificado.

El incremento en el consumo de hidrógeno está relacionado con la presencia de oxígeno en la carga a hidrotreatar; en el DMO base el hidrógeno se requiere para remover el 74% del azufre presente. En las mezclas con bioaceite, además de remover el azufre en los mismos porcentajes, como se evidencio en la Figura 9, se debe desoxigenar la carga de reacción. Esta desoxigenación se evidenció luego del análisis elemental de los productos de reacción -aceites desmetalizado e hidrogenados (DMOH)-. El rendimiento similar en productos líquidos y la remoción total del oxígeno presente permiten concluir que el aceite de pirólisis reaccionó y se transformó en un componente de hidrocarburo. La Figura 11 evidencia la desulfurización y la desoxigenación, transformación acompañada de un cambio en la gravedad API del hidrocarburo resultante, cambio muy significativo en el DMOH obtenido de la reacción de la mezcla DMO mas aceite de pirólisis crudo. Este resultado es bastante sorprendente, pues su incremento fue de 10 grados API, tres veces más de lo obtenido con el hidrotreamiento del DMO de referencia.

Figura 11. Remoción de Azufre y Oxígeno Corridas de Hidrotratamiento DMO y Mezclas con Bioaceite



2.4.2.2. Caracterización de las Cargas y Productos Líquidos de Reacción. En cada una de las corridas realizadas se obtuvo una fracción de gas y un líquido de una sola fase, cuya caracterización nos indica la transformación que el aceite de pirólisis presentó durante el hidrotratamiento. La Tabla 7 presenta las características fisicoquímicas de los productos líquidos obtenidos y las cargas iniciales.

Tabla 7. Caracterización Química Cargas y Productos de Hidrotratamiento Coprocesamiento Aceite de Pirólisis

Propiedad	Unidades	Corrida Referencia DMO Puro		Corrida DMO + Bio Crudo		Corrida DMO + Bio Esterf	
		DMO	DMOH	DMO	DMOH	DMO	DMOH
Contenido de Agua	% masa	0.04	0.01	2.7	0.01	0.19	0.92
Número de Ácido	mg KOH/g	0.61	0.01	18.8	0.14	7.55	0.04
Carbón Residual	% masa	4.8	2.7	6.0	2.2	5.7	3.0
Densidad	g/mL	0.961	0.942	0.980	0.921	0.970	0.941
Gravedad API	° API	15.6	18.5	12.8	22.0	14.1	18.7
Poder Calorífico	MJ/Kg	43.8	44.5	41.5	44.7	42.4	44.1
Composición Elemental	% C	86.3	87.1	83.2	86.9	83.0	86.4
	% H	11.7	12.4	11.0	12.6	12.8	12.4
	% N	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3
	% O*	0.0	0.0	4.3	0.0	2.5	0.4
	% S	1.2	0.3	1.1	0.2	1.1	0.3

* Calculado por diferencia

En las mezclas DMO mas bioaceite, los cambios respecto a la referencia –DMO-, son los esperados debido a su composición oxigenada; aumento de la acidez, del contenido de agua y de una mayor tendencia a la formación de residuos carbonosos; de la misma forma que una reducción del poder calorífico. Los cambios son proporcionales según la composición del aceite crudo y esterificado.

Los cambios por el hidrotratamiento en el escenario base –hidrotratamiento del DMO- son los esperados y típicos en los procesos industriales de refinación, una reducción muy significativa del contenido de azufre, una fuerte reducción a la tendencia a la formación de residuos carbonosos – reducción del 44.5% del carbón residual- y un aumento de la gravedad API.

Los cambios por hidrotratamiento del escenario de mezcla del DMO y aceite de pirólisis crudo presenta una tendencia similar a lo anterior, con el factor adicional de lograr una remoción total del contenido de oxígeno presente y de la

incorporación de hidrógeno a la fracción correspondiente al aceite de pirólisis; además se presentó una reducción completa de los compuestos ácidos provenientes del bioaceite crudo y del agua presente; la desoxigenación completa, entendida como un cambio en el comportamiento químico (de carbohidrato a hidrocarburo) se ve reflejada también en el cambio drástico del carbón residual. Al comparar esta propiedad en el DMO y en su mezcla con aceite de pirólisis crudo, su incremento es del 23%, esto refleja el carácter “carbohidrato” que le confiere el bioaceite a la mezcla, pero al comparar el carbón residual de los correspondientes productos de reacción el valor es prácticamente el mismo, es decir el DMOH proveniente de la mezcla no presenta carácter de “carbohidrato” y su composición elemental y caracterización es la típica de un hidrocarburo. El aceite de pirólisis ha logrado la transformación planeada inicialmente, acompañada de un cambio favorable en la gravedad API del producto hidrotratado correspondiente.

Un análisis similar puede hacerse con los resultados obtenidos del poder calorífico; en la mezcla, comparada con el DMO puro, se reduce levemente esta propiedad, pero en el producto de reacción su valor es el mismo que el DMOH de la referencia.

En la introducción de este documento se mencionó que la transformación de carbohidrato a hidrocarburo pasa por reacciones de formación de gas de síntesis para que los compuestos más pequeños condensen a moléculas de hidrocarburo de mayor tamaño, lo cual explicaría en parte el hecho de mantener un similar rendimiento de la fracción líquida, y que adicional el agua presente puede ser una fuente de hidrógeno, vía reacción con CO, que junto con el hidrógeno incorporado en el proceso promueve reacciones de formación de hidrocarburos vía Fischer Tropsch. La Figura 12 resume reacciones propuestas por Petrus^[13] y Resasco^[41] en la transformación de los componentes del aceite de pirólisis en hidrocarburos.

Figura 12. Reacciones Propuestas Hidrotratamiento del Aceite de Pirólisis

- Decomposition:

$$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{coke}, \dots$$
- Ketonization:

$$2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

Secondary reactions:

 - Water-gas shift:

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$$
- Methane steam-reforming (also applies for other hydrocarbons):

$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$$
- Methane dry reforming:

$$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$$
- Methanation:

$$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$$
- Coke gasification:

$$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} \text{ (Boudouard reaction)}$$

$$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$$

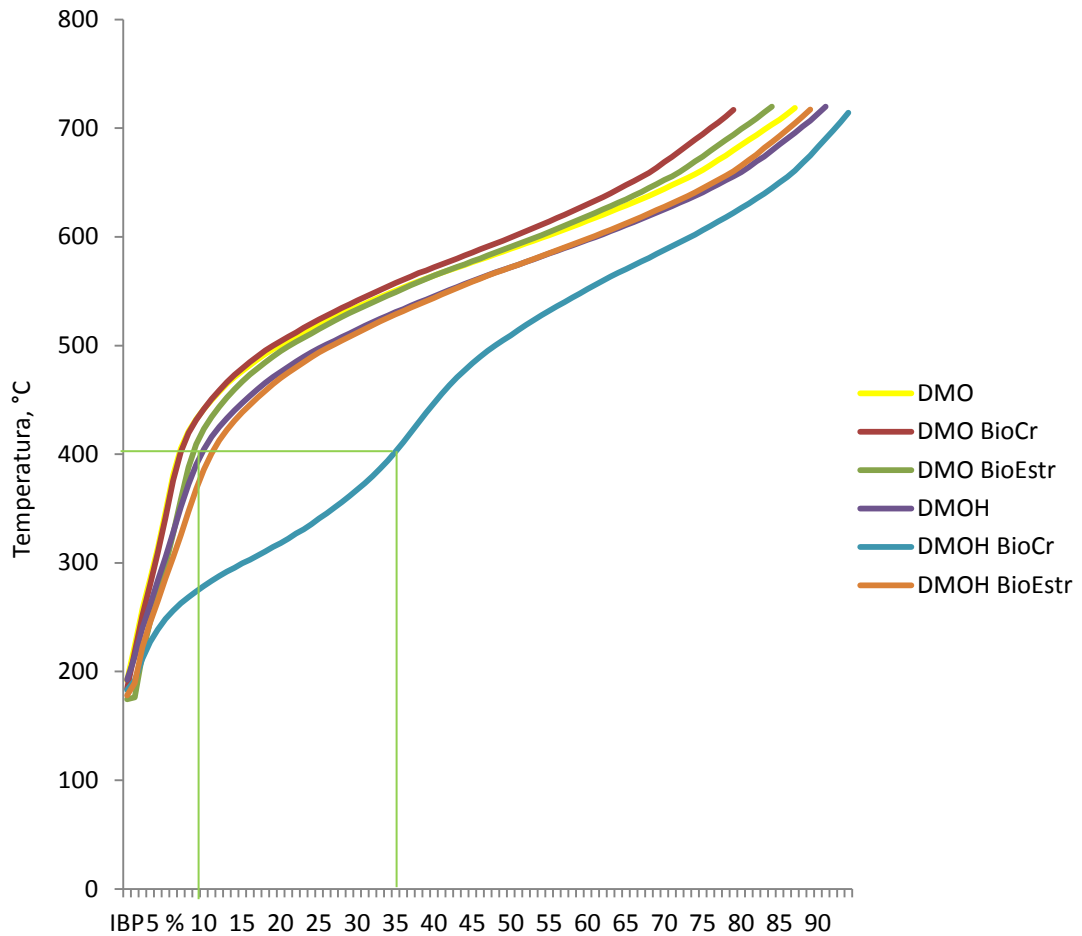
$$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$$

Para los cambios por hidrotratamiento del escenario de mezcla DMO y aceite de pirólisis esterificado aplica el análisis anterior, se logró la obtención de un hidrocarburo de parte de la fracción bioaceite - reducción de la acidez, reducción del carbón residual e incremento de la gravedad API- el producto hidrotratado de la mezcla con bioaceite esterificado es de características mas similares al producto de la referencia y no se evidencio el cambio significativo en la gravedad API, podría afirmarse que en este escenario también fue promovida la

transformación química del aceite de pirólisis, sin embargo el contenido de agua del producto de hidrotratamiento fue muy superior comparado con el hidrotratamiento del escenario de mezcla del bioaceite crudo.

Hasta aquí hemos visto que hay evidencias suficientes para afirmar que a las condiciones de reacción de hidrotratamiento de un producto del petróleo como el aceite desmetalizado -DMO- la transformación del aceite de pirólisis es posible en coprocesamiento, siendo más favorable la transformación del aceite de pirólisis crudo sobre el esterificado. Esta afirmación se refuerza por un resultado sorprendente obtenido en el coprocesamiento del aceite de pirólisis crudo, el cambio drástico en la gravedad API del producto de reacción de la mezcla, el cual puede analizarse con más detalle en la Figura 13 donde se presenta un comparativo de las destilaciones simuladas del DMO, sus mezclas con aceite de pirólisis y los productos hidrotratados; inicialmente la presencia del bioaceite no altera significativamente los rangos de destilación, pero en los productos de hidrotratamiento, el DMOH de la mezcla con aceite de pirólisis crudo demuestra la obtención de un hidrocarburo más “liviano”, es decir con un rango de destilación que indica la presencia de hidrocarburos de menor peso molecular que los obtenidos en el hidrotratamiento del escenario base y de la mezcla DMO con aceite de pirólisis esterificado, este rango de destilación explica el significativo cambio de la gravedad API ya mencionado. Este es un resultado muy importante porque indicaría que a las condiciones de reacción de prueba no solo se provocó la transformación del aceite de pirólisis crudo sino que además este componente de la mezcla pudo haber promovido reacciones de craqueo de los hidrocarburos que componen el aceite desmetalizado, los cuales, en su mayoría, son de un tamaño superior a C-35. Estudios posteriores a este trabajo podrían profundizar sobre la premisa si la alta acidez procedente del aceite de pirólisis crudo puede tener algún efecto catalítico que promueva el craqueo de hidrocarburos ya mencionado.

