

Estudio de los Procesos Simultáneos de Hidrotratamiento durante el Coprocesamiento de Aceite  
de Pirólisis con Corrientes de Refinería

Investigación Financiada Convocatoria 758- MinCiencias

“Doctorados en Empresas”

José Aristóbulo Sarmiento Chaparro

Directora

Debora Alcida Nabarlatz

Doctor en Ingeniería Química

Codirector

Dr. Edgar Fernando Castillo Monroy

Doctor en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas.

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2023

**Contenido**

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	15
1. Origen de las Materias Primas y Caracterización Analítica de las Mismas .....	20
1.1 Introducción .....	20
1.2 Marco Teórico.....	21
1.2.1. Origen de las Materias Primas .....	21
1.2.1.1 Origen del hidrocarburo base (gasóleo de vacío -VGO). .....	21
1.2.1.2 Origen del Aceite de Pirólisis. ....	29
1.2.2 Caracterización Molecular de las Materias Primas por Espectrometría de Masas de Alta Resolución con Transformada de Fourier FT-ICR MS. ....	33
1.2.2.1. Principio Básico de la Técnica FT-ICR MS. ....	35
1.2.2.2 Presentación Básica de la Información Generada por la Técnica FT-ICR MS. ....	37
1.2.2.2.1 Diagramas de Van Krevelen. ....	38
1.2.2.2.2 Distribución por Clases de Heteroátomos, DBE y Número de Carbonos. ....	39
1.2.2.3 Técnicas de Ionización en FT ICR-MS. ....	39
1.2.2.3.1 Técnica de Ionización por Electrospray (ESI). ....	41
1.2.2.3.2 Técnica de Ionización por APPI. ....	42
1.3 Descripción del Desarrollo Experimental.....	43
1.3.1 Obtención del Aceite de Pirólisis.....	43
1.3.2 Caracterización Química del Gasóleo de Vacío y del Bioaceite. ....	44

1.4. Resultados y Discusión de la Caracterización Analítica del Gasóleo de Vacío y del Bioaceite. ....	46
1.4.1 Caracterización Fisicoquímica.....	47
1.4.2 Caracterización Instrumental .....	49
1.4.2.1 Caracterización del gasóleo de vacío y del bioaceite por Espectroscopía infrarroja y Cromatografía de gases.....	49
1.4.2.2 Caracterización del gasóleo de vacío y del bioaceite por resonancia magnética nuclear. 53	
1.4.2.2.1 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Protones.....	53
1.4.2.2.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13. ....	56
1.4.2.3 Caracterización del aceite de pirólisis por FT ICR-MS.....	57
1.4.2.4. Caracterización del gasóleo de vacío por FT ICR-MS. ....	60
1.5 Conclusiones del Capítulo. ....	64
2. Fundamentos Teóricos del Desempeño en el Coprocesamiento del Aceite de Pirólisis .....	65
2.1 Introducción .....	65
2.2 Antecedentes del Hidrotratamiento del Aceite de Pirólisis Puro.....	68
2.3 Potenciales Efectos Inhibitorios durante el Coprocesamiento de Bioaceite con Hidrocarburos .....	74
2.4 Opciones de Mitigación de Formación Coque en el Coprocesamiento.....	79
2.5 Conclusiones del Capítulo .....	89
3. Estudio Experimental de los Procesos Simultáneos HDS y HDN, durante el Coprocesamiento de Aceite de Pirólisis y VGO.....	90
3.1 Introducción .....	90
3.2 Descripción del Desarrollo Experimental.....	94

<b>ESTUDIO DE LOS PROCESOS SIMULTÁNEOS</b>	<b>4</b>
3.2.1 Descripción General del Reactor de Hidrotratamiento .....	94
3.2.2 Descripción del Sistema Catalítico .....	95
3.2.2.1 Cargue del Catalizador.....	96
3.2.2.2. Secado del Catalizador.....	97
3.2.2.3 Humectación del catalizador.....	97
3.2.2.4 Activación del Catalizador.....	98
3.2.2.5 Envejecimiento del Catalizador.....	98
3.2.3 Descripción de las Pruebas Experimentales en el Lecho Catalítico Activado.....	99
3.3 Resultados y Discusión.....	101
3.3.1 Evaluación Eficiencia Proceso: Niveles de Conversión HDS y HDN .....	101
3.3.1.1 Resultados VGO base y mezcla VGO aceite pirólisis 1% v/v.....	103
3.3.1.2. Procedimiento para la preparación de mezclas superiores al 1% v/v.....	108
3.3.1.3. Dispersión Mecánica del Bioaceite en VGO para el Coprocesamiento. ....	111
3.3.1.4 Resultados VGO Base y Mezclas VGO - Aceite Pirólisis 2 y 3 % v/v.....	115
3.3.2 Evaluación de la Actividad Catalítica para las Reacciones HDS y HDN.....	120
3.3.3 Evaluación de la desactivacion del catalizador.....	125
3.3.4 Comparativo Global de los Cambios en Composición de las Familias por la Reacción...	127
3.4 Conclusiones del Capítulo .....	134
4. Determinación de la Inhibición de la Hidrogenación de Compuestos Nitrogenados mediante un Análisis Composicional por Espectrometría de Masas de Alta Resolución FT-ICR MS.....	136
4.1 Introducción .....	136
4.2 Resumen Estado del Arte sobre los Mecanismos de Reacción HDS y HDN.....	138
4.3 Descripción Desarrollo Experimental: Análisis Composicional FT ICR-MS.....	145

4.4 Resultados y Discusión .....	146
4.4.1 Cambios en la Distribución de Familias Determinadas por Ionización APPI .....	146
4.4.2. Cambios en la Distribución de Familias Determinadas por ionización ESI (-).....	148
4.4.3. Cambios en la Distribución de Familias Determinadas por Ionización ESI (+).....	153
4.5 Conclusiones del Capítulo .....	158
5. Conclusiones .....	159
Apéndices.....	179

## Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> <i>Esquema convencional de refinación de petróleo crudo.</i> .....	23
<b>Figura 2.</b> <i>Esquema general de una unidad de destilación al vacío.</i> .....	24
<b>Figura 3.</b> <i>Esquema general de los compuestos azufrados en hidrocarburos.</i> .....	27
<b>Figura 4.</b> <i>Esquema general de los compuestos nitrogenados básicos en hidrocarburos.</i> .....	27
<b>Figura 5.</b> <i>Esquema general de los compuestos nitrogenados neutros en hidrocarburos.</i> .....	28
<b>Figura 6.</b> <i>Secuencia desvolatilización biomasa lignocelulósica.</i> .....	30
<b>Figura 7.</b> <i>Clasificación de reactores utilizados en la pirólisis de biomasa lignocelulósica.</i> .....	33
<b>Figura 8.</b> <i>Técnicas de ionización aplicables en FT-ICR MS.</i> .....	40
<b>Figura 9.</b> <i>Ionización de los compuestos nitrogenados básicos.</i> .....	42
<b>Figura 10.</b> <i>Ionización de los compuestos nitrogenados neutros.</i> .....	42
<b>Figura 11.</b> <i>Esquema de la unidad piloto para la producción de aceite de pirólisis.</i> .....	44
<b>Figura 12.</b> <i>Espectro FT-IR del aceite de pirólisis.</i> .....	49
<b>Figura 13.</b> <i>Espectros FT-IR Gasóleo de Vacío- VGO.</i> .....	51
<b>Figura 14.</b> <i>Espectro RMN <math>H^+</math> Gasóleo de Vacío -VGO.</i> .....	54
<b>Figura 15.</b> <i>Espectros de RMN <math>H^+</math> Aceite de Pirólisis.</i> .....	54
<b>Figura 16.</b> <i>Espectro FT-ICR MS ESI(-) Aceite de Pirólisis.</i> .....	58
<b>Figura 17.</b> <i>Comparación DBE vs número de carbón determinadas mediante FT-ICR MS ESI (-) para las especies O5 y O12 en el bioaceite.</i> .....	59

<b>Figura 18.</b> Diagrama de Van Krevelen Especies Ox del Aceite de Pirólisis (FT-ICR MS ESI (-)).	60
<b>Figura 19.</b> Distribución de las Clases de Familias Detectadas en Diferentes Modos de Ionización para el VGO utilizado.	61
<b>Figura 20.</b> Distribución de los Valores DBE para Familias S1 (izquierda) e HC (derecha) Identificadas APPI.	63
<b>Figura 21.</b> Distribución de valores DBE para familias identificadas modos ESI (-) y ESI (+). N1 (izquierda/arriba) y O2 (derecha/arriba) ESI (-). N1 (izquierda/abajo) ESI (+)	63
<b>Figura 22.</b> Aspecto aceite de pirólisis crudo y sus productos de hidrotratamiento a 180°C para el catalizador NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	69
<b>Figura 23.</b> Espectro Infrarrojo del bioaceite crudo y de los productos de HDT.	70
<b>Figura 24.</b> Curva reológica de la fracción pesada obtenida por hidrotratamiento del aceite de pirólisis.	71
<b>Figura 25.</b> Esquema general del proceso de formación de coque durante el hidrotratamiento de bioaceite.	80
<b>Figura 26.</b> Esquema modificación del reactor de hidrotratamiento de bioaceite.	82
<b>Figura 27.</b> Dispersión del aceite de pirólisis en corrientes internas hidrocarbonadas de refinerías.	86
<b>Figura 28.</b> Esquema del mecanismo para la mezcla Glicerol/Bioaceite (a) mezcla glicerol/bioaceite/metanol (b).	88
<b>Figura 29.</b> Imágenes microscopía mezclas glicerol/bioaceite (a) glicerol/bioaceite/metanol (b).	88
<b>Figura 30.</b> Esquema de la Unidad Piloto de Hidrotratamiento.	95

<b>Figura 31.</b> <i>Esquema del reactor catalítico.</i> .....	97
<b>Figura 32.</b> <i>Etapas de la activación del sistema catalítico.</i> .....	99
<b>Figura 33.</b> <i>Resumen del diseño experimental aplicado.</i> .....	101
<b>Figura 34.</b> <i>Aspecto del VGO y de sus productos de hidrotratamiento.</i> .....	102
<b>Figura 35.</b> <i>Comparativo conversiones HDS y HDN VGO y mezclas 1% v/v con aceite de pirólisis</i> .....	105
<b>Figura 36.</b> <i>Inhibición de compuestos nitrogenados mezcla VGO-aceite de pirólisis 1 % v/v. ..</i>	107
<b>Figura 37.</b> <i>Esquema de corridas experimentales y efecto de la microdispersión en la apariencia de las mezclas VGO-aceite de pirólisis.</i> .....	110
<b>Figura 38.</b> <i>Esquema Equipos Requeridos Microfluidización. La imagen superior esquematiza la preparación de la premezcla y la imagen inferior la dispersión a alta presión.</i> .....	115
<b>Figura 39.</b> <i>Incrementos de CH<sub>4</sub> (izquierda) y CO (derecha) para el hidrotratamiento de VGO base y mezclas aceite de pirólisis 1 y 3 % v/v.</i> .....	117
<b>Figura 40.</b> <i>Comparativo conversiones HDS y HDN VGO y mezcla 2%v/v con aceite de pirólisis.</i> .....	118
<b>Figura 41.</b> <i>Tamaños de gota del aceite de pirólisis en dispersión con VGO. Izquierda mezcla VGO-Ac pirólisis 1% v/v con Ultra-Turrax. Derecha Mezcla VGO-Ac pirólisis 3% v/v con Microfluidización.</i> .....	119
<b>Figura 42.</b> <i>Estimación del orden de reacción y cálculo de la constante aparente de velocidad.</i> .....	120
<b>Figura 43.</b> <i>Determinación del orden de reacción para los procesos HDS y HDN.</i> .....	121
<b>Figura 44.</b> <i>Determinación de las constantes de velocidad HDS para las reacciones de hidrotratamiento VGO base y mezclas con aceite de pirólisis.</i> .....	124

<b>Figura 45.</b> <i>Determinación de las constantes de velocidad HDN para las reacciones de Hidrotratamiento VGO base y mezclas con aceite de pirólisis.</i> .....	125
<b>Figura 46.</b> <i>Evaluación de la pérdida de actividad catalítica VGO y mezclas aceite de pirólisis al 1% y 2 % v/v.</i> .....	127
<b>Figura 47.</b> <i>Composición detallada saturados y aromáticos VGO y sus productos de hidrotratamiento.</i> .....	129
<b>Figura 48.</b> <i>Composición detallada de compuestos saturados y aromáticos VGO y mezclas VGO – aceite de pirólisis y sus productos de hidrotratamiento.</i> .....	131
<b>Figura 49.</b> <i>Especiación de monocicloparafinas, mono y di aromáticos VGO y mezclas VGO – aceite de pirólisis y sus productos de hidrotratamiento.</i> .....	132
<b>Figura 50.</b> <i>Resumen general del efecto del aceite de pirólisis en las reacciones simultáneas de hidrotatamiento del VGO y sus mezclas con aceite de pirólisis.</i> .....	133
<b>Figura 51.</b> <i>Rutas Hidrodesulfurización y Efecto Promotores Metálicos.</i> .....	139
<b>Figura 52.</b> <i>Productos de reacción en el hidrotratamiento de la piridina y sus derivados.</i> .....	141
<b>Figura 53.</b> <i>Productos de Reacción Hidrotratamiento Pirrol y sus Derivados.</i> .....	142
<b>Figura 54.</b> <i>Esquema general de las reacciones catalíticas HDS y HDN.</i> .....	143
<b>Figura 55.</b> <i>Distribución de familias identificadas ionización APPI para el VGO y los productos de reacción</i> .....	147
<b>Figura 56.</b> <i>Distribución DEB compuestos S1 producto de hidrotratamiento de la mezcla VGO- aceite de pirólisis 1% v/v.</i> .....	148
<b>Figura 57.</b> <i>Distribución de familias identificadas por ionización ESI(-) para el VGO y los productos de reacción.</i> .....	150

<b>Figura 58.</b> <i>Distribución de los valores DBE para el VGO base y los productos de reacción a 1,0 LHSV. ESI(-)</i> .....	151
<b>Figura 59.</b> <i>Esquema hidrodensnitrificación de compuestos nitrogenados de naturaleza neutra.</i>	152
<b>Figura 60.</b> <i>Distribución de familias identificadas por ionización ESI (+) para el VGO base y los productos de reacción.</i> .....	153
<b>Figura 61.</b> <i>Esquema del hidrotratamiento de especies poliheteroatómicas S-N y O-S.</i> .....	154
<b>Figura 62.</b> <i>Esquema General Hidrotratamiento Compuestos Nitrogenados.</i> .....	156
<b>Figura 63.</b> <i>Distribución Valores DBE VGO Base y Productos de Reacción Diferentes Condiciones de Severidad.</i> .....	157

## Lista de Tablas

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> <i>Descripción de las Zonas de la Unidad de Destilación al Vacío.</i> .....	24
<b>Tabla 2.</b> <i>Rendimientos fracción líquida de la pirólisis según el proceso térmico aplicado.</i> .....	32
<b>Tabla 3.</b> <i>Regiones típicas para compuestos del bioaceite en un diagrama Van Krevelen.</i> .....	38
<b>Tabla 4.</b> <i>Condiciones de reacción en la producción de aceite de pirólisis a partir de madera de pino a escala piloto.</i> .....	44
<b>Tabla 5.</b> <i>Resumen de la caracterización química aplicada a las materias primas utilizadas durante el coprocesamiento.</i> .....	45
<b>Tabla 6.</b> <i>Caracterización fisicoquímica VGO y aceite de pirólisis.</i> .....	47
<b>Tabla 7.</b> <i>Distribución Compuestos Saturados y Aromáticos en el VGO.</i> .....	52
<b>Tabla 8.</b> <i>Distribución del tipo de protones y carbon asociados a compuestos identificados por RMN VGO y aceite de pirólisis.</i> .....	56
<b>Tabla 9.</b> <i>Conversiones HDS y HDN para VGO y mezclas 1% v/v con aceite de pirólisis.</i> .....	104
<b>Tabla 10.</b> <i>Conversiones HDS y HDN para VGO y mezclas 2 y 3 %v/v con aceite de pirólisis.</i>	116
<b>Tabla 11.</b> <i>Constantes Aparentes HDN y HDS. VGO Base y Mezclas con Aceite de Pirólisis.</i> .	122
<b>Tabla 12.</b> <i>Distribución de compuestos saturados y aromáticos VGO y sus productos de hidrotratamiento.</i> .....	128

## Lista de Apéndices

	<b>Pág.</b>
Apéndice A. <i>Posibles Estructuras de los Compuestos Nitrogenados Básicos para Diferentes Valores DBE.</i> .....	179
Apéndice B. <i>Posibles Estructuras de los Compuestos Nitrogenados Neutros para Diferentes Valores DBE.</i> .....	180
Apéndice C. <i>Posibles Estructuras Compuestos Azufrados Identificados por APPI.</i> .....	181
Apéndice D. <i>Condiciones de la Caracterización del Aceite de Pirólisis y VGO mediante FT-ICR MS</i> .....	182
Apéndice E. <i>Tabla de Interpretación Espectros IR.</i> .....	184
Apéndice F. <i>Corrimientos Químicos Interpretación Espectros RMN <math>H^+</math>.</i> .....	185
Apéndice G. <i>Corrimientos Químicos Interpretación Espectros RMN <math>C^{13}</math>.</i> .....	187
Apéndice H. <i>Caracterización del Sistema Catalítico Previo Corridas Experimentales y Posterior a Hidrotratamiento del VGO Base y las Mezclas con Aceite de Pirólisis.</i> .....	189
Apéndice I. <i>Concentraciones Medidas de para el Contenido de Azufre y de Nitrógeno de las Cargas de Hidrotratamiento y sus Productos de Reacción.</i> .....	190

### Resumen

**Título:** Estudio de los Procesos Simultáneos de Hidrotratamiento durante el Coprocesamiento de Aceite de Pirólisis con Corrientes de Refinería\*

**Autor:** José Aristóbulo Sarmiento Chaparro\*\*

**Palabras Claves:** Bioaceite, Pirólisis, Hidrotratamiento de aceite de pirólisis, coprocesamiento de aceite de pirólisis, Microfluidización.