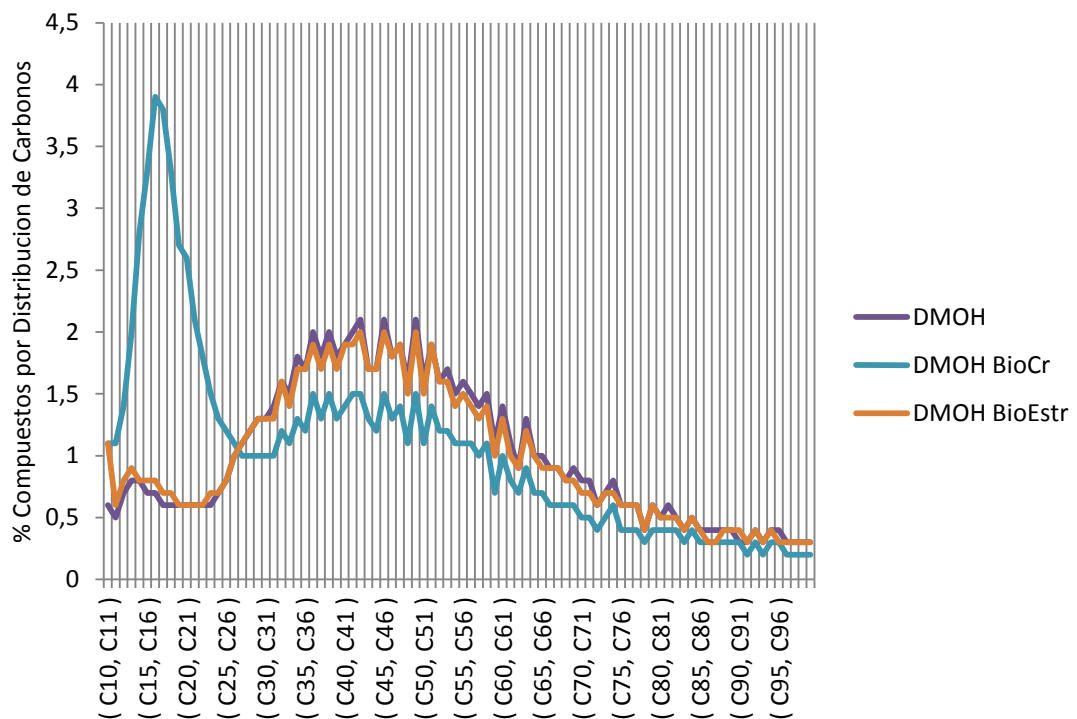
Figura 13. Comparativo Destilación Simulada DMO y Mezclas con Bioaceite y Productos de Hidrotratamiento



Del comparativo de los rangos de destilación de la Figura 13 puede observarse que para una temperatura ejemplo de 400 °C – máximo aproximado del punto final de un corte de combustible diésel- se obtiene un 10% de hidrocarburos en el DMOH de referencia y de un 35% de hidrocarburos en el DMOH procedente de la mezcla con aceite de pirólisis crudo –más del triple-, el DMOH procedente de la mezcla con aceite esterificado es del mismo orden que la referencia y registra un 11% de hidrocarburos. El DMOH es una carga interna de procesos posteriores de refinación como el craqueo catalítico, tener un DMOH de características más “livianas” podría significar mayores rendimientos en combustibles líquidos para

transporte de alto valor e incluso optimizaciones energéticas en el proceso, lo cual es de gran interés para un refinador de petróleo. La Figura 14 muestra la distribución de carbonos en los diferentes productos líquidos de reacción obtenidos.

Figura 14. Distribución Carbonos Productos de Hidrotratamiento DMO y Mezclas con Aceite de Pirólisis

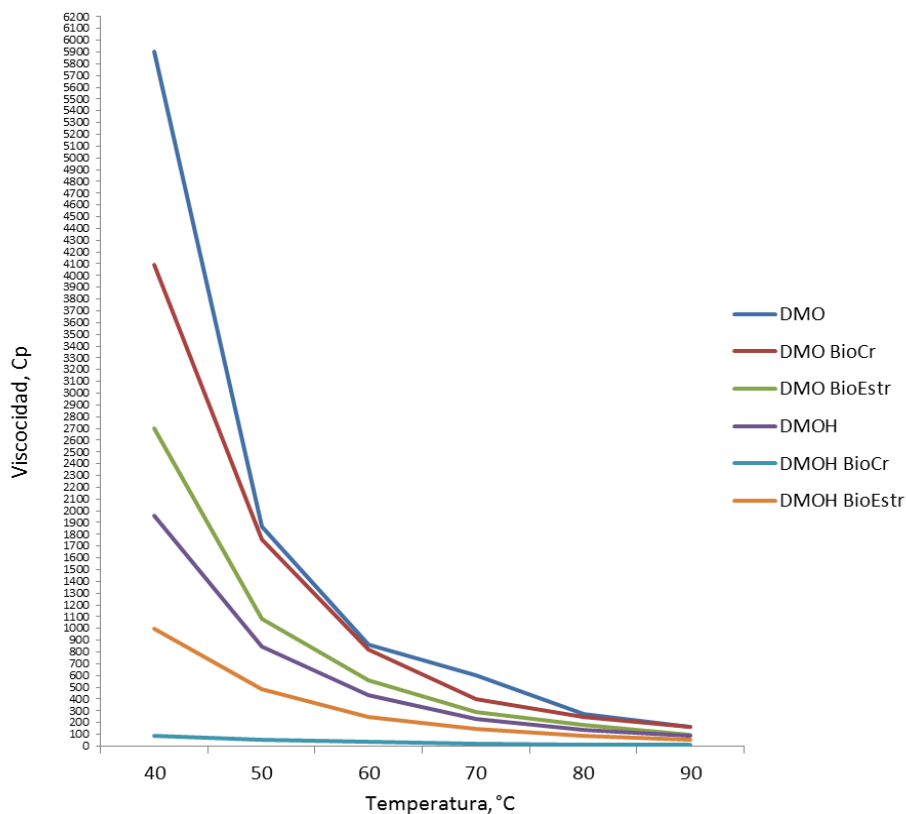


La distribución de carbonos del DMOH BioCr tiene un máximo en el rango de C-10 a C-26, la distribución típica de carbonos de un corte diésel ^[52], esto refuerza la idea planteada anteriormente, en la cual este craqueo no esperado del hidrocarburo procedente del DMO puede contribuir a mayores rendimientos en combustibles líquidos en la refinación convencional petroquímica.

La Figura 15 presenta un análisis adicional del DMOH en discusión, la curva de comportamiento reológico, en donde se observa como su viscosidad es muy baja

comparado con el DMOH de referencia en el rango de temperatura de 40 a 90°C, esto indica un fluido más fácil de transportar, lo que se traduce en menores consumos energéticos dentro de los procesos internos de refinación de esta corriente. El DMOH procedente de la mezcla con bioaceite esterificado presenta un comportamiento intermedio entre el producto de referencia y el DMOH BioCr; se aprecia también que la presencia de bioaceite esterificado en el DMO mejora su viscosidad en forma apreciable, el bioaceite crudo no presenta tal mejora.

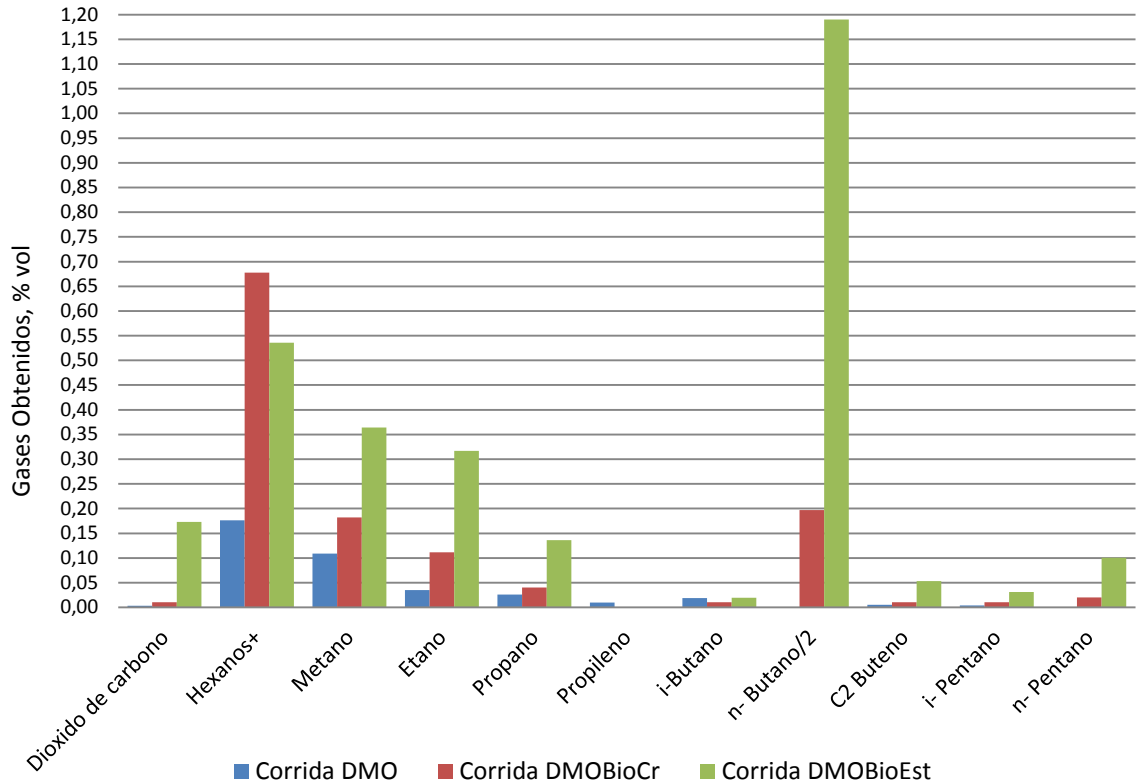
Figura 15. Comportamiento Reologico Productos de Hidrotratamiento DMO y Mezclas con Aceite de Pirólisis



Un comparativo entre los escenarios de hidrotratamiento del bioaceite crudo y esterificado, lleva a pensar que no sería necesaria una modificación previa del bioaceite original y que por el contrario, sus características ácidas podrían tener un efecto deseable adicional, el craqueo del hidrocarburo de la mezcla.

2.4.2.3. Caracterización de los Productos Gaseosos de Reacción. La caracterización de la fracción gaseosa de las corridas de hidrotreatment se presenta en la Figura 16. Comparadas con el escenario base -1.44%- de rendimiento en gas, esta fracción se incrementó para la reacción de las mezclas con aceite de pirólisis, 7.46% en la corrida con bioaceite esterificado y 2.35% para el crudo. El mayor incremento de gases en escenario de bioaceite esterificado corresponde principalmente a una mayor formación de butanos, procedentes de los butilos formados durante la esterificación con n-butanol, al parecer se presenta la ruptura del enlace O-C para promover la formación del correspondiente butano; otras cadenas hidrocarbonadas, C6, C3, C2, metano y CO₂ son formados, este último, un producto esperado en las reacciones de desoxigenación; se destaca que el nivel registrado de CO₂ en el gas formado en la corrida de hidrotreatment de la mezcla con bioaceite crudo es muy bajo, posiblemente este gas reaccionó en mayor proporción con los demás gases de síntesis para formar hidrocarburos, de hecho esto puede explicar también por qué el rendimiento el líquidos en este escenario fue superior – 96.7%- al hidrotreatment de la mezcla con aceite de pirólisis esterificado -90.7%-

Figura 16. Generación Gases Corridas Hidrotratamiento DMO Y Mezclas con Bioaceite Crudo y Esterificado



2.4.2.4. Caracterización del Catalizador. Una vez finalizadas las corridas de hidrotratamiento se caracterizó el catalizador para analizar posibles afectaciones en su estructura, lixiviación de los componentes metálicos de la fase activa o acumulación de metales por tratamiento de la carga. En la Tabla 8 se presentan los resultados obtenidos, puede observarse que no se presenta afectación significativa en la estructura del catalizador según el análisis de las propiedades texturales, del contenido de metales que componen la fase activa – Ni, Co, Mo y P- se observa que no se presentó algún tipo de lixiviación; se evidencia también una acumulación significativa de Na, principalmente en la corrida de la mezcla con aceite de pirólisis crudo.

Tabla 8. Análisis Catalizador Posterior a Reacciones de Hidrotratamiento DMO y Mezclas con Aceite de Pirólisis

Parámetro	Unidades	Catalizador Comercial HDT Aceites Pesados	Catalizador Después Corrida HDT DMO/DMO+Bioac eite Crudo	Catalizador Después Corrida HDT DMO/DMO+Bioac eite Esterif.
Área Total	m ² /g	161.6	155.4	139.0
Área Externa	m ² /g	144.5	172.2	152.8
Diámetro Promedio de Poro	Å	109.4	98.5	100.2
Volumen Total de Poro	cm ³ /g	0.4	0.4	0.3
Contenido de Hierro	mg/kg	192.1	381.6	293.1
Contenido de Sodio	mg/kg	337.8	2319	1095
Contenido de Níquel	% Peso	1.9029	2.2709	2.3946
Contenido de Vanadio	mg/kg	1195	1008	1140
Contenido de Cobalto	mg/kg	29.22	37.32	38.23
Contenido de Fósforo	% Peso	1.137	1.2251	1.3203
Contenido de Molibdeno	% Peso	7.6005	7.8669	8.2228

2.5 CRAQUEO CATALÍTICO EN COPROCESAMIENTO DEL ACEITE DE PIRÓLISIS CRUDO Y ESTERIFICADO.

En esta parte del trabajo experimental se analiza la factibilidad de coprocesar el aceite de pirólisis crudo y esterificado con un gasóleo de vacío –VGO, carga típica del craqueo catalítico en una refinería.

2.5.1 Evaluación de Rendimientos. En un proceso de craqueo catalítico los productos de alto valor son la gasolina, el aceite liviano de ciclo –LCO- y el gas

licuado de petróleo –LPG -, la suma de estos productos representan la conversión total del proceso. La Figura 17 presenta la conversión del proceso catalítico del gasóleo de vacío de referencia y sus mezclas con aceite de pirólisis crudo y esterificado. Corridas de este tipo se realizaron para el aceite de pirólisis puro, crudo y esterificado, donde se evidencio una rápida descomposición térmica del Bioaceite originando altos contenidos de coque, que impidió la finalización de las corridas experimentales por taponamientos del sistema.

Figura 17. Rendimientos Corridas Craqueo Catalítico Gasóleo de Vacío y Mezclas con Aceite de Pirólisis

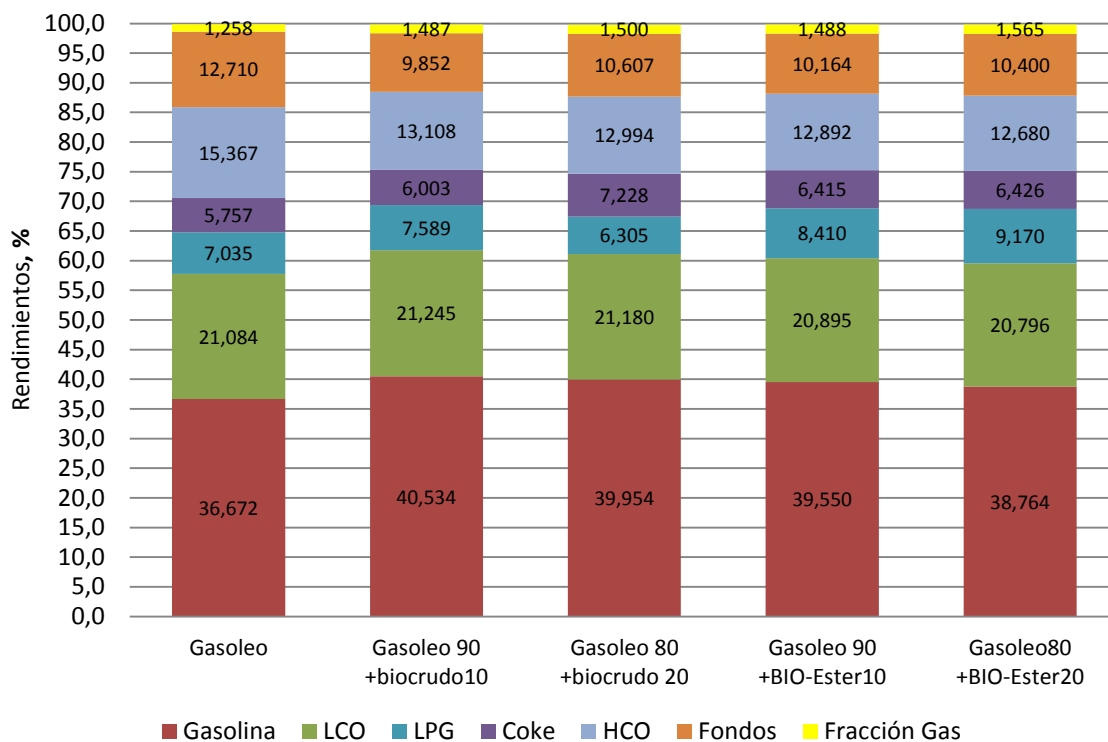


Tabla 9. Rendimiento en Combustibles Craqueo Catalítico VGO y sus Mezclas con Aceite de Pirólisis

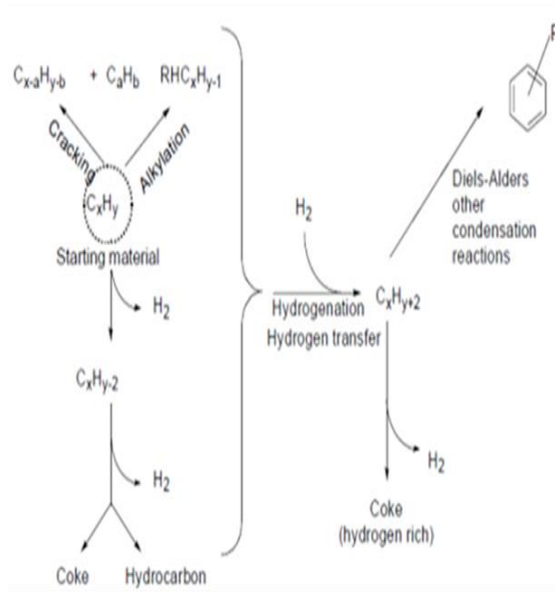
Componente de alto Valor	VGO Referencia	Mezclas VGO + Aceite de Pirólisis Crudo		Mezclas VGO + Aceite de Pirólisis Esterificado	
		10% p/p	20 % p/p	10 % p/p	20 % p/p
Gasolina	36.672	40.534	39.954	39.950	38.764
LCO	21.084	21.245	21.180	20.895	20.796
LPG	7.035	7.589	6.305	8.410	9.170
Conversión Total	64.8	67.8	67.4	68.9	68.7
Cierre balance de masa	96.9	96.9	96.9	98.4	98.6

Los resultados evidencian que la conversión del proceso, en todos los casos de mezcla con aceite de pirólisis crudo o esterificado, no se ve afectada respecto al gasóleo de referencia, incluso se presentó un incremento de esta conversión, aproximadamente 3% más en las mezclas con aceite de pirólisis crudo y 4% más en la mezclas con el bioaceite esterificado como se resume en la Tabla 9, donde además se muestra el balance másico de cada corrida experimental.

La no afectación de los rendimientos del proceso por la presencia del aceite de pirólisis hace pensar que este experimentó reacciones de conversión a hidrocarburos, aprovechando el hidrógeno liberado en el craqueo del gasóleo con el que se coprocesa. Este hidrógeno promueve en el bioaceite reacciones de desoxigenación vía formación de intermedios que a su vez se condensan para la formación de cadenas hidrocarbonadas de mayor tamaño. Este consumo de hidrógeno hace pensar que los combustibles obtenidos por este proceso al coprocesar aceite de pirólisis presenten un carácter más aromático y de mayor contenido de olefinas. *Fogassy et al.* ^[27] sugiere un esquema de reacciones que podrían presentarse durante el craqueo catalítico y se ilustran en la Figura 18.

Figura 18. Esquemas de Reacción Transformación Aceite de Pirólisis Craqueo Catalítico.

Scheme 1. Catalytic cracking of hydrocarbons over acid catalysts



Scheme 2. Reaction pathways for the catalytic cracking of HDO-oil oxygenates

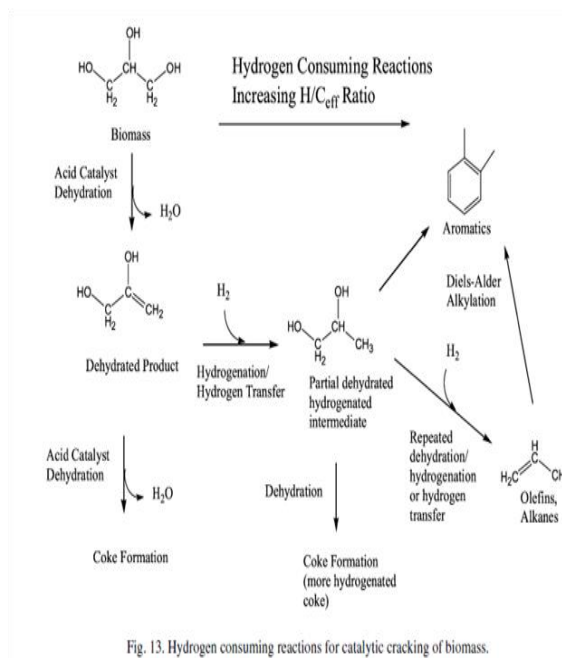
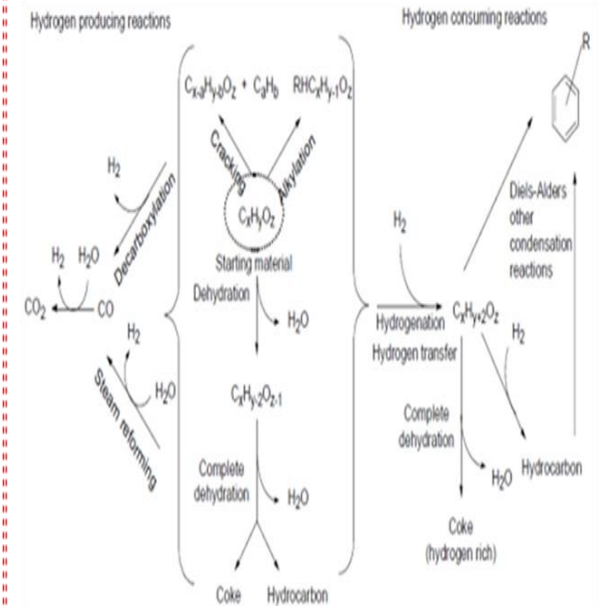


Fig. 13. Hydrogen consuming reactions for catalytic cracking of biomass.