#### Descripción

El sexto informe de evaluación sobre el Cambio Climático de las Naciones Unidas, publicado por el Grupo Intergubernamental de Expertos ha advertido sobre la amenaza a la que nos enfrentamos como humanidad si no se toman medidas urgentes para disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub><sup>1</sup>. Varios sectores y empresas proponen cero emisiones netas de CO<sub>2</sub> para 2050 para hacer frente a este desafío. Con este objetivo, el sector energético necesitará cambios significativos, incluida una mayor demanda de energías renovables como la eólica, solar, fotovoltaica, hidroeléctrica y geotérmica. En el sector transporte, el uso de biocombustibles de bajas emisiones, vehículos eléctricos e híbridos aumentará significativamente. Una opción para disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub> en las refinerías de petróleo es el coprocesamiento de derivados de biomasa como aceites vegetales, reciclados y de pirólisis en unidades de proceso ya existentes. En este trabajo se presenta un estudio sobre el coprocesamiento de gasóleo al vacío y aceite de pirólisis obtenido de maderas blandas. Los experimentos se llevaron a cabo en una planta piloto de hidrotratamiento de lecho fijo a una temperatura de 390 °C, una presión de 96 bar, una relación H<sub>2</sub>/líquido de 650 LN/L y utilizando una disposición de catalizadores comerciales de Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La severidad de la reacción fue modificada cambiando la velocidad espacial en el rango de 1.8 a 1.0 h<sup>-1</sup>. Se prepararon emulsiones de aceite de pirólisis y gasóleo de vacío de hasta 3 % v/v utilizando mezcladores ultra turrax y de microfluidización; estas emulsiones se utilizaron como alimento para la planta piloto. Los productos de reacción se analizaron mediante métodos analíticos ASTM convencionales y mediante espectrometría de masas de alta resolución con transformados de Fourier (FT-ICR/MS). Los resultados mostraron que la tendencia a la formación de coque en el reactor se reduce cuando el tamaño de la gota Bio-Oil es menor. La velocidad de las reacciones de hidrodensificación, medida por la constante de velocidad aparente  $k_{app}$ , se inhibe cuando el Bio-Oil está presente como gotas de gran tamaño. FT-ICR/MS demostró que este efecto inhibitorio, a nivel molecular, se debe a una menor saturación de anillos aromáticos que contienen nitrógeno; el primer paso en el mecanismo de HDN. Estos efectos inhibitorios no ocurren cuando el tamaño de la gota del aceite de pirólisis está en el rango de 1-3 micrómetros. Estos resultados sugieren que la transferencia de masa de hidrógeno de la fase gaseosa a la fase líquida juega un papel vital para controlar la actividad y la selectividad cuando se coprocesan materias primas de diferentes orígenes como el bioaceite y el VGO.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Debora Alcida Nabarlatz, Doctor en Ingeniería Química. Codirector: Dr. Edgar Fernando Castillo Monroy, Doctor en Ingeniería Química.

<sup>1</sup> Intergovernmental Panel on Climate Change (2021), Climate Change 2021 The Physical Science Basis.

**Abstract**

**Title:** Analysis of Simultaneous Hydrotreatment Process During Coprocessing of Pyrolysis Oil and VGO.\*

**Author:** José Aristobulo Sarmiento Chaparro\*\*

**Keywords:** Bio-oil, Pyrolysis, Bio-oil hydrotreating, Bio-oil catalytic cracking, Bio-Oil coprocessing, Microfluidization.

**Description**

The sixth assessment report recently published by the United Nations Intergovernmental Panel on Climate Change has warned about the threat we are facing as humankind if urgent measures are not taken to decrease CO<sub>2</sub> emissions<sup>2</sup>. Several sectors and companies are proposing net zero CO<sub>2</sub> emissions by 2050 to cope with this challenge. With this target the energy sector will need significant changes including a higher demand of renewable energies like eolian, wind, solar, photovoltaic, hydro and geothermal. In the transportation sector, the use of low emissions biofuels, synthetic fuels, electric and hybrid vehicles will increase significantly. One option to decrease CO<sub>2</sub> emissions in petroleum refineries is the coprocessing of biomass derivatives like vegetable, recycled and pyrolysis oils in already existing process units. In this work a study is presented about coprocessing vacuum gasoil and pyrolysis oil obtained from soft wood. The experiments were carried out in a fixed bed hydrotreatment pilot plant at a temperature of 390°C, a pressure of 96 bar, a H<sub>2</sub>/liquid relation of 650 NL/L and using an arrangement of commercial Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The reaction severity was modified changing space velocity in the range of 1.8 to 1.0 h<sup>-1</sup>. Emulsions of pyrolysis oil and vacuum gasoil up to 3 % v/v were prepared using ultra - turrax blenders and Microfluidization process; these emulsions were used as feedstocks to the pilot plant. The reaction products were analyzed by conventional ASTM analytical methods and by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR/MS). Results showed that coke formation tendency in the reactor is reduced when the Bio-Oil droplet size is smaller. Hydrodenitrogenation reactions velocity, measured by the apparent rate constant  $k_{app}$ , are inhibited when the Bio-Oil is present as droplets of large size. FT-ICR/MS showed that this inhibitory effect, at molecular level, is due to a lesser saturation of nitrogen containing aromatic rings; the first step in HDN mechanism. These inhibitory effects does not occur when the size of the droplet of the pyrolysis oil is in the 1-3 micrometers range. This results suggest that mass transfer of hydrogen from gas to liquid phase plays a vital role to control activity and selectivity when coprocessing dissimilar feedstocks like pyrolysis and vacuum oils.

---

\* Degree work

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Debora Alcida Nabarlatz, PhD in Chemical Engineering. Co-director: Dr. Edgar Fernando Castillo Monroy, Ph.D. in Chemical Engineering.

<sup>2</sup> Intergovernmental Panel on Climate Change (2021), Climate Change 2021 The Physical Science Basis

## Introducción

En un contexto energético mundial de transformación – motivado, en parte, por la necesidad de un desarrollo ambiental sostenible- que promueve el establecimiento de lineamientos para el cumplimiento de objetivos trazados respecto al cambio climático y la calidad del aire, se justifica el desarrollo y/o mejora de procesos de generación de energía a partir de fuentes renovables como la biomasa (International Energy Agency, 2017).

Dentro de las proyecciones de distribución de una nueva canasta energética mundial, en un eventual escenario futuro de cero emisiones, La Agencia Internacional de Energía (International Energy Agency, 2021) prevé que la bioenergía, entendida como la energía obtenida de un sólido, gas o líquido, derivado de la biomasa tendría una participación cercana al 20 %. Lograr este escenario de cero emisiones requiere del desarrollo de procesos y de tecnologías que permitan su maduración e incorporación a nivel industrial.

Además de las presiones actuales y futuras para la industria de producción de combustibles líquidos de origen fósil, sobre reducir su intensidad de carbono, actualmente es mandatorio el cumplimiento de las exigencias en términos de la composición del combustible para mitigar el impacto en la calidad del aire, el cual es causado principalmente por la emisión de compuestos azufrados y nitrogenados de naturaleza aromática. El incremento de la cantidad de crudos pesados y extrapesados (ricos en este tipo de compuestos) dentro de la carga a las refinerías, demanda de procesos que permitan producir combustibles con la mínima cantidad posible de este tipo de compuestos aromáticos, que impactan significativamente la cantidad de material particulado que se emite durante su combustión. Los procesos de hidrotratamiento hoy en día constituyen uno de los pilares fundamentales de un esquema de refinación con dicha finalidad. Estos procesos

permiten la eliminación de una gran parte de los compuestos aromáticos azufrados y nitrogenados mediante la reacción con hidrógeno, catalizada por un sólido metálico soportado.

Este proceso de hidrogenación también tiene actividad catalítica de remoción de oxígeno (Czernik & Bridgwater, 2004), heteroátomo presente en cantidades muy bajas en los hidrocarburos, pero que puede incrementarse en el procesamiento de sus mezclas con líquidos derivados de la biomasa. Esta actividad catalítica hidrodesoxigenante posibilita la entrada de nuevas materias primas, de origen renovable y oxigenadas, en los procesos convencionales de refinación. Esta incorporación de materias primas renovables puede contribuir significativamente en la reducción de la intensidad de carbono de esta industria.

Los líquidos derivados de la biomasa difieren de los hidrocarburos usados como combustible, principalmente, por su considerable contenido de compuestos oxigenados. Este tipo de compuestos le confieren una alta reactividad térmica, lo que puede afectar su desempeño durante la combustión, pues puede generar cantidades considerables de residuos carbonosos y además, afectar la solubilidad entre estos líquidos. Esta limitada solubilidad e inestabilidad térmica deben ser analizadas para entender cómo pueden llegar a afectar su coprocesamiento (tratamiento de mezclas de líquidos derivados de la biomasa e hidrocarburos fósiles) a nivel industrial.

Uno de líquidos derivados de la biomasa con gran potencial para ser coprocesado en unidades de hidrotreatmento en refinerías es el bioaceite o aceite de pirólisis, el cual es obtenido por descomposición térmica de biomasa lignocelulósica. Se conoce que la hidrodesoxigenación catalítica directa sobre el bioaceite presenta considerables limitaciones técnicas debido a la mencionada inestabilidad térmica, que produce una formación excesiva de coque y compromete su escalado industrial (Furimsky, 1999). En contraste, su coprocesamiento con fracciones del petróleo ha venido demostrando que es una ruta en la que las dificultades técnicas identificadas en

el procesamiento directo pueden ser controladas; el coprocesamiento tiene la ventaja adicional de poder utilizar la infraestructura actual de una refinería de petróleo (de Miguel Mercader, y otros, 2010), tema fundamental en asuntos de integración energética, que resultan claves en el balance global de reducción de intensidad de carbono.

Durante el coprocesamiento se busca desoxigenar el bioaceite, de tal manera que al final del proceso el hidrocarburo incorpore esta fuente de energía renovable sin los inconvenientes generados por un exceso de componentes oxigenados. A nivel de proceso, es evidente que esta desoxigenación, simultánea a las reacciones de hidrosulfurización (HDS) y de hidrodensnitrificación (HDN), no debe afectar las conversiones de estas dos últimas, las cuales constituyen el objetivo fundamental de los hidroprocesos en refinería. Aún existen brechas de conocimiento sobre la ocurrencia de las reacciones simultáneas de remoción de heteroátomos por el efecto de la presencia del aceite de pirólisis, principalmente, en aspectos relacionados con la tendencia a la formación de coque y sus efectos en las conversiones de remoción de azufre y nitrógeno y la estabilidad de los catalizadores comerciales.

El entendimiento del efecto de la incorporación del aceite de pirólisis sobre el proceso de hidrotratamiento convencional constituye el problema práctico en estudio de la presente investigación. La finalidad de este entendimiento es contribuir a la formulación de un proceso que posibilite la incorporación de una fuente de energía renovable (biomasa lignocelulósica) a un sistema convencional de producción de combustibles de origen fósil, como estrategia de sostenibilidad en esta industria. La investigación plantea como principal propósito el estudio de la reactividad de un sistema de hidrotratamiento en el cual se coprocesan aceite de pirólisis y gasóleo de vacío. Este estudio de reactividad tiene como objetivo principal establecer los efectos inhibitorios que los compuestos oxigenados del aceite de pirólisis puedan producir sobre las

reacciones simultáneas de hidrosulfurización (HDS) e hidrodensnitrificación (HDN) de hidrocarburos procedentes de la destilación al vacío del petróleo, cuando se coprocesan a condiciones convencionales de reacción.

Al establecer estos efectos inhibitorios generados por el bioaceite en el coprocesamiento es posible formular con mayor certidumbre acciones que viabilicen el proceso de incorporación de biomasa lignocelulósica. El estudio de reactividad se realizó a través del desarrollo de un diseño experimental en planta piloto de los procesos simultáneos HDS y HDN en donde se identificó y cuantificó un efecto inhibitorio generado por parte del aceite de pirólisis. El estudio se complementó con un análisis composicional a nivel molecular de las especies afectadas en la inhibición observada.

La tesis se abordará en cuatro capítulos y desarrollará tres objetivos específicos planteados (Estudiar experimentalmente los procesos simultáneos de remoción de azufre y nitrógeno durante el coprocesamiento de aceite de pirólisis con gasóleo de vacío, cuantificar la inhibición observada y realizar un análisis composicional a los productos de reacción para entender el origen de la inhibición observada). El primer capítulo explica el origen de las materias primas y presenta una detallada caracterización química de las mismas e identifica a la espectrometría de masas de alta resolución con transformada de Fourier FT-ICR MS como la técnica que permite monitorear la desoxigenación del aceite de pirólisis durante el coprocesamiento y especificar las especies nitrogenadas y azufradas en el VGO. El segundo capítulo tiene como finalidad discutir los fundamentos teóricos que están involucrados en el estudio del coprocesamiento con el fin de plantear los potenciales efectos inhibitorios que pueden presentarse, así como las alternativas de mitigación.

El capítulo 3 desarrolla el primer objetivo específico, describe el estudio experimental del proceso de hidrotratamiento de un gasóleo de vacío (línea base) y posteriormente de sus mezclas con aceite de pirólisis. La eficiencia del proceso de hidrotratamiento de la línea base se compara con la eficiencia del proceso cuando se hidrotratan las mezclas a través de indicadores específicos como la constante aparente de las reacciones de remoción de azufre y de nitrógeno, la cuantificación de la actividad catalítica y los niveles de conversión. En esta parte del estudio queda en evidencia la afectación que la presencia del aceite de pirólisis produce sobre el hidrotratamiento de la línea base y la manera en que a condiciones de proceso se puede mitigar tal afectación.

El capítulo 4 desarrolla el objetivo específico relacionado con el análisis composicional, el cual tiene como principal finalidad corroborar y explicar con más detalle el efecto inhibitor del aceite de pirólisis sobre las reacciones simultáneas de remoción de azufre y nitrógeno y la mitigación de los efectos observados en el estudio realizado en planta piloto.

## 1. Origen de las Materias Primas y Caracterización Analítica de las Mismas

### 1.1 Introducción

La incorporación de la biomasa lignocelulósica en la industria del Oil & Gas puede convertirse en una de las rutas que contribuyan significante a su sostenibilidad ambiental. Aunque ha sido un tema de estudio desde décadas recientes aún existen brechas de conocimiento para hacer de esta incorporación una realidad industrial (Mortensena, Grunwaldta, Jensen, Knudsen, & Jensen, 2011), (Grilc, Likozar, & Levec, 2014). El estudio de la reactividad del sistema de hidrotratamiento, cuando se coprocesan bioaceite procedente de biomasa lignocelulósica e hidrocarburos de origen fósil, busca contribuir al cierre de estas brechas. Se considera como una contribución significativa el establecer qué tipo de afectación se presenta en el proceso de hidrotratamiento convencional por la presencia de un componente derivado de la biomasa y luego de identificarlo entender como mitigar su impacto a fin de sustentar la viabilidad industrial de dicho proceso. Para iniciar el entendimiento de qué tipo de efectos promotores o inhibitorios causa el bioaceite sobre los procesos simultáneos de hidrotratamiento en el coprocesamiento con gasóleos de vacío, se detalla en este capítulo el origen de cada uno de los componentes y a partir de una caracterización analítica estimar los efectos inhibitorios que puedan generarse en el coprocesamiento.

La caracterización analítica de cada componente contempla un primer enfoque, de tipo fisicoquímico, empleando métodos estándar usados por la industria de los hidrocarburos como referentes para analizar algunas de sus propiedades; tales métodos incluyen mediciones de densidad, viscosidad cinemática, contenido de carbón Conradson, determinación de los heteroátomos presentes, azufre y nitrógeno para el VGO y contenido de composición elemental en

el bioaceite. La segunda parte de la caracterización analítica incluye técnicas instrumentales, que proporcionan una mejor perspectiva de cada uno de estos componentes a nivel molecular; las técnicas instrumentales utilizadas fueron Espectroscopia en el Infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear, Cromatografía de Gases y FT-ICR MS.

La detallada caracterización analítica de los componentes, más allá de mostrar sus claras diferencias, y advertir los posibles efectos inhibitorios que el bioaceite puede producir sobre el hidrotratamiento del gasóleo de vacío, busca identificar la técnica analítica que permita reconocer las especies involucradas en la inhibición detectada y monitorearlas con el avance de la reacción.

## **1.2 Marco Teórico**

### ***1.2.1. Origen de las Materias Primas***

Para la presente investigación se trabajó con un bioaceite obtenido del proceso de pirólisis rápida a partir de maderas blandas (madera de pino), proveniente de un centro de investigación externo. El gasóleo de vacío utilizado en la presente investigación proviene de una de las unidades de destilación de la refinería de Barrancabermeja de Ecopetrol. A continuación, se resumen los procesos que dan origen a estas materias primas a coprocesar.

**1.2.1.1 Origen del hidrocarburo base (gasóleo de vacío -VGO).** Las unidades de destilación aún representan el principal proceso en la refinación de crudos.

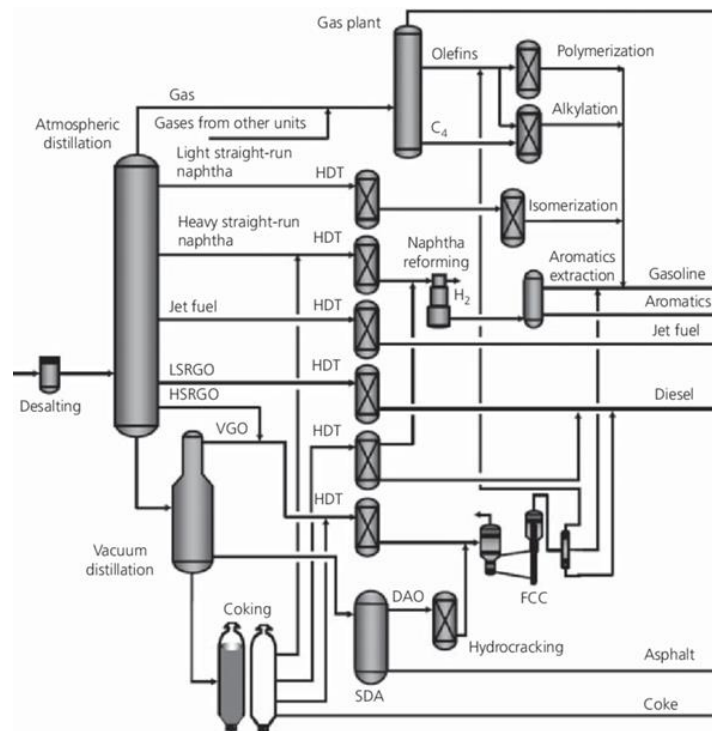
El primer fraccionamiento, de donde se obtienen naftas y destilados medios, sucede a condiciones de presión atmosférica; su residuo, que corresponde a una fracción de hidrocarburos con alto peso molecular, requiere de altas temperaturas para continuar el proceso de obtención de destilados, pero este calentamiento puede generar como consecuencia una descomposición térmica y obturación de los equipos por ensuciamiento con coque (Grilc, Likozar, & Levec, 2014).

Esta fracción de hidrocarburos de alto peso molecular, conocida como crudo reducido, alimenta una segunda unidad de destilación que opera a un alto vacío, entre 1 y 10 mmHg. A esta condición de vacío, los puntos de ebullición de los hidrocarburos residuales y pesados se reducen considerablemente. Un gasóleo de vacío VGO es la principal corriente obtenida del proceso de destilación, su rango típico de ebullición esta entre 600 – 1000 °C y sus contenidos de azufre y nitrógeno pueden llegar a valores de 12000 mg/kg y 2000 mg/kg respectivamente (Guillemant, y otros, 2019).

El gasóleo de vacío es uno de los principales alimentos de las unidades catalíticas hidrogenantes (hidrotratamiento -HDT- e hidrocrqueo -HCK-) y de craqueo térmico (FCC). Estos procesos están diseñados, principalmente, para remover la mayor cantidad posible de heteroátomos a fin de cumplir con las exigencias ambientales en términos de reducción de compuestos azufrados y nitrogenados en los combustibles líquidos para transporte y obtener moléculas que ajusten en las especificaciones de calidad requeridas por los fabricantes de motores de combustión interna. De los procesos mencionados, el hidrotratamiento -HDT- es fundamental en los procesos de refinación para mitigar el efecto inhibitorio que los compuestos de nitrógeno puedan tener sobre los procesos subsecuentes de HCK y FCC. La Figura 1 presenta un esquema general de un proceso de refinación (Ruiz, Vega, Martínez, & Erdmann, 2013).

**Figura 1.**

*Esquema convencional de refinación de petróleo crudo.*

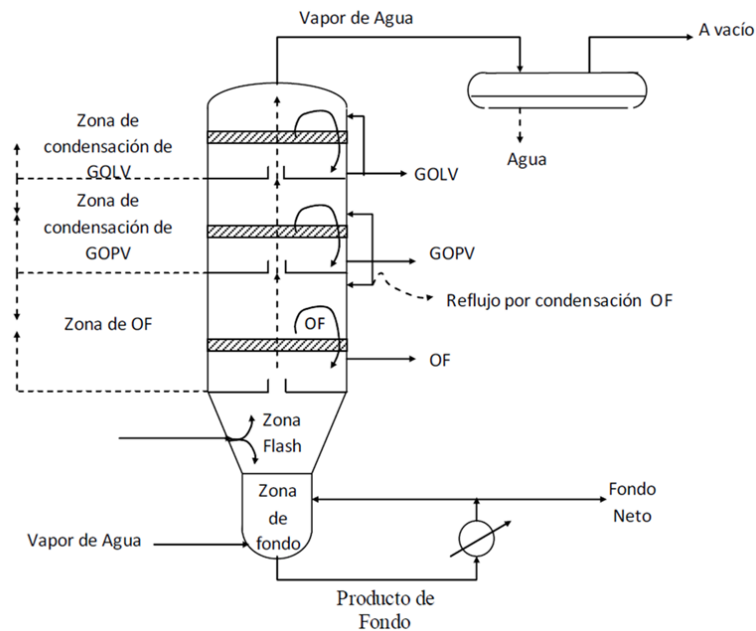


*Nota:* Tomado de Ruiz, L. A., Vega, J. M., Martínez, J., & Erdmann, E. VII CAIQ 2013 y 2das JASP Diseño del Proceso de Destilación al Vacío

La corriente hidrocarbonada que alimenta la unidad de destilación que opera al vacío, inicialmente pasa por un horno en donde se lleva a una temperatura adecuada para vaporizar las fracciones que se desean separar. Al igual que en la destilación atmosférica, el horno en realidad es el destilador, ya que dentro del horno se está vaporizando la carga, y sale del mismo una mezcla líquida – vapor. Antes que la corriente hidrocarbonada ingrese al horno, se inyecta una cierta cantidad de vapor de agua para disminuir la presión parcial de los hidrocarburos. La Tabla 1 resume las principales zonas con las que cuenta la unidad de destilación al vacío, que a su vez se ilustra en la Figura 2.

**Figura 2.**

*Esquema general de una unidad de destilación al vacío.*



*Nota: Ruiz, L. A., Vega, J. M., Martínez, J., & Erdmann, E. VII CAIQ 2013 y 2das JASP Diseño del Proceso de Destilación al Vacío*

**Tabla 1.**

*Descripción de las Zonas de la Unidad de Destilación al Vacío.*

Zona Unidad	Características
Destilación	
Zona de fondo	En esta zona se inyecta vapor de agua, cumple la función de arrastrar los hidrocarburos livianos que se puedan perder con la corriente líquida. También se genera un quenching con producto líquido del fondo de la unidad para generar un enfriamiento más rápido. El incremento en el contacto entre el vapor ascendente y líquido descendente se da mediante

Zona Unidad	Características
Destilación	configuraciones especiales de platos perforados o baffles que aseguran un régimen turbulento del flujo.
Zona flash	<p>De forma similar a una unidad de destilación atmosférica, constituye una cámara donde se inyecta la alimentación y tiene una altura suficiente para permitir la separación del líquido y vapor. Especificaciones:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura máxima de trabajo = 700 F (380 °C)</li> <li>• Presión ≈ 35 mm Hg</li> </ul>
Zona Over Flash (OF)	<p>Es una sección de lavado (con cierto porcentaje de carga sobre vaporizada -OF-) que tiene como objetivo retener gotas de asfalto arrastradas por los vapores y controlar el fraccionamiento, según el ajuste de las especificaciones del producto que se va a obtener, que por lo general alimenta una torre de cracking catalítico; son sumamente importantes las especificaciones de proceso en esta zona, pues puede presentarse exceso de impurezas que afecten la actividad catalítica FCC.</p>
<p>Zona de Condensación Gasóleo Pesado.  (GOPV)</p>	<p>En esta zona se usa una sección de relleno (permite una menor caída de presión que los platos) que favorece la condensación de la fracción pesada</p>

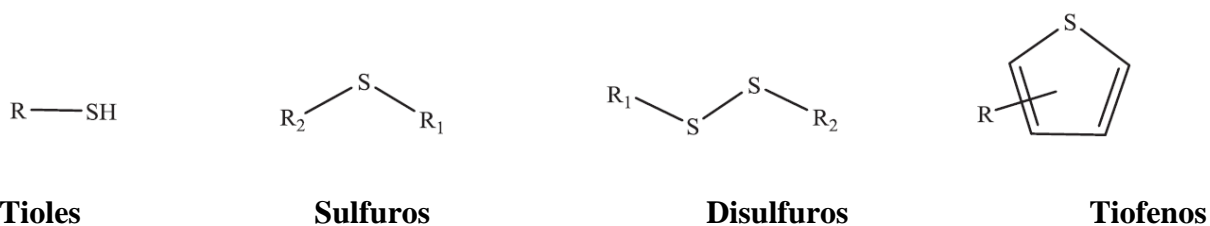
Zona Unidad	Características
Destilación	del gasóleo, el cual se recibe como líquido en el plato colector. Este gasóleo condensado sirve además como reflujo de la zona de condensación del OF.
Zona de Condensación Gasóleo Liviano. (GOLV)	Para permitir la condensación de la fracción liviana del gasóleo se introduce en la parte superior de la zona una corriente de reflujo de este mismo hidrocarburo. El intercambio de calor entre la corriente de vapor y de líquido debe ser tal que permita sólo el calentamiento de esa corriente, sin que se vaporice, pues de otra manera se iría por la parte superior que sólo tiene vapor de agua.

El origen del gasóleo de vacío (VGO) hace suponer una composición de hidrocarburos pesados de considerables contenidos de heteroátomos (azufre, nitrógeno e incluso oxígeno). La eliminación de estos contaminantes se realiza mediante la acción catalítica del hidrógeno a una alta presión y temperatura. Los catalizadores más comúnmente utilizados a nivel industrial son formulaciones de metales de transición interna como el Cobalto (Co), Molibdeno (Mo) y Níquel (Ni) soportados sobre alúmina ( $Al_2O_3$ ). Esta reacción catalítica produce en términos generales hidrocarburos saturados y gases  $H_2S$  y  $NH_3$  como vectores de remoción de los heteroátomos presentes. Los compuestos azufrados presentes están conformados por compuestos de tipo no-heterocíclico y heterocíclico; los primeros corresponden específicamente a mercaptanos, tioles, sulfuros, disulfuros, trisulfuros y los segundos corresponden a tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, benzonaftotiofenos, cada uno con alquíl sustituyentes asociados, según la calidad

de la corriente hidrocarbonada (Guillemant, y otros, 2019). La Figura 3 presenta un esquema general de la estructura química de este tipo de compuestos azufrados.

### Figura 3.

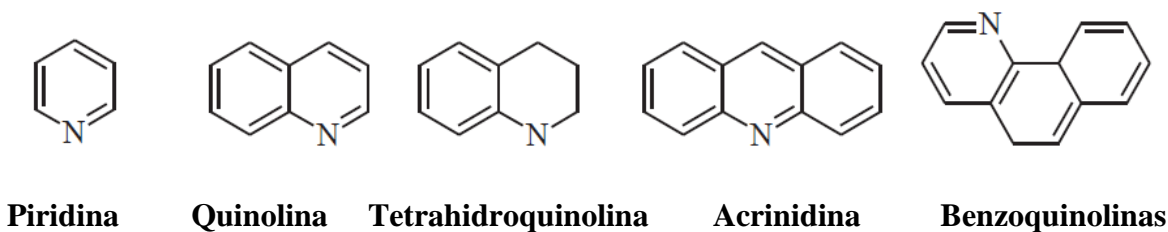
*Esquema general de los compuestos azufrados en hidrocarburos.*



Los compuestos nitrogenados presentes en este tipo de hidrocarburos pueden estar asociados a moléculas alifáticas o aromáticas. Las primeras de ellas son fácilmente removidas durante reacciones de hidrotratamiento, las segundas son más difíciles de remover durante un tratamiento catalítico hidrogenante (Valavarasu, Bhaskar, & Balaraman, 2003). Los compuestos nitrogenados aromáticos pueden clasificarse en dos grupos, dependiendo de la disponibilidad del par de electrones no compartidos del átomo de nitrógeno presente dentro del anillo aromático. Los compuestos en los que este par de electrones no hace parte de la nube electrónica del sistema aromático son considerados de carácter básico, como es el caso de los derivados de la piridina. La Figura 4 muestra la estructura de este tipo de compuestos.