Una afectación de los rendimientos llevaría al proceso a un incremento significativo de los gases por efecto de reacciones de descarboxilación y decarbonilación de los ácidos de cadena corta presentes, a la formación excesiva de coque y de productos pesados –fondos- por polimerización de los componentes procedentes del bioaceite. Estos productos de bajo valor se mantuvieron en niveles similares a los reportados en el craqueo del gasóleo de referencia.

Comparando los resultados obtenidos para los dos tipos de bioaceite –crudo y esterificado- se observa que no se presenta diferencia significativa en los resultados, nuevamente se presume que la esterificación inicial no sería necesaria, también es importante resaltar que trabajos tomados como referencia en este tipo de reacciones utilizan aceite de pirólisis desoxigenado parcialmente [27] para obtener resultados comparables a los reportados en este trabajo, donde se utilizó aceite de pirólisis crudo.

2.5.2 Caracterización de Cargas y Productos Líquidos. El craqueo catalítico de las mezclas que conforman este estudio produjo una fracción líquida, homogénea, la cual es una mezcla de los productos resultantes de la reacción donde se encuentran tanto los productos valiosos como los fondos. La Tabla 10 condensa las características fisicoquímicas de los productos líquidos obtenidos y los compara con las cargas iniciales. Debido a que no se aprecian diferencias significativas entre los rendimientos de las mezclas de VGO con aceite de pirólisis –crudo y esterificado- al 10 y al 20 % p/p los análisis posteriores se realizan con los resultados obtenidos para este último porcentaje de mezcla.

Similar a lo comentado en la sección de hidrot ratamiento, en las mezclas VGO más bioaceite, los cambios respecto a la referencia son los esperados debido a su composición oxigenada; aumento de la acidez, del contenido de agua y de una mayor tendencia a la formación de residuos carbonosos, de la misma forma que

una reducción del poder calorífico. Los cambios son proporcionales según la composición pura del aceite crudo y esterificado.

Respecto a la conversión del hidrocarburo de referencia –VGO- en el craqueo catalítico se obtiene un hidrocarburo más liviano tal como se presenta en la curva obtenida por destilación simulada -Figura 19; la conversión de las mezclas del VGO con aceite de pirólisis produce un líquido correspondiente a un hidrocarburo **pero** con un remante de oxígeno del 1.415 % en el producto de reacción de la mezcla con bioaceite crudo y de 2.089 % para la mezcla con bioaceite esterificado. El remante de oxígeno en la mezcla con bioaceite crudo puede verse reflejado en un producto de reacción más ácido respecto al producto de reacción del VGO, el remante de oxígeno del producto de reacción de la mezcla con bioaceite esterificado estaría asociado a la mayor cantidad de agua producida. No obstante a lo anterior, no podría afirmarse en qué parte del producto de reacción – fondos o combustibles valiosos- se depositan los compuestos ácidos o el agua, pues el líquido obtenido del proceso es una mezcla de las dos partes. Se sugerirían corridas en una unidad piloto de craqueo catalítico para resolver la caracterización de los combustibles valiosos obtenidos del proceso.

Al parecer la ruta de desoxigenación de la mezcla con bioaceite crudo difiere de la ruta de la mezcla con el aceite esterificado ya que el agua reportada al final del proceso fue mucho mayor en este último, queda la duda si esta agua de formación es similar en ambos casos y que en el ambiente de reacción del bioaceite crudo – más ácido- hay un mayor consumo de este compuesto.

La composición química del producto líquido, obtenida por un análisis PIANO Figura 20, indica que los hidrocarburos obtenidos difieren notablemente en sus componentes insaturados. En los productos de reacción de las mezclas con aceite de pirólisis se tiene una composición de mayor cantidad de componentes aromáticos y de olefinas, como ya se había indicado, debido al consumo del

hidrógeno que se libera durante el craqueo del hidrocarburo presente en la mezcla.

Tabla 10. Caracterización Química Cargas y Productos de Craqueo Catalítico Coprocesamiento Aceite de Pirólisis

Propiedad	Método	Unidades	Corrida Referencia VGO Puro		Corrida DMO + Bio Crudo		Corrida DMO + Bio Esterf	
			VGO	Prod. Liquido	VGO+ BioCr 20%	Prod. Liquido	VGO+ BioEst20 %	Prod. Liquido
Contenido de Agua	ASTM E203	% masa	0.17	0.75	5.27	0.06	0.50	3.10
Número de Ácido	ASTM D664	mg KOH/g	2.21	0.06	36.91	1.12	12.44	0.19
Composición Elemental	% C	% masa	86.6	87.0	76.8	85.6	81.7	86.2
	% H		12.4	12.0	12.7	12.0	11.9	10.8
	% N		0.18	0.074	0.19	0.04	0.17	0.04
	% O		0.00	0.00	9.32	1.42	5.30	2.08
	% S		ASTM D4294	1.02	0.87	0.86	0.85	0.87

Figura 19. Destilación Simulada Cargas y Productos Corridas Craqueo Catalítico

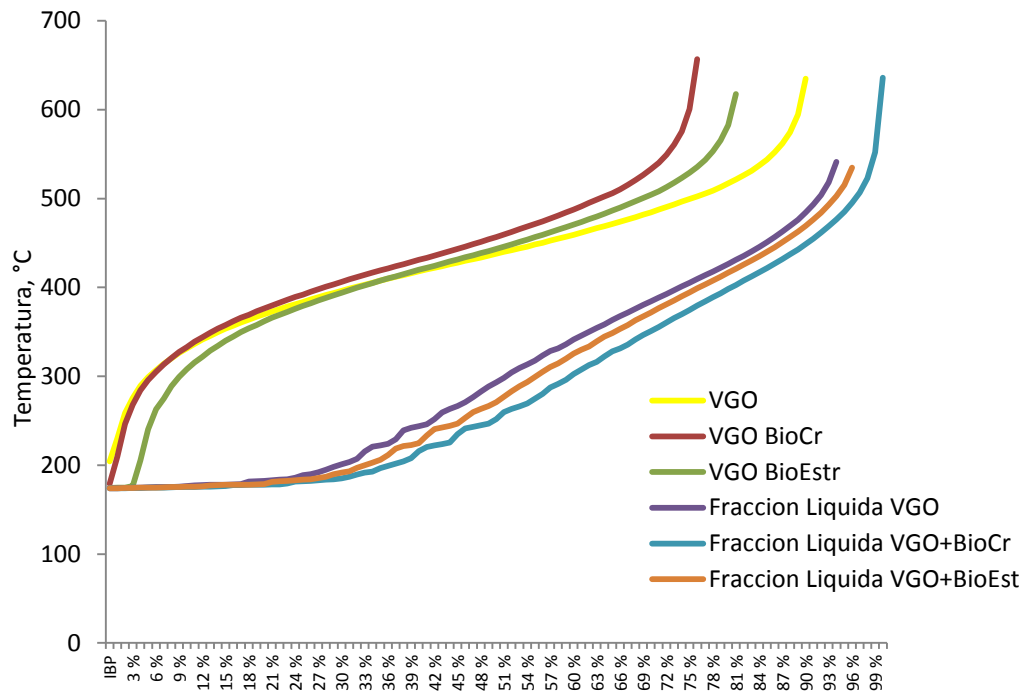
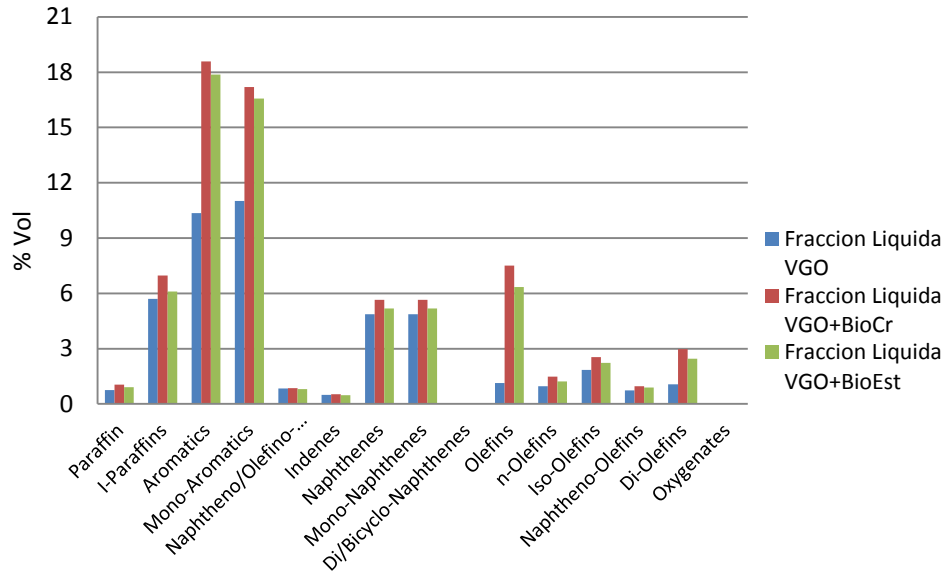


Figura 20. Análisis PIANO Productos Craqueo Catalítico Mezclas VGO y Bioaceite Crudo y Esterificado



2.5.3 Caracterización de Catalizadores. El proceso de craqueo catalítico a nivel industrial tiene la capacidad de regenerar el catalizador continuamente mediante la eliminación del coque que se deposita durante el proceso, en ese trabajo se realizó una comparación entre la cantidad de carbón depositada y las propiedades de área y porosidad del catalizador luego del proceso de craqueo y posterior a la de regeneración térmica.

Tabla 11. Análisis Catalizador Posterior Reacciones de Hidrotratamiento VGO y Mezclas con Aceite de Pirólisis

Parámetro	Unidades	Corrida Equipo ACE R+ Gasóleo Puro		Corrida Equipo ACE R+ Gasóleo + Bioaceite Crudo		Corrida Equipo ACE R+ Gasóleo + Bioaceite Esterificado	
		No Regenerado	Regenerado	No Regenerado	Regenerado	No Regenerado	Regenerado
Área Total	m ² /g	123.6	125.8	118.4	132.3	118.2	132.7
Área Externa	m ² /g	26.2	25.5	25.2	27.2	26.8	35.6
Diámetro Promedio de Poro	Å	41.4	48.5	67.5	36.4	48.5	49.8
Volumen Total de Poro	cm ³ /g	0.113	0.170	0.148	0.100	0.118	0.114
Contenido de Carbón	% Peso	0.526	0.000	0.547	0.000	0.618	0.006

Como se observa en la Tabla 11, no hay una notable diferencia en los catalizadores no regenerados, excepto por el leve incremento en el carbón depositado en la corrida de la mezcla con bioaceite esterificado.