### Figura 4.

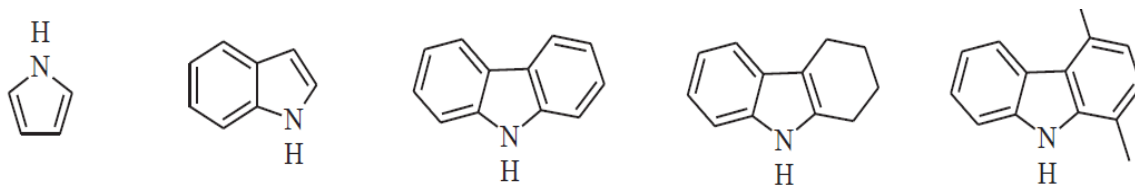
*Esquema general de los compuestos nitrogenados básicos en hidrocarburos.*



De otra parte, los compuestos en donde el átomo de nitrógeno compromete su par de electrones no compartidos al sistema electrónico aromático, presentan una reducción en su basicidad; dichos compuestos corresponden a moléculas nitrogenadas derivadas del pirrol. Figura 5.

**Figura 5.**

*Esquema general de los compuestos nitrogenados neutros en hidrocarburos.*



**Pirrol**

**Indol**

**Carbazol**

**Hidrocarbazoles**

**Alquil-Carbazoles**

Actualmente es común que muchos de los refinadores de petróleo se enfrenten a la necesidad de procesar cada vez crudos más pesados, por ende, con mayor carga de este tipo de contaminantes (heteroátomos asociados a estructuras aromáticas) y con la necesidad manifiesta de producir combustibles líquidos para transporte cada vez con niveles más bajos de azufre y nitrógeno. Por esta razón el hidrotratamiento es uno de los procesos de mayor relevancia en esta industria. La tecnología de hidrotratamiento (HDT) ha tenido un amplio desarrollo industrial desde 1950 con más de 500 licenciamientos en todo el mundo (UOP – A Honeywell Company Hydrotreating, sf). El hidrotratamiento específico de los compuestos azufrados presentes en las corrientes hidrocarbonadas de los procesos de refinación se denomina hidrosulfurización (HDS) y de los compuestos nitrogenados hidrosulfurización (HDN), así como hidrosulfurización (HDO) se denomina al proceso para remover los remanentes oxigenados (concentraciones mucho más bajas que los compuestos de azufre y nitrógeno) que pueden estar presentes en este tipo de hidrocarburos.

**1.2.1.2 Origen del Aceite de Pirólisis.** El aceite de pirólisis o bioaceite es la fracción líquida condensada del proceso de pirólisis de la biomasa lignocelulósica, su mayor densidad energética respecto a la biomasa sólida y la facilidad de transporte lo hacen una alternativa viable como fuente renovable en la cadena bioenergética (Bridgwater, 2011). El aceite de pirólisis tiene entonces un gran potencial para la obtención de combustibles líquidos renovables, convirtiéndose así en una nueva materia prima relevante para una industria con necesidades apremiantes de sostenibilidad ambiental como el sector de los hidrocarburos fósiles.

Los mayores rendimientos de bioaceite son obtenidos en el proceso de pirólisis rápida, donde la biomasa es sometida a un tratamiento térmico a temperaturas entre 400 y 600 °C a muy altas velocidades de calentamiento (103 - 104 K/s) con tiempos de residencia entre 1 y 2 s (Mohan, Pittman, & Steele, 2006b). En teoría, cualquier tipo de biomasa es compatible con el proceso de pirólisis rápida, el cual es relativamente maduro a nivel industrial, en el caso de la madera.

El bioaceite puede estar constituido por una gran diversidad de compuestos tales como monómeros y oligómeros derivados de azúcares y de lignina y de compuestos de menor tamaño como alcoholes, ésteres, éteres, ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas. Esta composición altamente oxigenada, respecto a la composición de los hidrocarburos fósiles, sugiere que una transformación química es necesaria para compatibilizar su estructura química a los combustibles líquidos convencionales.

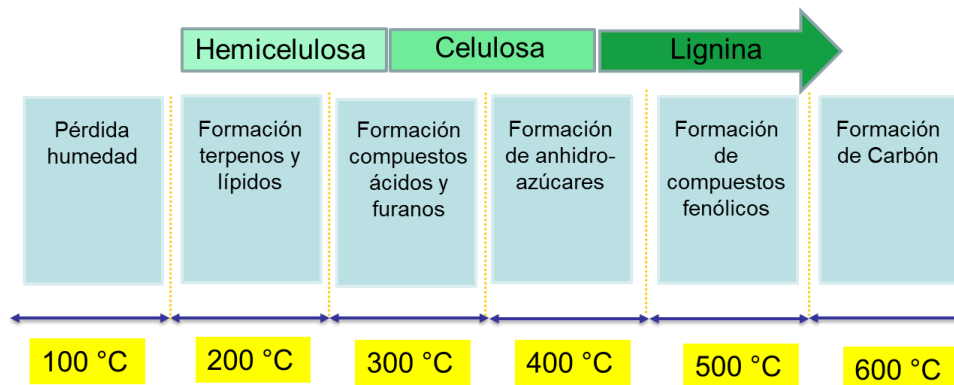
En la pirólisis de la biomasa se logra despolimerizar los componentes lignocelulósicos en una mezcla condensada de compuestos oxigenados en un proceso de corta duración (minutos), en comparación a procesos biológicos de transformación de la biomasa que puede tardar horas o días. Los mecanismos de la despolimerización térmica aún son objeto de estudio y paulatinamente se han venido estableciendo la ruta de reacción más probable (De Wild, 2010a). Una vez la biomasa

alcanza altas temperaturas (superior a 200 °C) se inicia la formación de compuestos oxigenados simples, los cuales están en forma de vapor en el reactor, pero condensan a temperatura ambiente. Esta parte del proceso es considerada por muchos investigadores como susceptible de manipulación de forma que se pueda obtener aceites de pirólisis con menores contenidos de oxígeno, lo cual se traduciría en una mejor estabilidad de este intermedio líquido de la biomasa lignocelulósica.

El escalado industrial de la pirólisis requiere aún de un mayor entendimiento del mecanismo de despolimerización de la biomasa; una de las principales complejidades del proceso consiste en entender a plenitud las diversas fases presentes durante la despolimerización térmica, que hace muy complejo formular modelos cinéticos confiables. Hasta ahora es conocido que la biomasa lignocelulósica, al someterse a un proceso de estrés térmico, inicia la formación de un intermedio líquido, además de la formación de un sólido (biochar). Durante la pirólisis cada componente de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) tiene un comportamiento térmico diferente y algunos de ellos empiezan a desvolatilizarse primero que los otros como se aprecia en la Figura 6.

**Figura 6.**

*Secuencia desvolatilización biomasa lignocelulósica.*



*Nota:* De Wild, P. (2010a, March). Biomass pyrolysis for chemicals. Biofuels

Se puede apreciar de la Figura 6 que el primer paso de la desvolatilización de la biomasa es la eliminación del agua que se presenta cuando la temperatura de la partícula ha alcanzado los 100°C. La descomposición de la hemicelulosa se da en un intervalo de temperatura entre 200-300 °C, en esta etapa se generan terpenos, lípidos, furanos y algunos ácidos orgánicos; posteriormente entre los 300-400 °C se descompone la celulosa cuyos principales productos son los anhidroazúcares, fenoles, levoglucosan y cellobiosan, entre otros. La lignina empieza a descomponerse desde los 300°C hasta 500 °C, su descomposición es lenta debido a su compleja estructura molecular.

Para favorecer esta despolimerización térmica se han contemplado diversos tipos de reactores que permiten la rápida transferencia de calor, todos ellos favorecen las altas transferencias de masa y energía. Los principales tipos de reactores son los de lecho fluidizado, de lecho ebullente y de lecho circundante. Otros tipos de reactores incluyen los de tipo autoclave, reactores de plasma y reactores de tipo rotatorio. Todas estas configuraciones con ventajas y desventajas desde el punto de vista de escalado industrial y economía de proceso.

El tipo de biomasa a procesar y el propósito final del biolíquido inciden sobre el tipo de reactor a utilizar para producir el bioaceite, así como el tipo de proceso térmico: pirólisis rápida, lenta o intermedia. El proceso de pirólisis rápida es el que más favorece los rendimientos en el líquido condensable (bioaceite) según lo que se presenta en la tabla 2.

**Tabla 2.**

*Rendimientos fracción líquida de la pirólisis según el proceso térmico aplicado.*

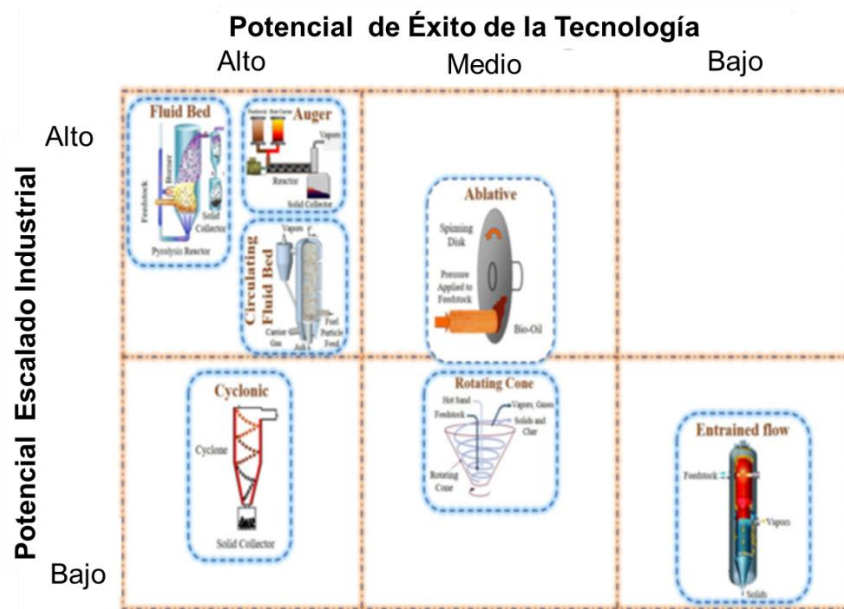
<b>Tipo de proceso térmico</b>	<b>Condiciones</b>	<b>Líquido</b>	<b>Sólido</b>	<b>Gas</b>
Pirólisis rápida	Temperatura del reactor 500°C  Tasas de calentamiento altas > 1000°C/s  Tiempos de residencia cortos ~1 s	75%	12%	13%
Pirólisis intermedia	Temperatura del reactor 400-500°C  Tasas de calentamiento de 1 - 1000°C/s  Tiempos de residencia cortos ~1-10 s	50%	25%	25%
Torrefacción	Temperatura del reactor ~ 290°C  Tasas de calentamiento de 1°C/s  Tiempos de residencia ~30 min	0-5%	77%	23%
Carbonización	Temperatura del reactor 400-500°C  Tasas de calentamiento de 1°C/s  Tiempos de residencia largos, horas – días	30%	35%	35%

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

La literatura clasifica los diferentes tipos de reactores según aspectos tecnológicos de escalado industrial (Campuzano, Brown, & Martínez, 2019), siendo clasificados los reactores de lecho fluidizado, le lecho circundante y el de tipo auger como los reactores de mayor potencial de escalado. Figura 7.

**Figura 7**

*Clasificación de reactores utilizados en la pirólisis de biomasa lignocelulósica.*



*Nota:* Campuzano, F., Brown, R. C., & Martínez, J. D. (2019). Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 102, pp. 372–409). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.014>

### ***1.2.2 Caracterización Molecular de las Materias Primas por Espectrometría de Masas de Alta Resolución con Transformada de Fourier FT-ICR MS.***

El aceite de pirólisis y el VGO son mezclas complejas, lo que los convierte en matrices analíticas difíciles de resolver. El primero de ellos puede llegar a contener un amplio rango de compuestos oxigenados de diferente peso molecular, puntos de ebullición, solubilidades, polaridad y lo más relevante, diferentes reactividades (Stoš, Chudoba, Kubička, Blažek, & Pospíšil, 2017). En el VGO las diferencias de reactividad más marcadas están relacionadas con los compuestos hidrocarbonados asociados a heteroátomos tales como azufre y nitrógeno. Se hace necesario, por lo tanto, contar con una herramienta analítica lo suficientemente robusta para poder obtener

información del sistema de reacción mediante el monitoreo de ciertas especies presentes en el bioaceite y en el gasóleo de vacío.

Como se observará en el desarrollo de este Capítulo, la espectrometría de masas de ultra alta resolución posibilita la caracterización a nivel molecular de las materias primas usadas en el coprocesamiento, permitiendo un estudio a profundidad de la reactividad de este sistema.

La detección de los compuestos en estas mezclas complejas, a través de esta avanzada técnica analítica, se basa en la exactitud de su masa, la cual permite definir la composición elemental para cada especie  $C_cH_hN_nO_oS_s$  (**c** número de átomos de carbono **C**, **h** número de átomos de hidrógeno **H**, **n** número de átomos de nitrógeno **N**, **o** número de átomos de oxígeno **O** y **s** número de átomos de azufre **S**). Identificar las especies de este tipo que presentan algún tipo de afectación durante el proceso de hidrotratamiento, es uno de objetivos del estudio de las reacciones definidas en el presente trabajo de investigación.

Un espectrómetro de masas de ion ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR MS) asocia una única masa, exacta, para la especie  $C_cH_hN_nO_oS_s$  de interés, permitiendo así categorizar las diferentes especies según su composición; por ejemplo, por tipo y número de heteroátomos presentes en la molécula. Estos compuestos también se pueden describir según su número de dobles enlaces equivalentes (DBE, por sus siglas en inglés), relevante para el seguimiento de especies aromáticas y el cual es calculado según lo expresado en la ecuación 1. Junto con el número de átomos de carbono presentes en la molécula, constituyen una verdadera huella digital que permite el entendimiento de la estructura química de las especies identificadas (Staš, Chudoba, Kubička, Blažek, & Pospíšil, 2017). Esta caracterización avanzada, aplicada en el petróleo y sus derivados ha tenido diversas aplicaciones tales como identificar el origen geológico de diversas muestras de crudo, analizar exhaustivamente los cortes obtenidos en los procesos de

refinación, la identificación de especies ácidas y básicas y la caracterización de compuestos con presencia de heteroátomos en su composición (SsNnOo) como una forma de analizar la eficiencia de procesos catalíticos hidrogenantes (Lobodin, Rodgers, & Marshall, 2012).

$$\text{DBE}(C_cH_hN_nO_oS_s) = c - (h/2) + (n/2) + 1 \quad \text{Ecuación 1. Cálculo del DBE}$$

$c$  = Número de átomos de carbono en la especie.

$h$  = Número de átomos de hidrógeno en la especie.

$n$  = Número de átomos de nitrógeno en la especie.

La espectrometría de masas de ultra alta resolución es útil en caracterizar a nivel molecular mezclas complejas con componentes no volátiles de alto peso molecular, no detectables en métodos cromatográficos (Martins, Pudenzi, da Cruz, Nascimento, & Eberlin, 2017).

**1.2.2.1. Principio Básico de la Técnica FT-ICR MS.** Diversas publicaciones sobre la espectroscopía de masas de ion ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR MS) fueron resumidas en la tesis de Nguyen (Minh Tuan Nguyen, 2016) para tener una comprensión general de su principio básico. La técnica se basa en la medida de la frecuencia de resonancia generada por la rotación ciclotrónica de iones confinados en una celda, sometidos a un alto campo magnético. La rotación ciclotrónica de cada ion es causada por efecto del campo magnético externo.

La frecuencia del ciclotrón es la frecuencia de una partícula cargada que se mueve perpendicularmente a la dirección de un campo magnético uniforme (magnitud y dirección constantes). Dado que ese movimiento siempre es circular, la frecuencia del ciclotrón está dado por la igualdad de la fuerza centrípeta y la fuerza magnética de Lorentz, Ecuación 2. Definiendo la velocidad angular de rotación, según la Ecuación 3, podemos relacionar la masa/carga del ion con esta velocidad angular o su frecuencia del ciclotrón según la Ecuación 4.

$$\frac{m \cdot v^2}{r} = q \cdot B \cdot v \quad \text{Ecuación 2}$$

$$w = \frac{v}{r} = 2. \pi. f \quad \text{Ecuación 3}$$

$m =$  masa del ión

$v =$  velocidad del ión

$r =$  radio de giro

$q =$  carga

$B =$  campo magnético

$W =$  velocidad angular

$f =$  frecuencia angular o de ciclotrón

$$\frac{m}{q} = \frac{B}{w} = \frac{B}{2. \pi. f} \quad \text{Ecuación 4}$$

Esta relación le permite a un analizador FT-ICR MS proveer una medida de la masa exacta a la cual se le es posible asignar una fórmula molecular de la especie y posteriormente una medición del grado de insaturación (ecuación 1). El equipo, en su forma básica, contiene una fuente de ionización (generador de los iones), un primer analizador de masas, una línea de transferencia de iones desde este primer analizador hasta la celda de resonancia ciclotrónica (ICR), la cual está dentro de un magneto superconductor.