Para los catalizadores regenerados, se aprecia una disminución en el diámetro de poro en el catalizador empleado en la prueba con VGO+bioaceite crudo, esto puede deberse al tipo de coque depositado en la superficie del catalizador que durante el proceso de regeneración pudiese afectar la temperatura y conllevar a una variación tanto en el diámetro del poro como en su distribución ^[43].

3. COSTOS DE PRODUCCIÓN ACEITE DE PIROLISIS

En este capítulo se realiza un breve análisis financiero del proceso de producción del aceite de pirólisis, usando como referencia los costos de producción de una planta de procesamiento de biomasa con capacidad de 300 Ton/día según tecnología desarrollada por la empresa canadiense de energía Dynamotive. En este análisis la planta estaría ubicada dentro de las instalaciones de la refinería de Barrancabermeja y se analizó la biomasa lignocelulósica disponible a nivel industrial en esta zona, la cual corresponde al raquis de palma procedente de las extractoras pertenecientes a la zona central palmera del país.

3.1 ANÁLISIS DE DISPONIBILIDAD DE BIOMASA EN LA ZONA DE ESTUDIO.

Inicialmente es necesario identificar los principales nichos de biomasa disponible, en aras de dimensionar la capacidad de producción de bioaceite. Este estudio considera la biomasa disponible de las principales extractoras de palma de aceite en la zona central palmera de Colombia, tal y como se aprecia en la Figura 21 en donde se ubican 2 núcleos de generación de biomasa.

Figura 21. Principales Extractoras de Aceite de Palma de la Zona Central de Colombia



Las Tablas 12 y 13 presentan la descripción de cada una de la plantas extractoras de aceite de palma, consideradas en este estudio como las principales fuentes de generación de biomasa y que a su vez hacen parte de los dos núcleos potenciales definidos previamente. Asimismo, se establecen las distancias promedio entre cada proveedor de biomasa y el respectivo proveedor de mayor cantidad de biomasa generada en el núcleo.

Tabla 12. Disponibilidad de Biomasa Seca por Extractora de Aceite Perteneciente al Núcleo-1

NÚCELO - 1 – BIOMASA	Producción	Participación	Distancia	% Disponibilidad	Disponibilidad
Extractora de ACP	Ton Raq./año secas	%	km	%	Ton Raq./año
Central	17,355	34.2%	0.0	100%	17,355
San Fernando	6,288	12.4%	39.4	100%	6,288
Oro Rojo	6,134	12.1%	55.6	100%	6,134
Bucarelia	4,797	9.5%	57.2	100%	4,797

NÚCELO - 1 – BIOMASA	Producción	Participación	Distancia	% Disponibilidad	Disponibilidad
Extractora de ACP	Ton Raq./año secas	%	km	%	Ton Raq./año
Monterrey	5,966	11.8%	76.7	100%	5,966
Palmeras Puerto Wilches	10,162	20.0%	96.0	100%	10,162
TOTAL - Núcleo 1	50,703	100%			50,703

Tabla 13. Disponibilidad de Biomasa Seca por Extractora de Aceite Perteneciente al Núcleo-2

NÚCELO - 2 - BIOMASA	Producción	Participación	Distancia	% Disponibilidad	Disponibilidad
Extractora de ACP	Ton Raq./año secas	%	km	%	Ton Raq./año
Indupalma	16,520	43.0%	0.0	100%	16,520
Palmeras del Cesar	14,785	38.5%	54.8	100%	14,785
Agroince	7,134	18.6%	128.4	100%	7,134
TOTAL - Núcleo 2	38,438	100%			38,438

El punto central de cada núcleo sería San Alberto (Sur de Cesar) –núcleo 2- y Sabana de Torres –núcleo 1- y distan a la refinería de Barrancabermeja 118 km y 66 km respectivamente. Estas distancias se cuentan para los costos de transporte de la biomasa, que en total ascienden a 89.141 toneladas de biomasa seca por año. Para el proceso de pirólisis la humedad de la biomasa es del 10 %, por lo que en total, se tendría una biomasa lista para el proceso de pirólisis de 99.046 toneladas de biomasa por año; este valor en adelante será la referencia de la cantidad de biomasa disponible y se definirá como biomasa seca para el proceso de pirólisis.

3.2 COSTOS DE PRODUCCION DEL ACEITE DE PIRÓLISIS.

En este ítem se presenta cada uno de los aspectos que más influyen en el costo de producción del aceite crudo de pirólisis, acopiando la totalidad de la biomasa residual disponible de palma de aceite (raquis de palma) en la refinería de Barrancabermeja. Inicialmente consideramos el balance de masa y energía - Figura 25 (página 75) del proceso de producción desarrollado por Dynamotive, para una Planta de 300 Ton/día de Biomasa seca para el proceso de pirólisis. De este esquema tenemos los requerimientos energéticos necesarios para el pretratamiento de la biomasa y la producción del bioaceite crudo. Posteriormente se desglosa el costo del aceite de pirólisis paso por paso, los costos de transporte de biomasa y los costos de energía eléctrica se tomaron de un modelo financiero. Se desglosa a continuación el costo del aceite de pirólisis paso por paso, la Tabla 14 resume los índices de costos para el análisis. Los costos de transporte de biomasa, costos de energía eléctrica se tomaron de un modelo financiero desarrollado por el Instituto Colombiano del Petróleo para sus investigaciones en biocombustibles avanzados.

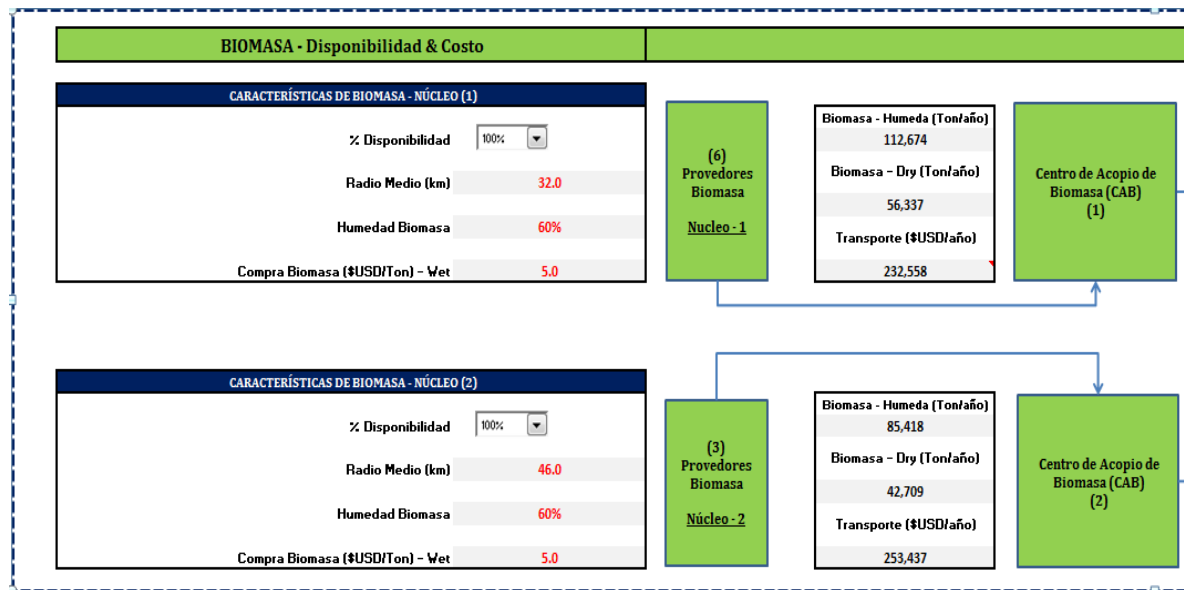
Tabla 14. Índices de Cálculo Costos Producción Aceite de Pirólisis

Índice para Biomasa Seca	VALOR	UNIDADES
Transporte a Centro de Acopio de Biomasa	0.0645	\$USD/Ton-km
Transporte de Biomasa a Refinería	0.0439	\$USD/Ton-km
Picado y Prensado de Biomasa	6.48	\$ USD/Ton Biom Seca
Secado de Biomasa	19.61	\$ USD/Ton Biom Seca
Desenfardado de Biomasa	0.22	\$ USD/Ton Biom Seca

3.2.1 Análisis Transporte Biomasa al Centro de Acopio. La Figura 22 presenta los ítems a ser analizados en esta parte. Para cada Núcleo se consideró una disponibilidad del 100 % de la biomasa disponible, el radio promedio que existe

entre los puntos generadores de biomasa y el punto de mayor producción, se estimó un contenido de humedad en la biomasa recolectada en campo de 60 % y un costo estimado de 5 \$USD/Ton de biomasa húmeda. En cada uno de los puntos de recolección que conforman el núcleo la biomasa debe secarse para acopiarla en un punto central. Se consideró un flete de transporte de 0.0645 \$USD/Ton/Km. Hasta este punto del análisis tendríamos la biomasa seca en cada centro de acopio con un costo de 232,558 \$USD/año para el núcleo 1 y de 253,437 \$USD/año para el núcleo 2.

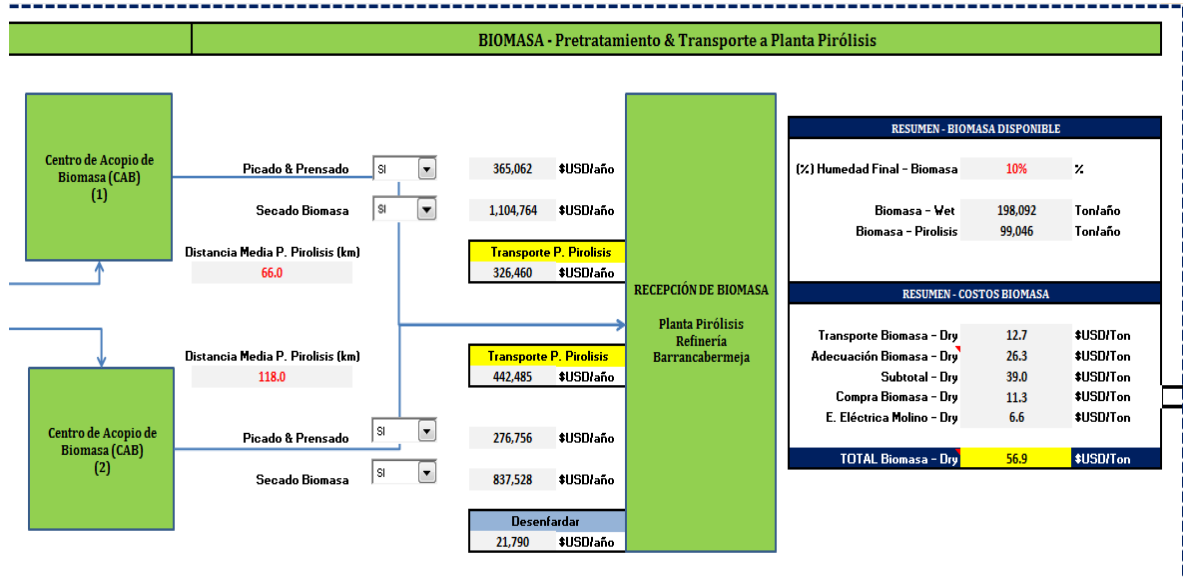
Figura 22. Costos Transporte Biomasa al Centro de Acopio



3.2.2 Análisis Adecuación Biomasa en Centro de Acopio y Transporte a Refinería de Barrancabermeja. Una vez reunida la biomasa seca para pirólisis -10% de humedad- en cada centro de acopio –CAB-, se procede a su adecuación la cual consiste en reducir su tamaño mediante un proceso de picado y prensado, se necesita reducir su tamaño entre 3 mm y 5mm para quedar habilitada para su transporte a refinería. Esta parte del análisis de costos incluye el secado, aunque esto se debe realizar en cada punto de recolección como ya fue indicado.

La Figura 23 resume los costos de adecuación de la biomasa y su transporte a refinería, esta zona tendría una cantidad aproximada de 100K Ton/año para ser procesadas en la producción del aceite de pirólisis, esta biomasa tendría un costo por tonelada de 56.9 \$USD puesta en la refinería de Barrancabermeja.

Figura 23. Costos Adecuación Biomasa y Transporte a Refinería



3.2.3 Análisis de Conversión Biomasa en Aceite de Pirólisis. Una vez acondicionada la biomasa se procesa en la planta de pirólisis para obtener el bioaceite crudo –Figura 24-. Considerando una operación por año de 330 días, con una capacidad de procesamiento de 300 Ton/día, con un rendimiento en aceite de pirólisis del 70 % p/p y considerando las demandas energéticas, costos fijos y operativos indicados por el licenciatario de la tecnología de producción de bioaceite y considerando una depreciación en los equipos de 15 años se estimó un costo por barril de bioaceite de **29 \$USD**. Los costos internos para las corrientes que en este trabajo se demostró su factibilidad de coprocesamiento son de **47.5 \$USD/Bbl** para el **DMO** y **52.7 \$USD/Bbl** para el **VGO**. Considerando el remplazo de una fracción de esta corriente se vislumbra que existiría un margen

positivo, evidentemente se debe profundizar el análisis financiero para cuantificar este potencial margen.

Con la cantidad máxima de biomasa disponible en la zona de estudio, la capacidad de producción de bioaceite en la planta de pirólisis dimensionada asciende a 1,000 Bbl/día, lo que indica un rendimiento promedio de 4.1 Barriles de bioaceite/Ton biomasa seca. Esto representa aproximadamente una producción de **532 Barriles equivalente de crudo diarios**, procedentes de una fuente renovable.

Figura 24. Costos Conversión de Biomasa en Aceite de Pirólisis.

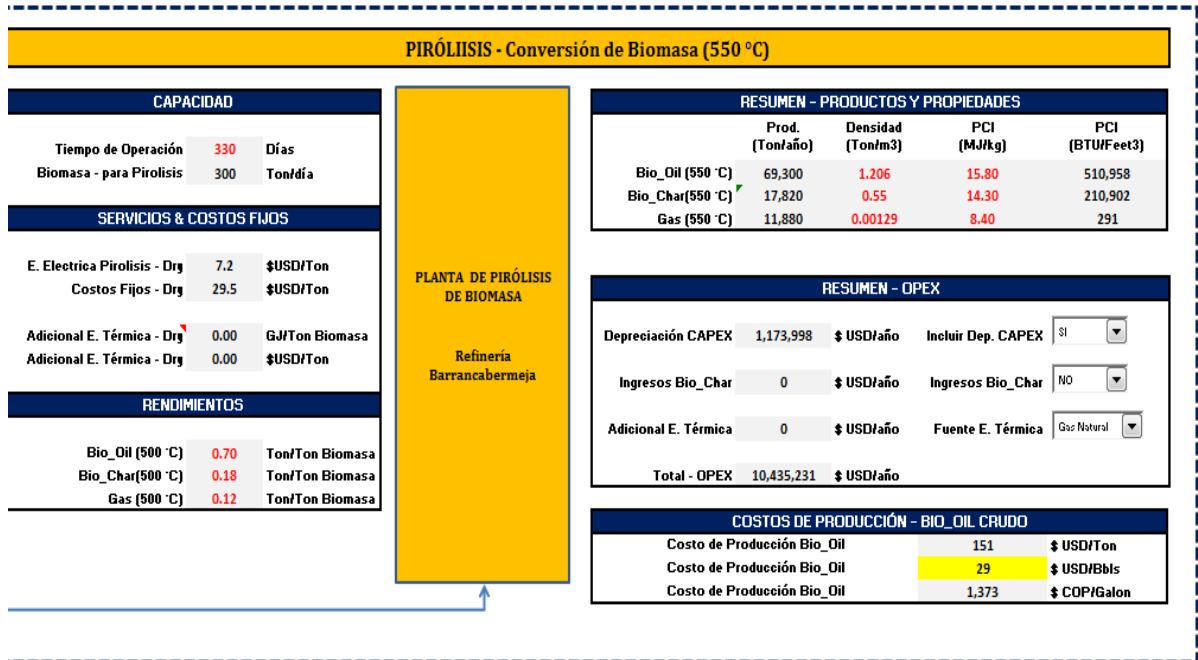
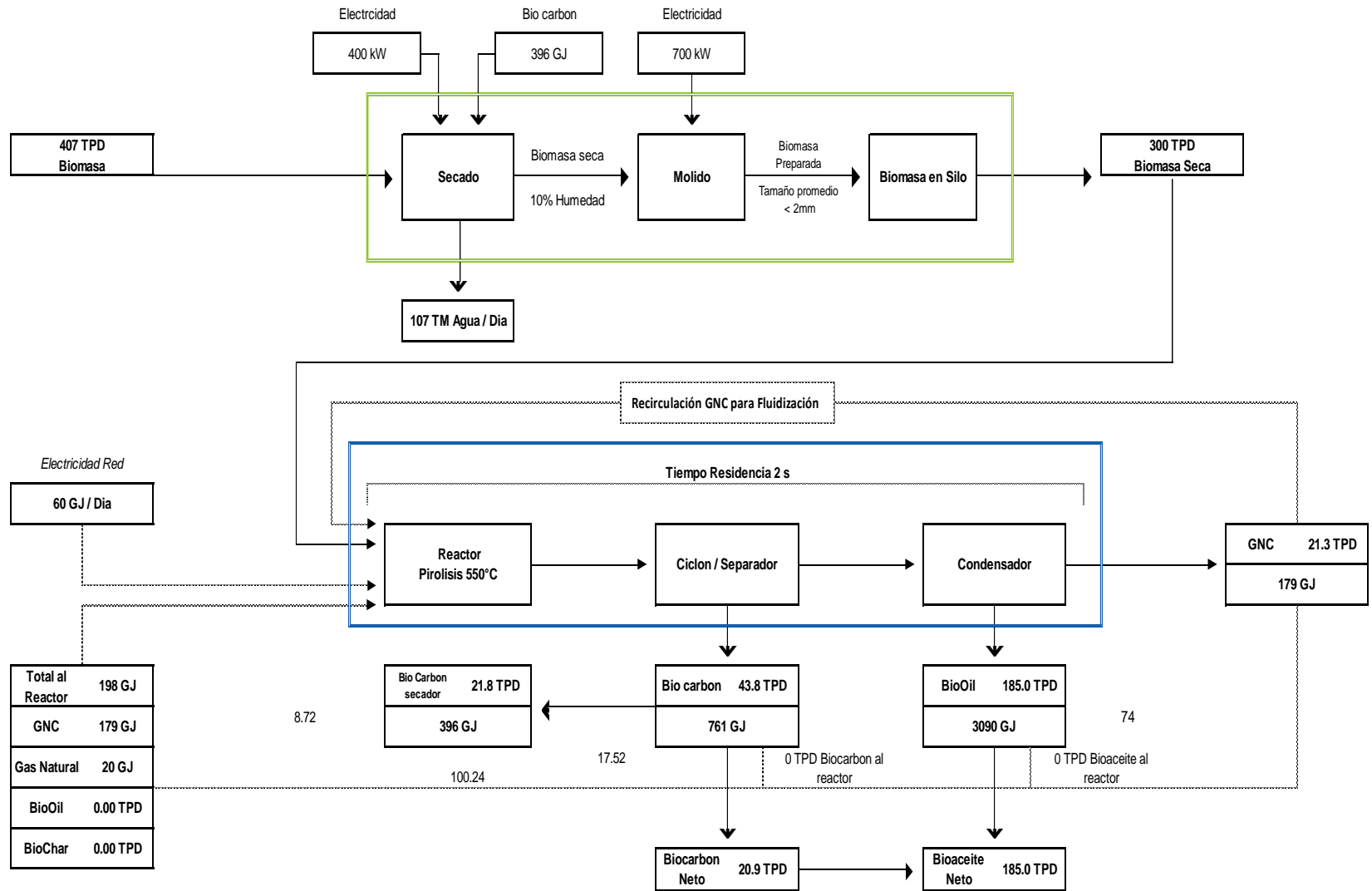


Figura 25. Balance de Masa y Energía Producción Aceite de Pirólisis



4. CONCLUSIONES

El desarrollo de este trabajo permite concluir que sí es posible la incorporación del aceite de pirólisis de biomasa lignocelulósica en procesos convencionales de refinación. Esta incorporación sería viable a través del coprocesamiento del aceite de pirólisis con corrientes intermedias de refinación en las cuales se pueda lograr una dispersión con la estabilidad suficiente en el tiempo. El procesamiento directo del aceite de Pirólisis aún requiere de investigaciones más profundas que eviten que las reacciones de polimerización se impongan ante las de hidrotratamiento.

De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas de hidrotratamiento del aceite de pirólisis en coprocesamiento con DMO, no se impacta negativamente la actividad catalítica, los rendimientos del proceso y la calidad de los productos obtenidos. Los mejores resultados se obtuvieron con el bioaceite crudo, lo cual puede dar a entender que la acidez y el contenido de agua presente pueden promover reacciones adicionales de craqueo del hidrocarburo.

De acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas de craqueo catalítico del aceite de pirólisis en coprocesamiento con VGO no se afectan los rendimientos del proceso en combustibles de alto valor, por el contrario con la incorporación del bioaceite crudo se observó mejoras en la distribución de los productos hacia gasolina y ALC. Por otro lado la actividad catalítica no varió apreciablemente durante las corridas programadas para cada carga de prueba, y el área superficial del catalizador no se afectó por la incorporación del componente renovable.

Finalmente se puede concluir que el aceite de pirólisis no requeriría de algún pretratamiento previo, lo que viabilizaría económicamente su incorporación en los procesos de refinación. El costo de producción estimado, respecto al valor de las

corrientes intermedias de refinación, darían un margen positivo, esto significa la inclusión de una fuente renovable de energía equivalente a 532 barriles por día de petróleo.