El número de posibles composiciones elementales para una especie con una determinada relación  $m/q$ , crece exponencialmente con el incremento de masa y el número de elementos químicos asociados. En compuestos con heteroátomos presentes, la asignación de una composición elemental puede ser aún más compleja. Una forma de simplificar el problema de asignación y mantener la precisión necesaria, es adoptando una escala de masas, como lo propuso Kendrick (Kendrick, 1963), en donde se asume una masa para el radical  $-CH_2$  de 14.000 u.m.a (unidades de masa atómica). La ventaja de esta escala es que los iones que difieren en uno o más grupos de  $CH_2$  tienen el mismo defecto masivo, por ejemplo, las masas precisas de una serie de alquíl naftalenos

serían 127,9195, 141,9195, 155,9195, etc., en donde cada una de estas masas difiere en las 14.000 u.m.a asumida para el CH<sub>2</sub>. Una serie de Kendrick para la asignación de la composición elemental sigue la ecuación 5.

$$\text{masa de Kendrick} = \text{masa determinada} \times (14.00000/14.01565) \quad \text{Ecuación 5}$$

La normalización de la masa de Kendrick al entero más próximo permite calcular el KMD (masa de Kendrick con defecto), ecuación 6.

$$\text{KMD} = \text{ENT (masa de Kendrick)} - \text{masa de Kendrick} \quad \text{Ecuación 6}$$

Este concepto es muy importante, ya que compuestos con igual KMD pueden presentar el mismo grado de insaturación o el mismo número de heteroátomos o de anillos aromáticos, pero diferirán en el número de carbonos. Esto permite clasificar los iones en función de sus grados de alquilación y de insaturaciones, lo que a su vez permite tener distribuciones de frecuencia según estos atributos.

### **1.2.2.2 Presentación Básica de la Información Generada por la Técnica FT-ICR MS.**

La gran ventaja de la técnica FT-ICR MS es asignar una composición elemental muy precisa a los centenares de especies que pueden ser identificadas; por la gran cantidad de señales obtenidas, una apropiada forma gráfica de presentar los resultados es de gran relevancia. Un resumen de las diversas formas apropiadas de presentación de los datos se resume en (Stoš, Chudoba, Kubička, Blažek, & Pospíšil, 2017).

Las formas tradicionales de presentación son los diagramas de masa de Kendrick, diagramas de número de carbonos vs DBE, diagramas de Van Krevelen y diagramas de distribución por clases de heteroátomos, DBE y número de carbonos. Estos dos últimos tipos de diagramas se resumen a continuación.

*1.2.2.2.1 Diagramas de Van Krevelen.* Se introdujeron en 1950 para analizar la composición elemental de muestras de carbón mineral, se construyen diagramando los radios molares H/C vs X/C (donde X es un heteroátomo). Según la distribución obtenida a través de estas relaciones, era posible identificar el origen de diversos tipos de muestras. Para un determinado heteroátomo, es posible clasificar su serie de compuestos de forma horizontal en el diagrama, donde solo diferirán en la cantidad de heteroátomos presentes en las moléculas.

La serie de compuestos con diferente relación H/C son separados verticalmente en el diagrama, según su grado de instauración, permitiendo de esta manera distinguir entre clases de compuestos de diferente DBE (la relación H/C es inversamente proporcional al DBE). Adicionalmente, las diagonales de los diagramas de Van Krevelen posibilitan determinar series alquílicas de compuestos con igual DBE y número de heteroátomos, pero con diferente número de radicales -CH<sub>2</sub>.

Con estos criterios se han identificado regiones genéricas, características de los principales componentes de un aceite de pirólisis (Podgorski, y otros, 2012). Compuestos con similares propiedades químicas tienden a formar clústeres en este tipo de diagramas, útiles para determinar las principales familias de compuestos en mezclas complejas. La Tabla 3 condensa este tipo de zonas genéricas para diferentes tipos de bioaceite.

**Tabla 3.**

*Regiones típicas para compuestos del bioaceite en un diagrama Van Krevelen.*

Tipo de Compuesto en el Bioaceite	Relación	Relación
	O/C	H/C
Aromáticos Condensados	~ 0.2 – 0.5	~ 0.2 – 0.8
Compuestos de Lignina	~ 0.3 – 0.8	~ 0.8 – 1.5
Compuestos Proteínicos	~ 0.2 – 0.6	~ 1.5 – 1.8

Tipo de Compuesto en el Bioaceite	Relación	Relación
	O/C	H/C
Amino Azucares	~ 0.6 – 0.8	~ 1.5 – 1.8
Compuestos de Celulósicos	~ 0.8 – 1.2	~ 1.2 – 2.0
Compuestos Lipídicos	~ 0.0 – 0.2	~ 1.8 – 2.3

*Nota:* Podgorski, D. C., Hamdan, R., McKenna, A. M., Nyadong, L., Rodgers, R. P., Marshall, A. G., & Cooper, W. T. (2012). Characterization of pyrogenic black carbon by desorption atmospheric pressure photoionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 84(3), 1281–1287. <https://doi.org/10.1021/ac202166x>

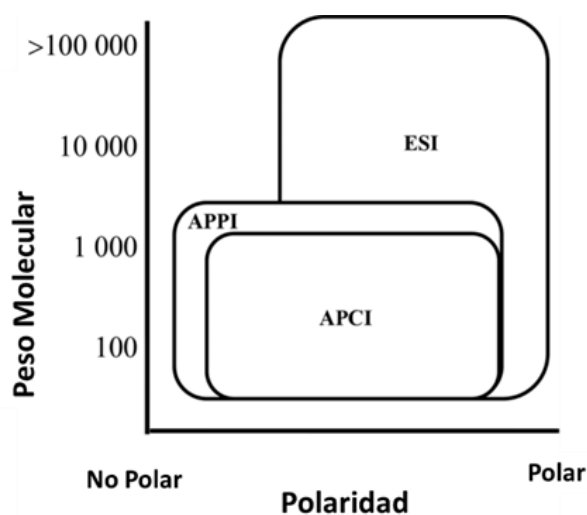
**1.2.2.2 Distribución por Clases de Heteroátomos, DBE y Número de Carbonos.** A partir de una composición elemental generada por la técnica FT ICR-MS, se obtienen características específicas de cada especie asignada tales como: la clase de heteroátomos presente (NnOoSs), el valor de DBE y el número de carbonos presentes. Combinaciones de estas características en forma gráfica generan información sobre la composición molecular de mezclas complejas como el bioaceite y el VGO. Se puede visualizar un panorama del grado de insaturación de todos los compuestos asignados combinando compuestos con igual DBE, pero diferente distribución de heteroátomos. Así mismo, una visual del conjunto de todos los grupos de heteroátomos presentes y sus abundancias relativas se obtienen de la combinación de todos los DBE posibles para una misma distribución heteroatómica (Podgorski, y otros, 2012).

**1.2.2.3 Técnicas de Ionización en FT ICR-MS.** En la caracterización de mezclas complejas por espectrometría de masas de alta resolución típicamente se utilizan técnicas suaves de ionización a fin de impartir a las moléculas solamente una pequeña cantidad de energía para lograr la obtención de un ion radical sin llegar a fragmentarlas.

El tipo de ion formado dependerá de la técnica de ionización y del modo de ionización empleado. Cada técnica de ionización puede operar en modo positivo o negativo; el modo de ionización positivo aplica para compuestos básicos, que pueden ser fácilmente protonables, mientras que el modo negativo aplica para compuestos de carácter ácido, que pueden ser desprotonados. La Figura 8 presenta un esquema general que relaciona las diferentes técnicas de ionización y el tipo de compuesto para el cual es aplicable (Staš, Chudoba, Kubička, & Pospíšil, 2015).

**Figura 8.**

*Técnicas de ionización aplicables en FT-ICR MS.*



*Nota:* Staš, M., Chudoba, J., Kubička, D., & Pospíšil, M. (2015). Chemical characterization of pyrolysis bio-oil: Application of orbitrap mass spectrometry. *Energy and Fuels*, 29(5), 3233–3240. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00407>

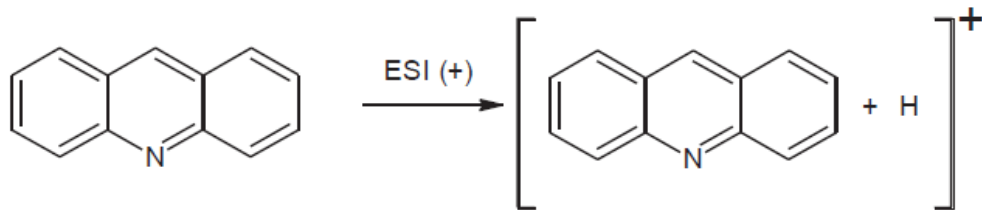
*1.2.2.3.1 Técnica de Ionización por Electrospray (ESI).* Consiste en una técnica de ionización suave aplicable a compuestos de polaridad media a polares, en un amplio rango de pesos moleculares. Esta técnica es recomendable para el estudio de compuestos nitrogenados dentro de mezclas de hidrocarburos. Puede aplicarse en los modos positivo y negativo. En esta técnica, la muestra líquida se diluye en un determinado solvente y se combina con nitrógeno para nebulizarla y luego inyectarla a la fuente de ionización a un flujo entre 1 – 10  $\mu\text{l}/\text{min}$ . Se aplica un campo eléctrico entre 3 y 5 KV, el aerosol (Spray) formado contiene entonces gas nebulizador, iones de la muestra y solvente.

La desolvatación del gas permite remover el solvente y el tamaño de gota de la muestra se incrementa; cuando la fuerza generada por la repulsión de Coulomb es mayor que la tensión superficial de la gota, esta explota generando una corriente de iones en nanogotas. Esta corriente pasa a la celda ciclotrónica (ICR), la cual se encuentra bajo la intensidad del campo magnético aplicado y los iones se acelerarán, por la acción de la fuerza de Lorentz, en un movimiento circular (ciclotrónico). La frecuencia de este movimiento es medida y utilizada para determinar la relación  $m/q$ , según se explicó en la Ecuación 2.

La técnica de ionización por Electrospray en el modo positivo **ESI (+)** es útil para identificar compuestos nitrogenados de carácter básico. Posibles estructuras nitrogenadas de este tipo presentes en los hidrocarburos, con un átomo de nitrógeno y con diferentes valores de DBE se presentan en el Apéndice A. En este modo se usa como solvente una mezcla tolueno /metanol 1:1. Las moléculas básicas se ionizan en este modo por la facilidad que tienen para aceptar un protón, según se muestra en la Figura 9. Los parámetros de ajuste del equipo deben optimizarse para permitir la obtención de una distribución de este tipo de compuestos.

**Figura 9.**

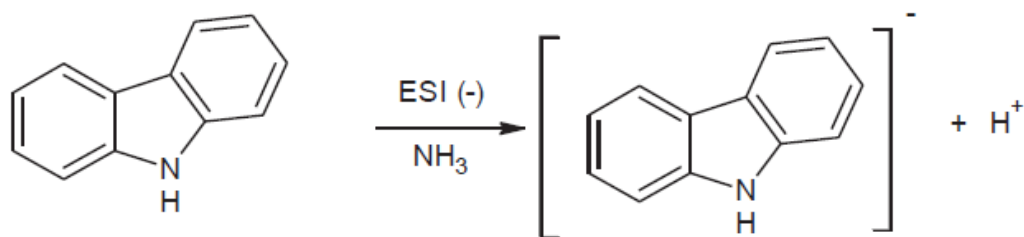
*Ionización de los compuestos nitrogenados básicos.*



El modo negativo ESI (-) es una técnica muy común en la caracterización de aceite de pirólisis. Además de compuestos oxigenados permite la identificación de compuestos azufrados y nitrogenados de carácter neutro. Posibles estructuras nitrogenadas de carácter neutro, presentes en los hidrocarburos, con un átomo de nitrógeno y con un valor de DBE asociado se presentan en el Apéndice B. En ese modo, el solvente utilizado (mezcla tolueno metanol 1:1) es dopado con amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) con el objetivo de estimular la ionización de las moléculas. La ionización se da por la capacidad de las moléculas de donar un protón, como se presenta en la Figura 10.

**Figura 10.**

*Ionización de los compuestos nitrogenados neutros.*



*1.2.2.3.2 Técnica de Ionización por APPI.* La técnica de fotoionización a presión atmosférica, donde el solvente y la muestra se nebulizan para ser completamente vaporizados por calentamiento y posterior bombardeo con fotones desde una lámpara UV, es aplicable a compuestos de polaridad baja e intermedia.

Es una técnica útil en la caracterización de compuestos azufrados en hidrocarburos, no obstante, bajo ciertas condiciones esta técnica debe complementarse con técnicas preparativas de tipo cromatográfico (Dijkmans, Djokic, Van Geem, & Marin, 2015) pues la eficiencia de la ionización para identificar este tipo de compuestos puede reducirse a concentraciones muy bajas debido a que la ionización de hidrocarburos también es promovida. El Apéndice C presenta estructuras de compuestos azufrados identificados mediante APPI.

### **1.3 Descripción del Desarrollo Experimental**

#### ***1.3.1 Obtención del Aceite de Pirólisis.***

El aceite de pirólisis procede de maderas blandas (madera de pino) como materia prima. Fue obtenido en un centro de investigación externo, la Figura 11 representa el esquema de la unidad piloto la cual empleó un reactor de lecho fluidizado, en cuya parte inferior presentó 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 mantuvo en recirculación durante el proceso; posterior a esta columna el sistema se completó con un separador electrostático y un segundo condensador a 0 °C para condensar los gases más livianos. Las condiciones de proceso que se aplicaron en la producción del aceite de pirólisis se presentan en la Tabla 4.

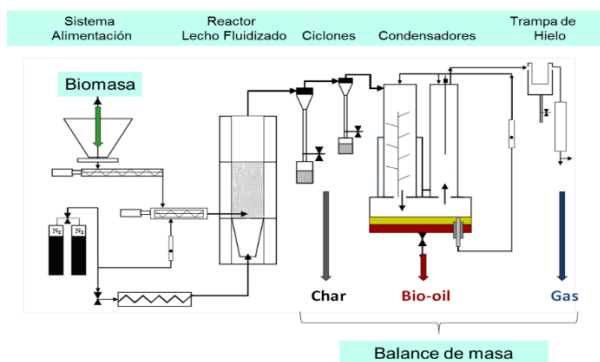
**Tabla 4.**

*Condiciones de reacción en la producción de aceite de pirólisis a partir de madera de pino a escala piloto.*

Granulometría	Arena	Cantidad Arena	Temperaturas del Reactor			Flujo de Biomasa	Flujo Nitrogeno. (kg/h)	Nm <sup>3</sup> /h Tamaño Partícula	Humedad	Tiempo	Residencia (s)
			Reactor (°C)	T2 (°C)	T4 (°C)						
600 - 710		1.5	500 ± 5	480 ± 10	440 ± 10	1,0 - 1,5	2,2 ± 0,1	0.5 - 2	< 10	1,2 ± 0,1	

**Figura 11.**

*Esquema de la unidad piloto para la producción de aceite de pirólisis.*



*Nota:* Ecopetrol ICP.

### 1.3.2 Caracterización Química del Gasóleo de Vacío y del Bioaceite.

La caracterización química de los componentes del coprocesamiento, gasóleo de vacío (VGO) y aceite de pirólisis, contempló una caracterización fisicoquímica, una caracterización instrumental utilizando técnicas espectroscópicas y cromatografía, así como una caracterización a nivel molecular. La Tabla 5 resumen la caracterización aplicada, indicando las técnicas empleadas y el objetivo de esta. El Apéndice D detalla las condiciones de análisis aplicadas en la espectrometría de masas de alta resolución.

**Tabla 5.**

*Resumen de la caracterización química aplicada a las materias primas utilizadas durante el coprocesamiento.*

Tipo de caracterización	Técnica analítica	Objetivo de la caracterización
Caracterización	Métodos estándar.	Características generales
Fisicoquímica.	Determinación del poder calorífico ASTM D240, contenido de carbón Conradson ASTM D4530, densidad ASTM D4052, viscosidad cinemática ASTM D445, determinación del contenido de agua ASTM E203, determinación del número de ácido total ASTM D664, caracterización elemental CHN ASTM D5291, determinación del contenido de Azufre ASTM D5453, determinación del contenido de nitrógeno ASTM D4629 y determinación del contenido de nitrógeno básico UOP 269.	de los dos líquidos a coprocesar.
Caracterización Instrumental.	Espectroscopía Infrarroja. Los espectros FT-IR fueron obtenidos con un equipo Nicolet 50 FT-IR (Thermo Scientific, Madison, USA) operando a una longitud de onda entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de $4 \text{ cm}^{-1}$ . Durante la toma del espectro, un total de 32 scans fueron utilizados. El equipo operó en modo reflexión total atenuada (ATR).  Resonancia magnética nuclear. Los espectros RMN de protones y de carbono-13 fueron obtenidos a través de un equipo Bruker Avance III a 400 MHz y 100 MHz, respectivamente.	Determinación de los principales grupos funcionales de las familias de compuestos presentes en cada líquido a coprocesar. Proporciona cierto detalle de los componentes polares del VGO.

Tipo de caracterización	Técnica analítica	Objetivo de la caracterización
	Cromatografía gases con detector de masas y ionización de llama. Cromatogramas obtenidos mediante un equipo Agilent 7890 MSD 5975. Metodología desarrollada en el Instituto Colombiano del Petróleo para especiar el contenido normalizado de parafinas y aromáticos. La clasificación de estos hidrocarburos utilizó el método ASTM D2425.	Caracterización complementaria a los métodos espectroscópicos. Se aplicó al gasóleo de vacío para analizar en mayor detalle las familias de hidrocarburos presentes.
Caracterización Molecular FT-ICR MS.	Caracterización del VGO. La composición molecular del gasóleo de vacío se estudió en el Instituto Colombiano del Petróleo de Ecopetrol. Se utilizó un espectrómetro de masas de resonancia de ion ciclotrón por transformada de Fourier de 15T SolariX (Bruker Daltonics Billerica, MA). Se utilizaron como fuentes de ionización las técnicas de Electrospray (ESI) en los modos positivo y negativo y Foto Ionización a Presión Atmosférica (APPI) en modo positivo.	Detallar la especiación de compuestos polares que contienen los heteroátomos a remover durante el hidrotreamiento. Se busca con la técnica evaluar el avance de la reacción de la eliminación de los compuestos azufrados y nitrogenados.
	Caracterización del aceite de pirólisis. Se realizó a través de una cooperación académica con la universidad de Warwick -UK. Se utilizó un espectrómetro de masas (Bruker Daltonik, Alemania) de 12 T, acoplado a una fuente de ionización ESI (Apollo II) en modo positivo y negativo.	Realizar el seguimiento a la remoción de los compuestos oxigenados aportados por el bioaceite en el coprocesamiento de las mezclas con VGO.

## 1.4. Resultados y Discusión de la Caracterización Analítica del Gasóleo de Vacío y del Bioaceite.

### 1.4.1 Caracterización Físicoquímica

Los resultados de la caracterización físicoquímica, basada en los métodos estándar ya mencionados, se presenta en la Tabla 6.

**Tabla 6.**

*Caracterización físicoquímica VGO y aceite de pirólisis.*

Propiedad	Unidades	Bioaceite Crudo	Gasóleo de Vacío - VGO
Poder calorífico	MJ/kg	15,8	38,5
Contenido de carbon Conradson	% p	17,3	4,8
Densidad	g/mL	1,206	0,940
Viscosidad cinemática 40GC	mm <sup>2</sup> /s	23,4	9,074
Contenido de agua	% p	22,6	0,014
Número de Ácido Total	mg KOH/g	214,9	4,01
Composición Elemental	% C	% masa	86,6
	% H		12,4
	% O*		N. A
Contenido	mg/Kg	N. A	1.704
Nitrógeno			
Contenido		N.A	10.650
Azufre			
Contenido		N. A	540
Nitrógeno Básico			

*Nota: \* Calculado por diferencia*

El bioaceite puede ser definido como una microemulsión entre el agua que se obtiene de las reacciones de despolimerización de los componentes de la biomasa durante el proceso térmico y los compuestos orgánicos oxigenados generados tales como ácidos carboxílicos, alcoholes, éteres, carbohidratos, hidrocarburos y compuestos fenólicos (Zhang, Chang, Wang, & Xu, 2007). Esta microemulsión se evidenció en el resultado obtenido para la determinación del contenido de agua presente en el bioaceite, este contenido de agua le transfiere un bajo poder calorífico comparado con el reportado para el VGO. Los compuestos oxigenados más ligeros, resultantes de las reacciones secundarias en la despolimerización térmica de la celulosa, le confieren la alta acidez reportada 214,9 mgKOH/g.

El agua presente y la alta concentración de compuestos oxigenados (45.0 % de la composición elemental) causaran una limitada solubilidad del aceite de pirólisis en el VGO. Tomando como referencia el valor obtenido del carbón Conradson en el aceite de pirólisis, se advierte sobre su marcada inestabilidad térmica, manifestada en la alta cantidad de residuos carbonosos (17,3 %) que se puede generar cuando se someta a un proceso térmico, a diferencia del VGO que tiene una tendencia a la formación de coque aproximadamente cuatro veces menor.

La caracterización fisicoquímica sugiere que la composición oxigenada y la tendencia a la formación de coque son los principales puntos de no compatibilidad entre el aceite de pirólisis y el VGO. Esta inestabilidad térmica, alta acidez y baja solubilidad en derivados de hidrocarburos justifica la necesidad de su transformación química.

Por parte de la caracterización fisicoquímica del VGO los aspectos más relevantes a considerar son los altos contenidos de azufre y nitrógeno presentes, asociados a compuestos orgánicos de diferentes tipos de familias. Para el total de los compuestos nitrogenados se observó que el 32% tienen una naturaleza básica.

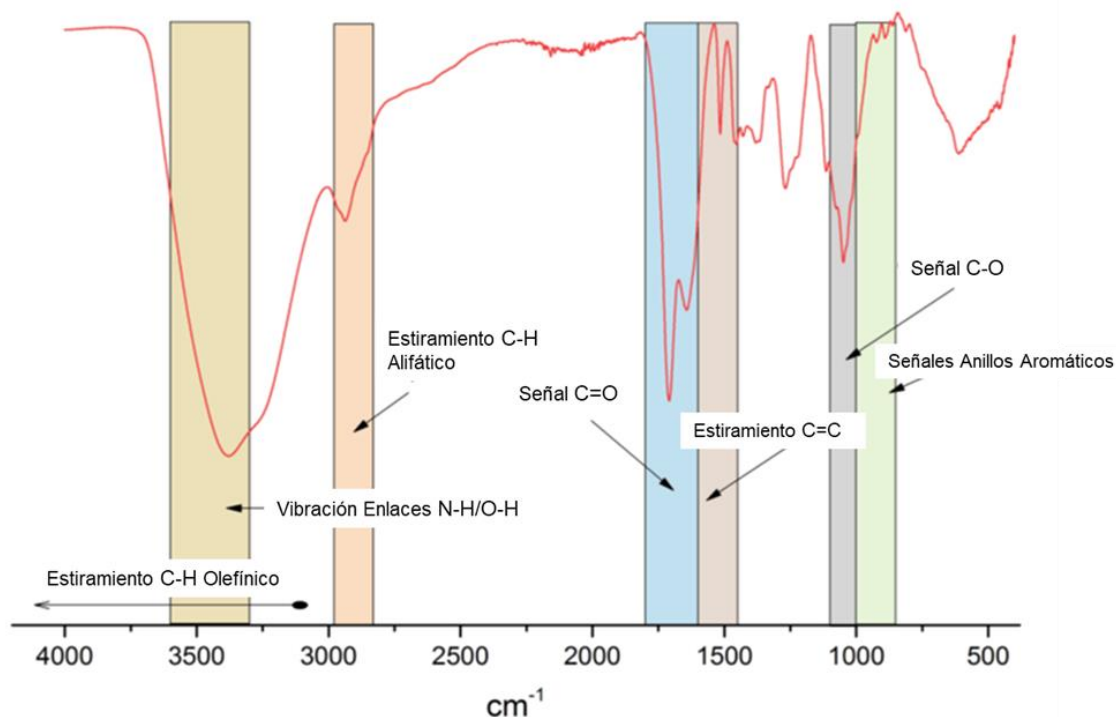
### 1.4.2 Caracterización Instrumental

La caracterización instrumental aplicada corresponde a los resultados obtenidos del análisis espectroscópico en el Infrarrojo y por resonancia magnética nuclear. Para el VGO se incluyó un análisis cromatográfico.

**1.4.2.1 Caracterización del gasóleo de vacío y del bioaceite por Espectroscopía infrarroja y Cromatografía de gases.** El entendimiento de la reactividad de un sistema requiere de un extenso conocimiento de la composición molecular de los componentes involucrados en el sistema en reacción. Como primera aproximación la espectrometría de absorción en el infrarrojo permite conocer los grupos funcionales presentes en cada componente del coprocesamiento. El Apéndice E contiene la tabla de referencia para la interpretación de los espectros obtenidos. Las Figuras 12 y 13 presentan los espectros para el aceite de pirólisis y el VGO.

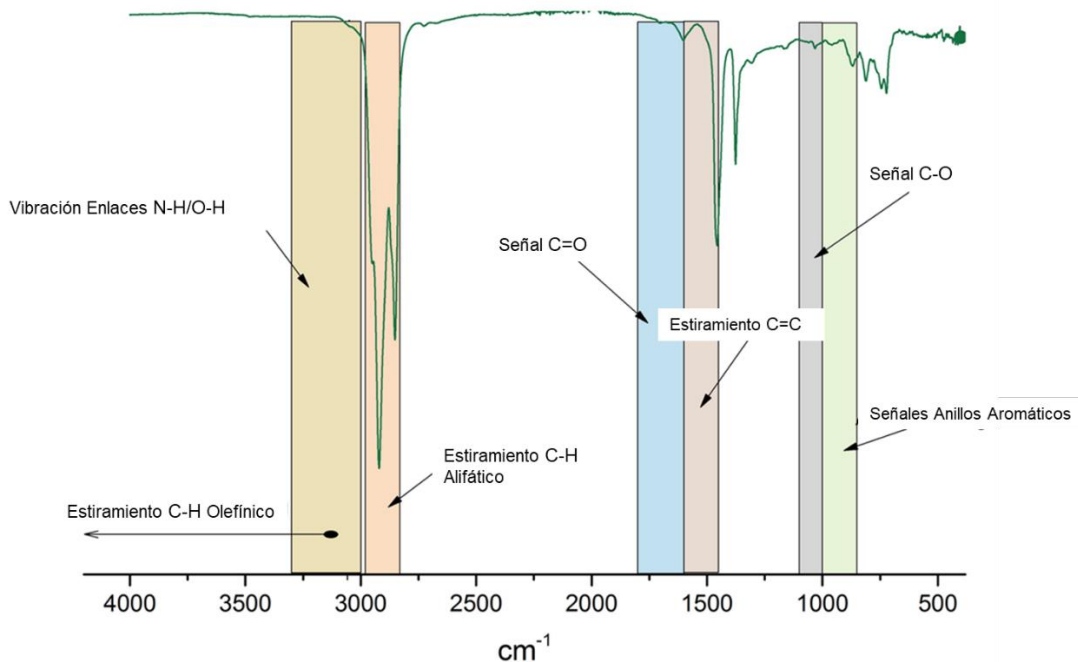
#### Figura 12

*Espectro FT-IR del aceite de pirólisis.*



Se observa una primera banda ancha en 3000- 3700  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento O-H, característica de fenoles, alcoholes, ácidos carboxílicos y agua, consecuente con la caracterización fisicoquímica donde se evidenciaron altos contenidos de agua y alta acidez. Los modos de vibración asociados a las longitudes de onda 2958  $\text{cm}^{-1}$  y 2873  $\text{cm}^{-1}$  están asociados a vibraciones alifáticas C-H. Aparecen también bandas en 1720  $\text{cm}^{-1}$  y 1613  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas con la presencia de ésteres de tipo aromático y dímeros de ácidos carboxílicos, respectivamente. Las bandas entre 1243  $\text{cm}^{-1}$  y 1112  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia de éteres. Las bandas entre 1029  $\text{cm}^{-1}$  y 1069  $\text{cm}^{-1}$  relacionan alcoholes primarios saturados. Las bandas entre 400 y 750  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas a bencenos sustituidos, derivados de los compuestos fenólicos resultantes de la descomposición térmica de la lignina, así como la banda en 1613  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a Insaturaciones  $\text{-C=C-}$  de tipo aromático.

De acuerdo con el espectro FT-IR de la base hidrocarbonada -VGO-, Figura 13, hay escasez en señales tipo  $\text{-C=O}$  y  $\text{-C-O}$ , principales señales identificadas en el aceite de pirólisis. La acidez registrada en la caracterización fisicoquímica para el gasóleo sugiere la presencia de especies ácidas oxigenadas, que no se hacen manifiestas con esta técnica analítica. Las fuertes bandas entre 2800 – 3000  $\text{cm}^{-1}$ , propias de los estiramientos del enlace  $\text{-C-H}$ , así como las flexiones de este mismo enlace entre 1375  $\text{cm}^{-1}$  y 1450  $\text{cm}^{-1}$  indican el fuerte carácter alifático del VGO. Las señales entre 690  $\text{cm}^{-1}$  y 900  $\text{cm}^{-1}$  revelan su carácter aromático.

**Figura 13.***Espectros FT-IR Gasóleo de Vacío- VGO.*

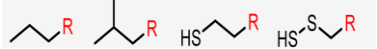
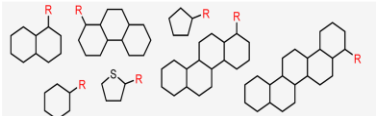
La información suministrada por la interpretación del espectro IR del VGO no revela mayor detalle sobre su composición. Se caracterizó el VGO por cromatografía de gases con detector de masas y ionización en llama, en la cual se utilizó el método ASTM D2425 para clasificar los diferentes tipos de hidrocarburos.

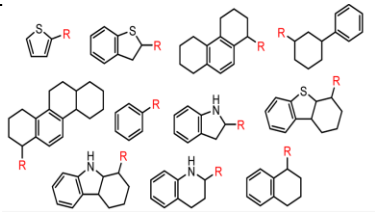
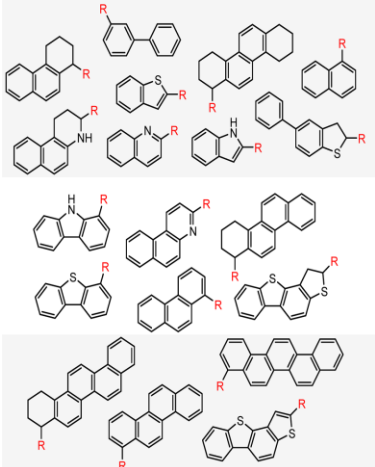
La Tabla 7 muestra la distribución entre compuestos saturados y aromáticos en el VGO, siendo mayoritarios los primeros. Dentro de la distribución de saturados se observan altos contenidos de parafinas cíclicas. Respecto a la distribución de aromáticos, cerca del 45 % corresponde a compuestos monoaromáticos. Esta caracterización resume las probables estructuras presentes en el VGO para hacer un seguimiento detallado de su composición durante un proceso de hidrotratamiento: Parafinas, naftenos y aromáticos, las tres principales familias de compuestos constituyentes del VGO. Respecto a la presencia de heteroátomos (azufre y nitrógeno) asociados

a este tipo de compuestos, cada uno de ellos puede contener este tipo de elementos, los cuales deben ser removidos durante el coprocesamiento. De la caracterización elemental del VGO se observó que el contenido de azufre es seis veces superior al de nitrógeno; se estima entonces que este heteroátomo este distribuido en todas las familias presentes, desde las parafinas, en forma de tioles, hasta los aromáticos (tiofenos y sus derivados); mientras el nitrógeno estaría asociado principalmente a es este último tipo de familias , quinonas, benzoquinonas , en compuestos básicos y carbazoles e indoles para los compuestos nitrogenados neutros.