5. RECOMENDACIONES

- Incrementar la presión para las reacciones de hidrotratamiento del aceite de pirólisis puro, altas presiones pudiesen facilitar el contacto entre el hidrógeno, el catalizador y el bioaceite y favorecer la incorporación de hidrógeno sobre la rápida polimerización evidenciada.
- Profundizar en más detalle la estabilidad de las dispersiones del aceite de pirólisis con las corrientes intermedias de refinación evaluadas. Es necesario conocer si se debe incorporar algún agente estabilizante adicional.
- Un gran interrogante, muy interesante, se abre sobre la premisa si efectivamente la alta acidez del bioaceite crudo incide sobre un craqueo, no esperado y no típico de estos procesos de refinación, del componente hidrocarburo en el cual se coprocesó el aceite de pirólisis.
- A pesar de que no se evidencio afectación de los rendimientos en las corridas de craqueo catalítico sí se hace necesario profundizar en la caracterización de los productos individuales obtenidos; el equipo de laboratorio utilizado no produce esta separación entre productos valiosos y fondos, lo que no permite tener certeza sobre en qué fracción se depositan los remantes de oxígeno determinados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] World Energy Council, *Recursos Energéticos Globales*. Encuesta 2013. 9-25
- [2] International Energy Agency. *Key world energy STATISTICS*. 2014. 5-44.
- [3] World Energy Council, *World Energy Resources*. 2013. 3-10.
- [4], A. S. Kalgo, Aston University *The development and optimization of a fast pyrolysis process for bio-oil production*. 2011.
- [5] P. Basu, *Biomass Gasification and Pyrolysis*. Elsevier, Ed. 2010.
- [6] R. C. Brown, P. R. Patwardhan, J. A. Satrio, B. H. Shanks, *Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 86. 2009. 323–330.
- [7] D. Mohan, C. U. Pittman, P. H. Steele, *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*. Energy & Fuels. 20(3). 2006b. 848–889.
- [8] G., Van der Steenhoven, S. R. Kersten, W. P Van Swaaij, D. W. F. Brillman, *Refining fast pyrolysis of biomass*. 2011. 435-442.
- [9] C.Dibiasi, *Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis*. Progress in Energy and Combustion Science. 34(1), 47–90.
- [10] A. Demirbas, P. Taylor, G. Arin, *An Overview of Biomass Pyrolysis*. Chemical Engineering. 2010.

- [11] M. Ringer, V. Putsche, J. Scahill, *Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis Large-Scale Pyrolysis Oil Production*. Technology Assessment and Economic Analysis. 2006
- [12] A. V. Bridgwater, *Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 51(1-2), 3–22.
- [13] L. Petrus, M.A. Noordermmer, *Biomass to Fuel a Critical Review*. Green Chemistry. 2013.
- [14] P.M. Mortensen, J.-D. Grunwaldta, P.A. Jensena, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, *A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels*. Applied Catalysis A: General 407. 2011. 407-426.
- [15] M. Badawi a, J.F. Paul a, S. Cristol a, E. Payen a, Y. Romero b, F. Richard b, S. Brunet b, D. Lambert c, X. Portier d, A. Popov e, E. Kondratieva e, J.M. Goupil e, J. El Fallah e, J.P. Gilson e, L. Mariey e, A. Travert e, F. Maugé. *Effect of water on the stability of Mo and CoMo hydrodeoxygenation catalysts: A combine experimental and DFT study*. Journal of Catalysis. 282. 2011. 155-164.
- [16] R.H. Venderbosch, W. Prins, *Biofuels Bioproducts*. Biorefinery. 4. 2010. 178–208.
- [17] F. de Miguel Mercader, M.J. Groeneveld, S.R.A. Kersten, N.W.J. Way, C.J. Schaverien, J.A. Hogendoorn, *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels* Appl. Catal. B: Environ. 96. 2010. 57–66.
- [18] D.C. Elliott, T.R. Hart, G.G. Neuenschwander, L.J. Rotness, A.H. Zacher, Environ. *Catalytic Hydroprocessing of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oil to Produce*

Hydrocarbon Products. Environmental Progress & Sustainable Energy . 28. 2009. 441–449

[19] R.H. Venderbosch, A.R. Ardiyanti, J. Wildschut, A. Oasmaa, H.J. Heeres, *Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils* Chemical Technology and Biotechnology. 85. 2010. 674–686.

[20] A. Corma, G.W. Huber, *Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass*. Angewandte Chemie International Edition 46. 2007. 7184–7201

[21] Q. Zhang, J. Chang, T. Wang, Y. Xu, Energy Convers. Manage. 48. 2007. 87–92.

[22] P. Grange, E. Laurent, R. Maggi, A. Centeno, B. Delmon, *Hydrotreatment of pyrolysis oil from biomass*. Catalysis Today 29. 1996. 297-301.

[23] T. Marker, J. Petri, T. Kalnes, M. McCall, D. Mackowiak, B. Jerosky, B. Regan, L. Nemeth, M. Krawczyk, S. Czernik, D. Elliot, and D. Shonnard.. “*Opportunities for Biorenewables in Oil Refineries.*” UOP, Des Plaines, Illinois. 2005. http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=861458.

[24] M.C. Salmolada, W. Baldauf, I.A. Vasalos. *Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking*. Fuel Vol. 77 No. 14 pp. 1667-1675.1998.

[25] F. de Miguel Mercader, M.J. Groeneveld, S.R.A. Kersten, N.W.J. Way, C.J. Schaverien, J.A. Hogendoorn. *Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units*. Applied Catalysis B: Environmental 96 (2010) 57–66.

[26] Mercader, Ferran de Miguel, *Pyrolysis oil upgrading for co-processing in standard refinery units*, Ph.D. Thesis, University of Twente. © F. de Miguel Mercader, Enschede, The Netherlands, 2010.

[27] G. Fogassy, Y. Schuurman, G. Toussaint, A. C. Van Veen, and C. Mirodatos. *Biomass derived feedstock co-processing with VGO for hybrid fuel production in FCC units*. Tomado en Junio 2011 de: http://www.biocoup.com/fileadmin/user/december/00_52_BIOCOUP_CNRS_Nov09.pdf.

[28] W. Baldauf, U. Balfanz, M. Rupp, *Upgrading of flash pyrolysis oil and utilization in refineries*. *Biomass and Bioenergy* 7. 1994. 237-244.

[29] V. Lappas, *Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes*, *Catalysis Today*. 2008.

[30] M.E. Boucher, A. Chaala, C Roy, *Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part I: Properties of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase*. *Biomass & Bioenergy*. 2000. 19(5) 337–350

[31] V.A. Doshi, H.B. Vuthaluru, T. Bastow, *Investigations into the control of odour and viscosity of biomass oil derived from pyrolysis of sewage sludge*. *Fuel Processing Technology*. 2005. 86(8): 885–897.

[32] A. Oasmaa, E. Kuoppala, J.F. Selin, S. Gust, Y. Solantausta, *Fast pyrolysis of forestry residue and pine. 4. Improvement of the product quality by solvent addition*. *Energy & Fuels*. 2004. 18(5): 1578–1583.

- [33] D.J Radlein, J. Piskorz, P. Majerski, *Method of Upgrading Biomass Pyrolysis Liquids for use as Fuels and as Sources of Chemicals Reaction with Alcohol*, in Patent, E. (ed.), Patent:CA2165858. 1996.
- [34] F. H. Mahfud, I. Melián-Cabrera, R. Manurung, H. J. Heeres. *Upgrading of Flash Pyrolysis Oil by Reactive Distillation Using a High Boiling Alcohol and Acid Catalysts*. Biomass To Fuels. 2007. Vol 85 (B5) 466–472.
- [35] N. Moreno, *Informe de la evaluación de upgrading del bio-aceite crudo vía remoción de ácidos por esterificación con alcoholes de bajo peso molecular*. Contrato MA-0014113, Acta No 004. Entregable No 24. Consultoría para el desarrollo de proyectos de Investigación, Desarrollo e Innovación del Downstream para el Instituto Colombiano del Petróleo de Ecopetrol S.A. Octubre 7 de 2013.
- [36] J.Gmehling, J. Menke, J. Krafczyk y K. Fischer; “*Azeotropic Data, Parts I and II*”. 1st edition. 1994. VCH-Publishers, Weinheim, New York.
- [37] D.C. Elliott, E.G. Baker, *Hydrotreating biomass liquids to produce hydrocarbon Fuels*. D.L. Klass Editor, Energy from Biomass and Waste, Institute of Gas Technology, Chicago, 1987, pp. 765-784.
- [38] R. Gunawan, X. Li, A. Larcher, X. Hu, D. Mourant, W. Chaiwat, H. Wu. *Hydrolysis and glycosidation of sugars during the esterification of fast pyrolysis bio-oil*. Fuel 95. 2012. 146–151.
- [39] Y. Solantausta, Publishable Final Activity Report *Co-processing of upgraded bio-liquids in standard units*. BIOCoup. Contract Number 518312. 2006. 10-20.
- [40] D.C Elliott, “*Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oil*.” Energy & Fuels. 2007. 21:1792-1815.

- [41] D.E. Resasco, S.P. Crossley, *Implementation of concepts derived from model compound studies in the separation and conversion of bio-oil to fuel*. Catalysis Today. 2014. Article in press.
- [42] L. Rodríguez, *Identificación de fases y caracterización reológica mezcla de biocombustibles (Submission 100170000)*. Laboratorio Fenómenos Interfaciales & Reología - Instituto Colombiano del Petróleo – Ecopetrol S.A. FIR:14273. 2015.
- [43] L. Guedure, N. Thegarid, L. Buret, B. Jouguet, F. Meunier, Y. Schuurman, C. Mirodatos, *Coke chemistry under vacuum gasoil/bio-oil FCC co-processing*. Catalysis Today. 2014. Article in press.
- [44] M.C. Salmolada, W. Baldauf, I.A. Vasalos. *Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking*. Fuel. 1998. 77. 1667-1675.
- [45] R.J. French, J. Stunkel, R. Baldwin. *Mild Hydrotreating of Bio-Oil: Effect of Reaction Severity and Fate of Oxygenated Species*. Energy Fuels. 2011. 25. 3266–3274.
- [46] T.V. Choudhary, C.B. Phillips. *Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation*. Applied Catalysis A. 2011. General 397. 1–12.
- [47] L. Conti, G. Scano, J. Boufala, S. Mascia, in: A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock (Eds.), *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, vol. 1, Chapman & Hall, London, UK, 1997, p. 622.
- [48] R.K. Sharma, N.N. Bakhshi, *Catalytic upgrading of pyrolysis oil*. Energy & Fuels. 1993. 7. 306-314.

- [49] J.D. Adjaye, N.N. Bakhshi, *Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts*. Fuel Processing Technology. 1995. 45. 161-183.
- [50] R.K. Sharma, N.N. Bakhshi, *Upgrading of wood-derived bio-oil over HZSM-5*. Bioresource Technology. 1991. 35. 57-66.
- [51] E. Furimsky, *Review Catalytic hydrodeoxygenation*. Applied Catalysis A. 1999. General. Vol. 199 No 2. 36.
- [52] Chevron, *Diesel fuels technical review*. 2007. 30-32.
- [53] Fedepalma, *Anuario estadístico 2013*.
- [54] U.S. Department of ENERGY *Production of Gasoline and Diesel from Biomass via Fast Pyrolysis, Hydrotreating and Hydrocracking: A Design Case*, PNNL-18284. 2010.
- [55] Modelo Financiero para la Producción de Bioaceite de Pirolisis Crudo en Ecopetrol. Dynamotive 2014.
- [56] A. Oasmaa, E.K Kuoppala, Y. Solantausta, *Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 2. Physicochemical Composition of Product Liquid*. Energy & Fuels 17. 2003. 433-443
- [57] Grupo de Termodinámica y Aplicada y Energías Alternativas UNALMED, *Producción de bioaceite mediante pirólisis rápida*. Informe final acuerdo de Investigación MA665. 2014.

[58] ASTM International, Standar Specification for Pyrolysis Liquid Biofuel1.
Designation: D 7544 – 09.

BIBLIOGRAFÍA

- A. Corma, G.W. Huber, *Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass*. *Angewandte Chemie International Edition* 46. 2007. 7184–7201
- A. Demirbas, P. Taylor, G. Arin, *An Overview of Biomass Pyrolysis*. *Chemical Engineering*. 2010.
- A. Oasmaa, E. Kuoppala, J.F. Selin, S. Gust, Y. Solantausta, *Fast pyrolysis of forestry residue and pine. 4. Improvement of the product quality by solvent addition*. *Energy & Fuels*. 2004. 18(5): 1578–1583.
- A. Oasmaa, E.K Kuoppala, Y. Solantausta, *Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 2. Physicochemical Composition of Product Liquid*. *Energy & Fuels* 17. 2003. 433-443
- A. S. Kalgo, Aston University *The development and optimization of a fast pyrolysis process for bio-oil production*. 2011.
- A. V. Bridgwater, *Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 51(1-2), 3–22.
- ASTM International, *Standar Specification for Pyrolysis Liquid Biofuel*1. Designation: D 7544 – 09.
- C. Diblasi, *Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis*. *Progress in Energy and Combustion Science*. 34(1), 47–90.

Chevron, *Diesel fuels technical review*.2007. 30-32.

D. Mohan, C. U. Pittman, P. H. Steele, *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*. Energy & Fuels. 20(3). 2006b. 848–889.

D.C Elliott, “*Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oil.*” Energy & Fuels. 2007. 21:1792-1815.

D.C. Elliott, E.G. Baker, *Hydrotreating biomass liquids to produce hydrocarbon Fuels*. D.L. Klass Editor, Energy from Biomass and Waste, Institute of Gas Technology, Chicago, 1987, pp. 765-784.

D.C. Elliott, T.R. Hart, G.G. Neuenschwander, L.J. Rotness, A.H. Zacher, Environ. *Catalytic Hydroprocessing of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oil to Produce Hydrocarbon Products*. Environmental Progress & Sustainable Energy . 28. 2009. 441–449

D.E. Resasco, S.P. Crossley, *Implementation of concepts derived from model compound studies in the separation and conversion of bio-oil to fuel*. Catalysis Today. 2014. Article in press.

D.J Radlein, J. Piskorz, P. Majerski, *Method of Upgrading Biomass Pyrolysis Liquids for use as Fuels and as Sources of Chemicals Reaction with Alcohol*, in Patent, E. (ed.), Patent:CA2165858. 1996.

E. Furimsky, *Review Catalytic hidrodeoxygenation*. Applied Catalysis A. 1999. General. Vol. 199 No 2. 36.

F. de Miguel Mercader, M.J. Groeneveld, S.R.A. Kersten, N.W.J. Way, C.J. Schaverien, J.A. Hogendoorn, *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels* Appl. Catal. B: Environ. 96. 2010. 57–66.

F. de Miguel Mercader, M.J. Groeneveld, S.R.A. Kersten, N.W.J. Way, C.J. Schaverien, J.A. Hogendoorn. *Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units*. Applied Catalysis B: Environmental 96 (2010) 57–66.

F. H. Mahfud, I. Melián-Cabrera, R. Manurung, H. J. Heeres. *Upgrading of Flash Pyrolysis Oil by Reactive Distillation Using a High Boiling Alcohol and Acid Catalysts*. Biomass To Fuels. 2007. Vol 85 (B5) 466–472.

Fedepalma, *Anuario estadístico* 2013.

G. Fogassy, Y. Schuurman, G. Toussaint, A. C. Van Veen, and C. Mirodatos. *Biomass derived feedstock co-processing with VGO for hybrid fuel production in FCC units*. Tomado en Junio 2011 de: http://www.biocoup.com/fileadmin/user/december/00_52_BIOCOUP_CNRS_Nov09.pdf.

G., Van der Steenhoven, S. R. Kersten, W. P Van Swaaij, D. W. F. Brillman, *Refining fast pyrolysis of biomass*. 2011. 435-442.

Grupo de Termodinámica y Aplicada y Energías Alternativas UNALMED, *Producción de bioaceite mediante pirólisis rápida*. Informe final acuerdo de Investigación MA665. 2014.

International Energy Agency. *Key world energy STATISTICS*. 2014. 5-44.

J.D. Adjaye, N.N. Bakhshi, *Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts*. Fuel Processing Technology. 1995. 45. 161-183.

J.Gmehling, J. Menke, J. Krafczyk y K. Fischer; “*Azeotropic Data, Parts I and II*”. 1st edition. 1994. VCH-Publishers, Weinheim, New York.

L. Conti, G. Scano, J. Boufala, S. Mascia, in: A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock (Eds.), *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, vol. 1, Chapman & Hall, London, UK, 1997, p. 622.

L. Guedure, N. Thegarid, L. Buret, B. Jouguet, F. Meunier, Y. Schuurman, C. Mirodatos, *Coke chemistry under vacuum gasoil/bio-oil FCC co-processing*. Catalysis Today. 2014. Article in press.

L. Petrus, M.A. Noordermmer, *Biomass to Fuel a Critical Review*. Green Chemistry. 2013.

L. Rodríguez, *Identificación de fases y caracterización reológica mezcla de biocombustibles (Submission 100170000)*. Laboratorio Fenómenos Interfaciales & Reología - Instituto Colombiano del Petróleo – Ecopetrol S.A. FIR:14273. 2015.

M. Badawi a, J.F. Paul a, S. Cristol a, E. Payen a, Y. Romero b, F. Richard b, S. Brunet b, D. Lambert c, X. Portier d, A. Popov e, E. Kondratieva e, J.M. Goupil e, J. El Fallah e, J.P. Gilson e, L. Mariey e, A. Travert e, F. Maugé. *Effect of water on the stability of Mo and CoMo hydrodeoxygenation catalysts: A combine experimental and DFT study*. Journal of Catalysis. 282. 2011. 155-164.

M. Ringer, V. Putsche, J. Scahill, *Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis Large-Scale Pyrolysis Oil Production*. Technology Assessment and Economic Analysis. 2006

M.C. Salmolada, W. Baldauf, I.A. Vasalos. *Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking*. Fuel Vol. 77 No. 14 pp. 1667-1675.1998.

M.C. Salmolada, W. Baldauf, I.A. Vasalos. *Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking*. Fuel. 1998. 77. 1667-1675.

M.E. Boucher, A. Chaala, C Roy, *Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part I: Properties of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase*. Biomass & Bioenergy. 2000. 19(5) 337–350

Mercader, Ferran de Miguel, *Pyrolysis oil upgrading for co-processing in standard refinery units*, Ph.D. Thesis, University of Twente. © F. de Miguel Mercader, Enschede, The Netherlands, 2010.

Modelo Financiero para la Producción de Bioaceite de Pirolisis Crudo en Ecopetrol. Dynamotive 2014.

N. Moreno, *Informe de la evaluación de upgrading del bio-aceite crudo vía remoción de ácidos por esterificación con alcoholes de bajo peso molecular*. Contrato MA-0014113, Acta No 004. Entregable No 24. Consultoría para el desarrollo de proyectos de Investigación, Desarrollo e Innovación del Downstream para el Instituto Colombiano del Petróleo de Ecopetrol S.A. Octubre 7 de 2013.

P. Basu, *Biomass Gasification and Pyrolysis*. Elsevier, Ed. 2010.

P. Grange, E. Laurent, R. Maggi, A. Centeno, B. Delmon, *Hydrotreatment of pyrolysis oil from biomass*. *Catalysis Today* 29. 1996. 297-301.

P.M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, *A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels*. *Applied Catalysis A: General* 407. 2011. 407-426.

Q. Zhang, J. Chang, T. Wang, Y. Xu, *Energy Convers. Manage.* 48. 2007. 87–92.

R. C. Brown, P. R. Patwardhan, J. A. Satrio, B. H. Shanks, *Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 86. 2009. 323–330.

R. Gunawan, X. Li, A. Larcher, X. Hu, D. Mourant, W. Chaiwat, H. Wu. *Hydrolysis and glycosidation of sugars during the esterification of fast pyrolysis bio-oil*. *Fuel* 95. 2012. 146–151.

R.H. Venderbosch, A.R. Ardiyanti, J. Wildschut, A. Oasmaa, H.J. Heeres, *Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils* *Chemical Technology and Biotechnology*. 85. 2010. 674–686.

R.H. Venderbosch, W. Prins, *Biofuels Bioproducts*. Biorefinery. 4. 2010. 178–208.

R.J. French, J. Stunkel, R. Baldwin. *Mild Hydrotreating of Bio-Oil: Effect of Reaction Severity and Fate of Oxygenated Species*. *Energy Fuels*. 2011. 25. 3266–3274.

R.K. Sharma, N.N. Bakhshi, *Catalytic upgrading of pyrolysis oil*. Energy & Fuels. 1993. 7. 306-314.

R.K. Sharma, N.N. Bakhshi, *Upgrading of wood-derived bio-oil over HZSM-5*. Bioresource Technology. 1991. 35. 57-66.

T. Marker, J. Petri, T. Kalnes, M. McCall, D. Mackowiak, B. Jerosky, B. Regan, L. Nemeth, M. Krawczyk, S. Czernik, D. Elliot, and D. Shonnard.. *“Opportunities for Biorenewables in Oil Refineries.”* UOP, Des Plaines, Illinois. 2005. http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=861458.

T.V. Choudhary, C.B. Phillips. *Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation*. Applied Catalysis A. 2011. General 397. 1–12.

U.S. Department of ENERGY *Production of Gasoline and Diesel from Biomass via Fast Pyrolysis, Hydrotreating and Hydrocracking: A Design Case*, PNNL-18284. 2010.

V. Lappas, *Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes*, Catalysis Today. 2008.

V.A. Doshi, H.B. Vuthaluru, T. Bastow, *Investigations into the control of odour and viscosity of biomass oil derived from pyrolysis of sewage sludge*. Fuel Processing Technology. 2005. 86(8): 885–897.

W. Baldauf, U. Balfanz, M. Rupp, *Upgrading of flash pyrolysis oil and utilization in refineries*. Biomass and Bioenergy 7. 1994. 237-244.

World Energy Council, *Recursos Energéticos Globales*. Encuesta 2013. 9-25

World Energy Council, *World Energy Resources*. 2013. 3-10.

Y. Solantausta, Publishable Final Activity Report *Co-processing of upgraded bio-liquids in standard units*. BIOCOUP. Contract Number 518312. 2006. 10-20.