**Tabla 7.**

*Distribución Compuestos Saturados y Aromáticos en el VGO.*

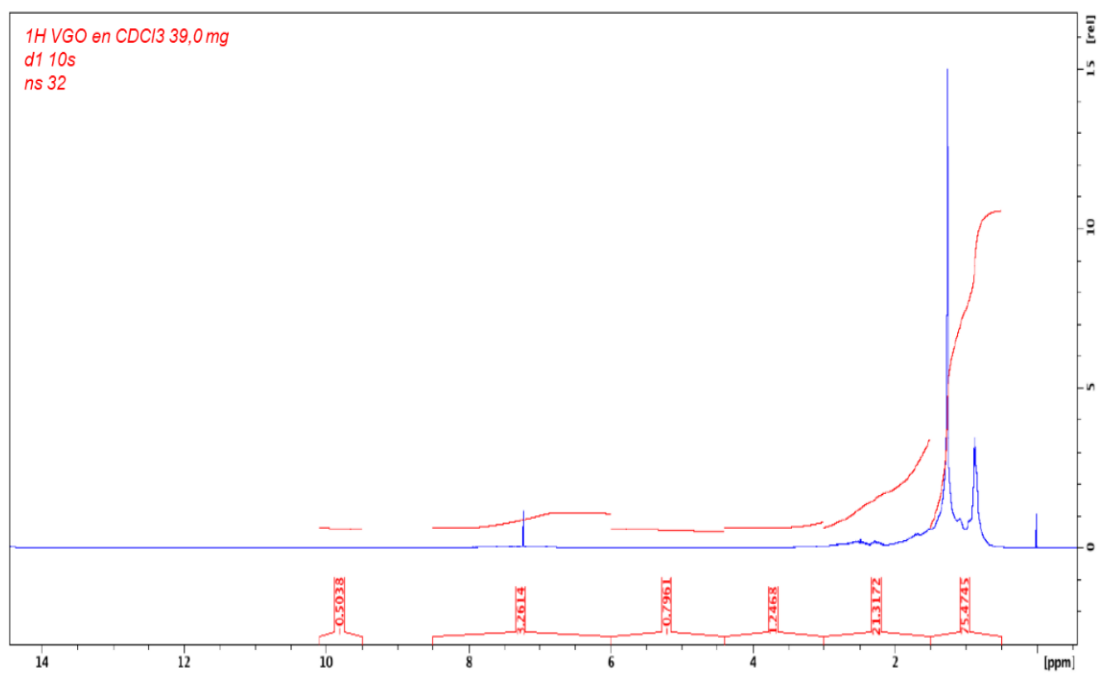
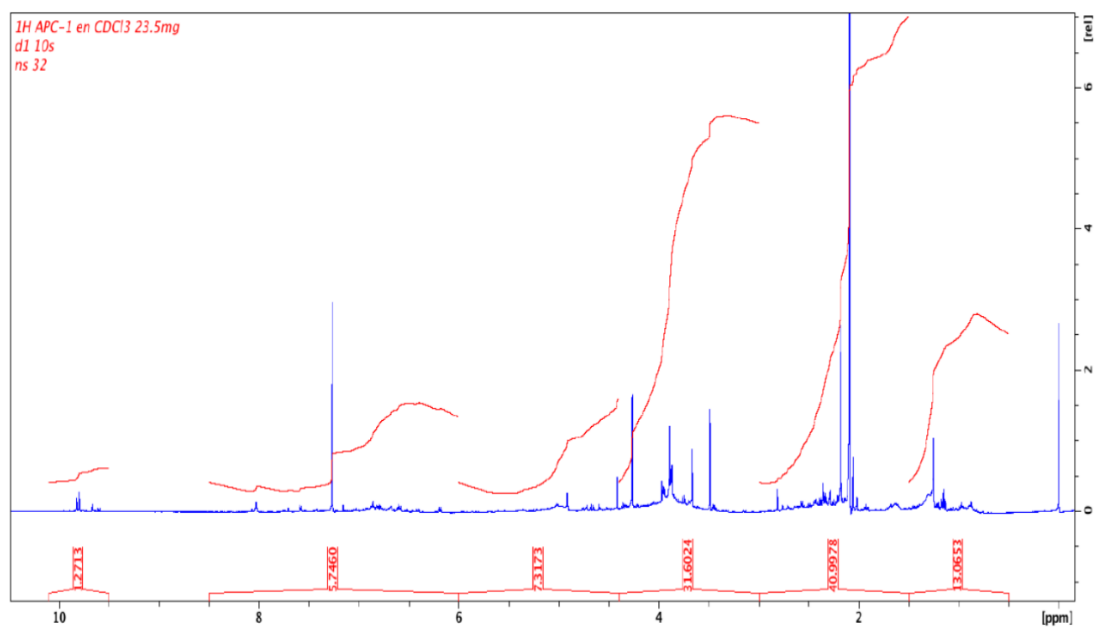
Tipo de Hidrocarburo		% v/v	Estructuras Posibles Adaptado de referencia (Agarwal, Sahasrabudhe, Khandalkar, Saravanan, & Klein, 2019)
Saturados	<b>Total</b>	<b>75,40</b>	
	Parafinas	19,10	
	Monocicloparafinas	10,70	
	Dicicloparafinas	19,90	
	Tricicloparafinas	25,70	
Aromáticos	<b>Total</b>	<b>24,60</b>	
	Monoaromáticos	11,21	
	Diaromáticos	4,96	
	Triaromáticos	3,10	

Tipo de Hidrocarburo	% v/v	Estructuras Posibles Adaptado de referencia (Agarwal, Sahasrabudhe, Khandalkar, Saravanan, & Klein, 2019)
Tetraaromáticos	2,33	
Pentaaromáticos	0,37	

**1.4.2.2 Caracterización del gasóleo de vacío y del bioaceite por resonancia magnética nuclear.** La caracterización fisicoquímica básica y la espectroscopía en el IR corrobora la composición altamente oxigenada del aceite de pirólisis. Para el VGO, esta caracterización realizada puede no ser suficiente para analizar los compuestos polares presentes en bajas concentraciones, cuya remoción es el objetivo del hidrotratamiento.

Para profundizar en la caracterización del aceite de pirólisis y el VGO se empleó resonancia magnética nuclear de protones  $H^+$  y de  $C^{13}$ .

*1.4.2.2.1 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Protones.* Los espectros para el aceite de pirólisis y el VGO se observan en las Figuras 14 y 15. En los Apéndice E y F se encuentran los corrimientos químicos asociados a esta técnica espectroscópica para interpretar adecuadamente los espectros obtenidos.

**Figura 14.***Espectro RMN  $H^+$  Gasóleo de Vacío -VGO.***Figura 15.***Espectros de RMN  $H^+$  Aceite de Pirólisis.*

Los valores reportados en cada espectro indican el porcentaje de hidrógeno según el desplazamiento químico reportado en la Tabla 1-8. Para el VGO, los cambios entre 1,5 a 3,0 ppm corresponden a hidrógeno asociado a sistemas aromáticos. Los hidrógenos alifáticos se pueden encontrar en la región entre 0,5 y 1,5 ppm, evidentemente mayoritarios, similar a los reportado en los análisis por espectroscopía IR y por cromatografía, sin embargo, en el análisis RMN se puede observar una señal entre 9.5 a 10 ppm que correspondería a los compuestos que le otorgan cierta acidez al VGO, según el valor obtenido del número de ácido (ASTM D664). Se destaca además la señal entre 6 – 8 ppm correspondientes a hidrógenos asociados a sistemas aromáticos con heteroátomos.

En el aceite de pirólisis el entorno químico es mucho más complejo, ya que revela diferentes tipos de hidrógeno presentes. En la región entre 0,5 – 1,0 ppm se observa un porcentaje de hidrógeno de tipo alifático del 13%, mucho menor al VGO que es un producto hidrocarbonado. En la región entre 1,5 a 3,0 ppm, además de los protones alifáticos cercanos a carbonos insaturados o heteroátomos, el agua presente pueda entrar en resonancia en esta región y genera un porcentaje muy elevado 40,9%; en esta región el VGO también registra un porcentaje muy importante (21,3%) debido a la cercanía de los protones alifáticos con compuestos aromáticos. En la región entre 3,0 a 4,4 ppm se relacionan los compuestos derivados de la lignina. En la región entre 4,4 a 6,0 ppm se presenta el porcentaje asociado a protones presentes en moléculas tipo carbohidratos. La región de 6,0 a 8,5 ppm indica la presencia de compuestos aromáticos con heteroátomos, muy probablemente oxigenados en los compuestos de bioaceite y azufrados y nitrogenados, principalmente, en el VGO. El carácter ácido del bioaceite se revela en el porcentaje de protones de la región entre 9,5 a 10,1 ppm.

1.4.2.2.2 *Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13*. Respecto a la información obtenida de la caracterización RMN de  $^{13}\text{C}$  para el aceite de pirólisis, según la Tabla 1-8, en la región de 0 – 55 ppm se presentan las cadenas alifáticas y el porcentaje de carbón asociado es del 22,1 %. Los átomos de carbono correlacionados con estructuras tipo carbohidrato, alcoholes, fenoles, metoxi y azúcares tiene un porcentaje del 24,6 %, la región correspondiente al carbono insaturado tiene el mayor porcentaje de carbono asociado y en menor proporción se encuentran grupos carbonílicos y ésteres, 20,6 %.

La Tabla 8 condensa estos resultados y también presenta un contraste entre el porcentaje de protones por grupo funcional entre el aceite de pirólisis y el gasóleo de vacío, en donde se resaltan las diferencias en composición química entre estas dos sustancias. El VGO una mezcla de hidrocarburos alifáticos y aromáticos con remanentes de compuestos ácidos y heterocíclicos que constituyen las impurezas a ser removidas. El aceite de pirólisis una mezcla con altos contenidos de compuestos insaturados y rico en productos derivados de la descomposición térmica de la lignina y celulosa.

**Tabla 8.**

*Distribución del tipo de protones y carbon asociados a compuestos identificados por RMN VGO y aceite de pirólisis*

Ambiente Protones	Corrimiento Químico, ppm	% Protones	
		Bioaceite	Gasóleo de Vacío
Alifático	0,5 – 1,0	13,06	75,5
Alifático adyacente aromáticos, olefinas o heteroatomos	1,5 – 3,0	40,99	21,3
Lignina residual	3,0 – 4,4	31,60	---
Carbohidratos	4,4 – 6,0	7,32	---

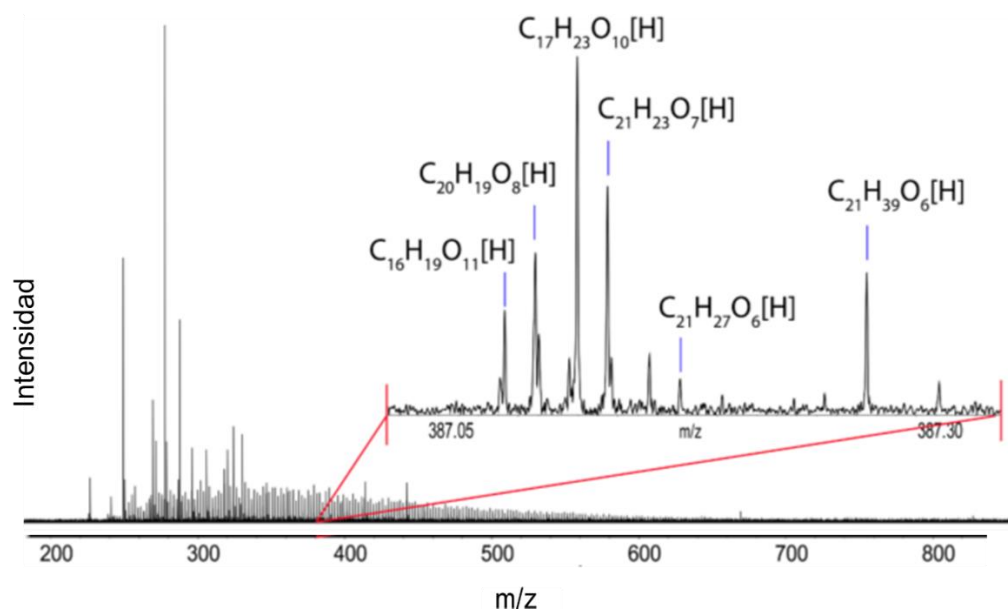
Ambiente Protones	Corrimiento Químico, ppm	% Protones	
		Bioaceite	Gasóleo de Vacío
Heterociclos	6,0 – 8,5	5,75	3,3
Aldehídos Y ácidos	9,5 – 10,0	1,27	0,5
Grupo Funcional y Estructura	Corrimiento Químico, ppm	% Carbón	
		Bioaceite	
		Crudo	
Cetonas, Aldehídos	180 - 215	11,3	
Esteres, Ácidos Carboxílicos	165 – 180	9,3	
Aromáticos y olefinas	95 – 165	32,7	
Alcoholes, éteres, fenoles, metóxidos, carbohidratos y azucares	55 – 95	24,6	
Cadenas Alifáticas Ramificadas	28 – 55	13,1	
Cadenas Alifáticas cortas	0 – 28	9,0	

**1.4.2.3 Caracterización del aceite de pirólisis por FT ICR-MS.** En la caracterización de mezclas complejas por espectrometría de masas de alta resolución las diferentes técnicas de ionización pueden proveer información complementaria entre sí, cada una de estas técnicas se puede emplear según el tipo de material en análisis. Debido a la alta polaridad de los compuestos presentes en el bioaceite, la ionización por Electrospray se utilizó para su caracterización.

De la caracterización FT ICR-MS en el rango 200 – 800 m/q, para el modo ESI(-) se identificaron 3427 especies y en el modo ESI(+) 2390, como se presenta en la Figura 16, en donde un zoom a la región entre 387.05 y 387.30 m/z permite inferir el amplio rango de compuestos oxigenados presentes en el aceite de pirólisis.

**Figura 16.**

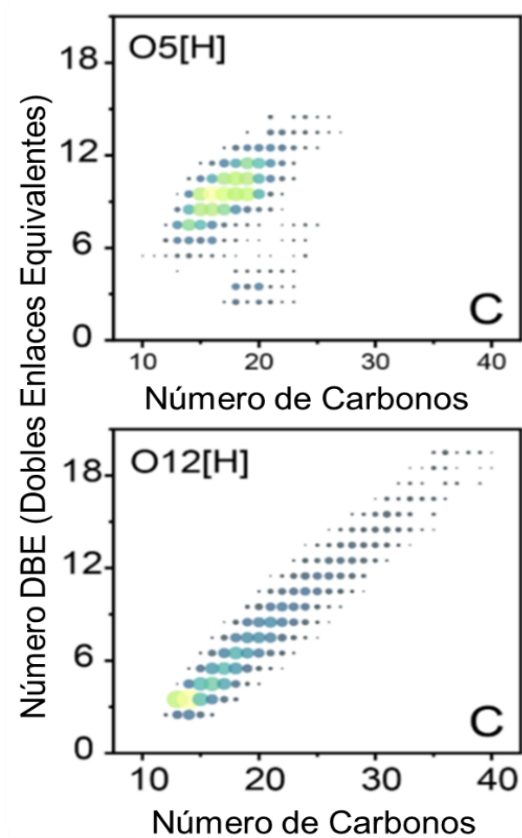
*Espectro FT-ICR MS ESI(-) Aceite de Pirólisis.*



Los compuestos oxigenados identificados en el modo ESI (-) presentaron un rango entre O2 hasta O17 con abundancias relativas mayoritarias entre O5 y O12. Estas especies O5 y O12 presentan rangos entre 10 y 40 átomos de carbono y valores DBE entre 5 y 18, ver Figura 17, lo cual indica nuevamente que el aceite de pirólisis está constituido por compuestos poli-oxigenados y con una longitud de átomos de carbono (renovable) suficiente para incorporarse a los combustibles de origen fósil.

**Figura 17.**

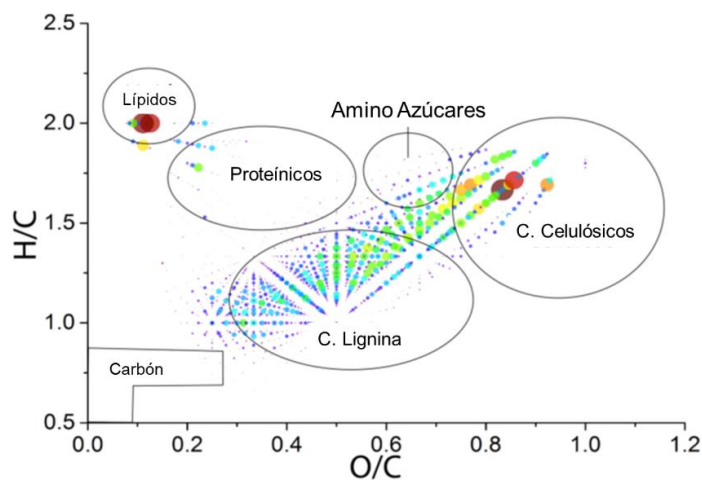
Comparación DBE vs número de carbón determinadas mediante FT-ICR MS ESI (-) para las especies O5 y O12 en el bioaceite.



La caracterización del aceite de pirólisis mediante FT ICR-MS también se presentó mediante un diagrama de Van Krevelen (Figura 18), donde las señales se clasificaron en cinco grupos de compuestos según la clasificación de la Tabla 9, para las principales familias oxigenadas identificadas. Compuestos derivados de la lignina y de la celulosa son los mayoritarios en composición y en mucha menor proporción se determinaron algunos amino azúcares, proteínas y lípidos. Esta composición es similar a la identificada con las demás técnicas analíticas utilizadas.

**Figura 18.**

*Diagrama de Van Krevelen Especies Ox del Aceite de Pirólisis (FT-ICR MS ESI (-)).*



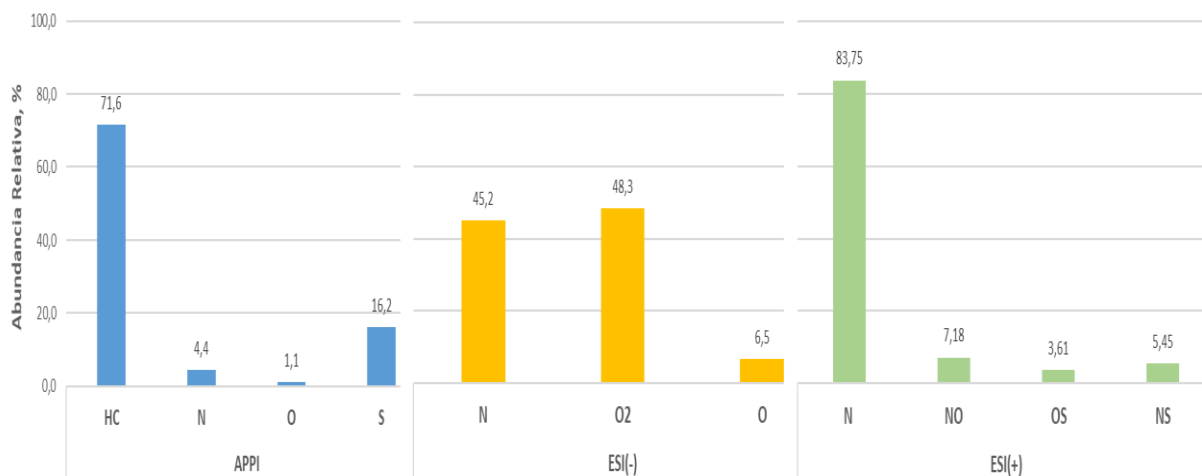
**1.4.2.4 Caracterización del gasóleo de vacío por FT ICR-MS.** Dentro de la composición de los hidrocarburos cierto porcentaje remanente corresponde a moléculas que contienen heteroátomos, principalmente, azufre y nitrógeno; en menor proporción oxígeno. La caracterización analítica de este tipo de compuestas es difícil, pero viable con técnicas de caracterización de muy alta resolución como FT ICR-MS. Esta caracterización de este tipo de compuestos es muy importante porque gran parte de los problemas operacionales a vencer en la optimización de procesos de refinación están asociados a estos.

Se analizó la distribución por clases para cada una de las técnicas de ionización aplicadas, Figura 19. La suma de las abundancias relativas fue mayor al 90 %, se tuvieron en cuenta las clases con abundancias superiores al 1 %. Compuestos nitrogenados N1 (de naturaleza neutra), compuestos oxigenados O2 y O1 fueron detectados a través de la técnica de ionización ESI (-), siendo mayoritarios las dos primeras clases. Compuestos nitrogenados N1 (de naturaleza básica) fue la clase mayoritaria en las asignaciones por la técnica ESI (+), en menor proporción se

encontraron las clases combinadas NO, OS y NS. Hidrocarburos y derivados azufrados fueron las clases mayoritarias obtenidas a través del modo de ionización APPI (+).

### Figura 19.

*Distribución de las Clases de Familias Detectadas en Diferentes Modos de Ionización para el VGO utilizado.*



Cada técnica de ionización tiene su aplicación específica. Por APPI se puede monitorear el avance de los cambios que puedan suceder con los compuestos azufrados durante el hidrotratamiento. Mediante ESI (-) se pueden monitorear gran parte de las especies oxigenadas, tanto las ya presentes en el VGO como aquellas especies altamente oxigenadas procedentes del aceite de pirólisis. Mediante ESI (+) las especies nitrogenadas de carácter básico, que son la gran mayoría en esta técnica de ionización.

Las Figura 20 y 21 representan un análisis de la distribución de los números DBE de cada clase identificada en los diferentes modos de ionización; es una forma de tener un mejor entendimiento de las moléculas presentes, las cuales se monitorearán en el análisis de reactividad propuesto. Para la clase N1 en el modo ESI (-) se observan dos máximos de distribución en valores de DBE 10 y DBE 12. Los primeros estarían asociados a estructuras de tipo naftocarbazoles y los

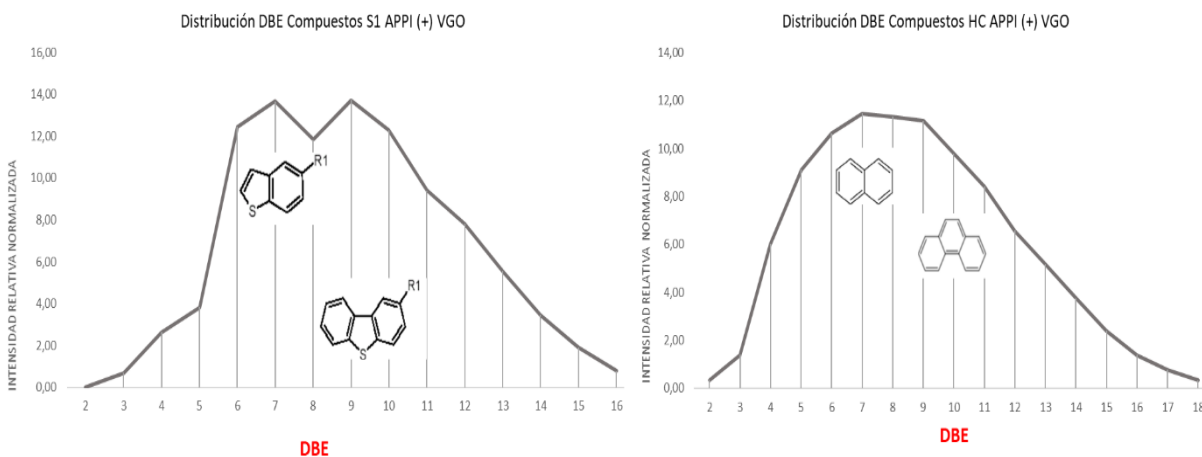
segundos a estructuras de tipo benzocarbazoles. La clase O2 en el modo ESI (-) estaría asociada a remantes de compuesto fenólicos y ácidos carboxílicos y/o nafténicos del VGO, explicarían el valor de número de ácido reportado en la caracterización fisicoquímica del VGO. Este tipo de compuestos pueden ser ionizados con mayor facilidad que otros compuestos menos ácidos presentes, lo que explicaría el menor porcentaje de la clase O1.

El modo de ionización ESI (+) es muy sensible hacia los compuestos nitrogenados de naturaleza básica, el VGO base presenta un máximo de distribución en DBE 10, correspondiente a estructuras de tipo naftobenzoquinolinas. La distribución de compuestos N1 de carácter básico presenta un máximo en la distribución, a diferencia de la distribución bimodal observada en el modo ESI (-) para los compuestos nitrogenados neutros. Respecto a la distribución por número de carbonos para este tipo de compuestos, las moléculas presentes oscilan entre 19 a 45 átomos de carbono, con un máximo en 29 carbonos.

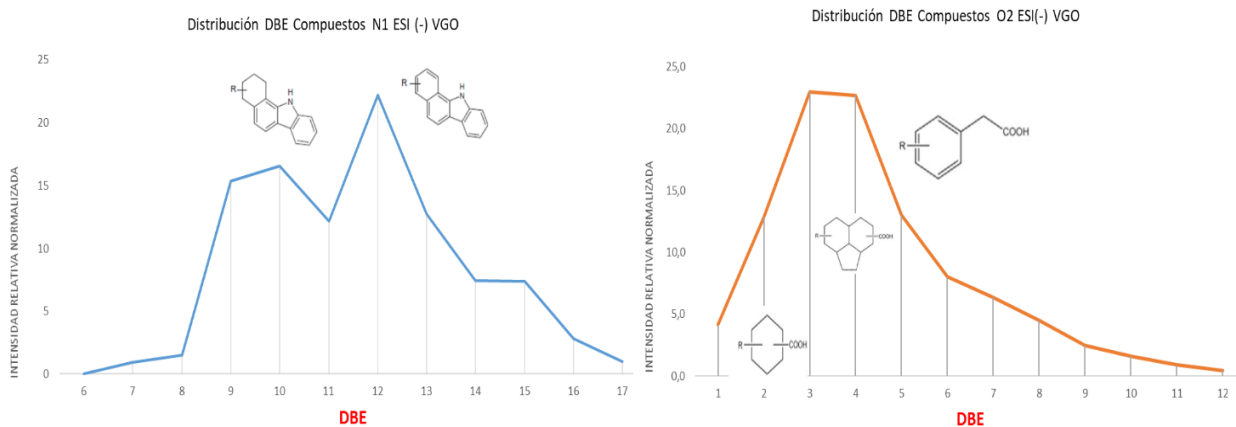
El modo de ionización APPI(+) fue más sensible a los compuestos presente en el VGO de menor polaridad que los identificados con la técnica de Electrospray como lo mencionó Corilo *et al* (2016). De la distribución por DBE de las moléculas azufradas asignadas se observan valores más bajos (máximos en DBE 7 y DBE 9) que los observados en la distribución de los compuestos polares nitrogenados. Los valores de DBE para los compuestos azufrados detectados pueden corresponder a estructuras consideradas como de muy baja reactividad durante el hidrotreatmento de hidrocarburos, dibenzotiofenos y benzotiofenos. Este modo de ionización también puede ser considerado de utilidad en el seguimiento de los hidrocarburos aromáticos durante el hidrotreatmento.

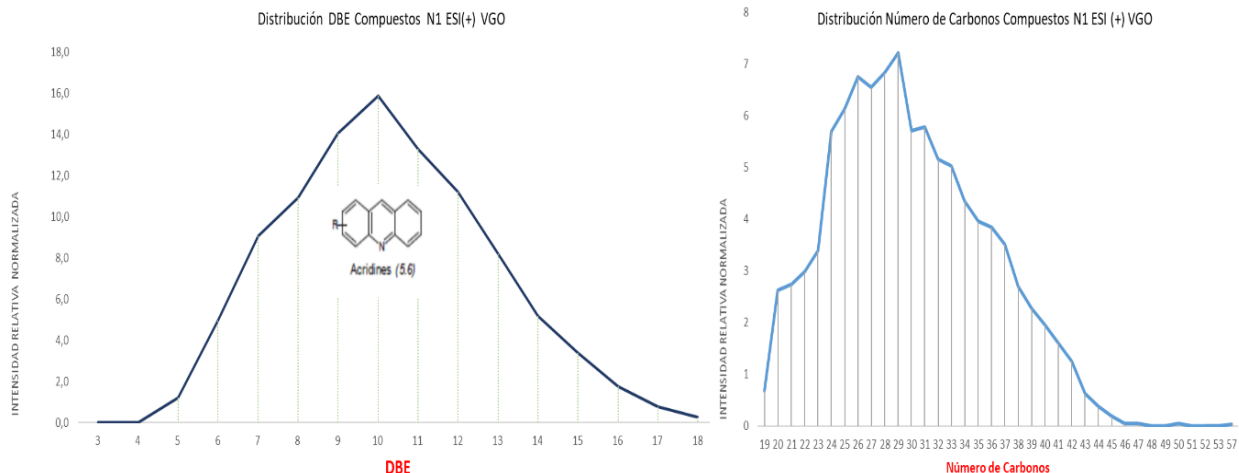
**Figura 20.**

*Distribución de los Valores DBE para Familias S1 (izquierda) e HC (derecha) Identificadas APPI*

**Figura 21.**

*Distribución de valores DBE para familias identificadas modos ESI (-) y ESI (+). N1 (izquierda/arriba) y O2 (derecha/arriba) ESI (-). N1 (izquierda/abajo) ESI (+)*





### 1.5 Conclusiones del Capítulo.

La industria de los combustibles líquidos ha formulado sus procesos aprovechando la estabilidad térmica y poder calorífico generado por los compuestos hidrocarbonados; incorporar una nueva corriente con una reactividad química tan disímil como la que se puede inferir de la composición altamente oxigenada que se presentó en el capítulo, representa un desafío tecnológico. La incorporación del aceite pirólisis debe garantizar la no afectación en la eficiencia de procesos fundamentales de refinación como la remoción de las impurezas polares que deben ser removidas para cumplir con exigencias de tipo ambiental.

La remoción de contaminantes polares en la industria de los hidrocarburos, requiere de herramientas analíticas con la suficiente resolución para que puedan ser de utilidad en la optimización de los procesos de refinación. La espectrometría de masas de alta resolución claramente es una técnica de caracterización química que puede aplicarse para entender la reactividad de este tipo de procesos, así como para presentar los cambios en los mismos por la incorporación de nuevas materias primas. Técnicas espectroscópicas (IR y RMN) y cromatográficas si bien dan un panorama general de la composición difícilmente pueden advertir sobre los efectos que pueden suceder durante el hidrotratamiento por efecto del aceite de pirólisis.

Las técnicas aplicadas en la caracterización química del bioaceite han convergido en afirmar su naturaleza altamente oxigenada, distribuida en familias específicas derivadas de compuestos lignocelulósicos y otros compuestos oxigenados de menor peso molecular (ácidos carboxílicos, entre otros). Esta composición advierte sobre una alta inestabilidad térmica que puede presentarse en el proceso de hidrotratamiento cuyas temperaturas superan los 300 °C. Junto con la alta acidez y la limitada solubilidad representan las principales fuentes de efectos inhibitorios durante el coprocesamiento.

La caracterización aplicada al gasóleo de vacío reveló que contiene un remante oxigenado, remante que le otorga cierta acidez, registrada en la caracterización fisicoquímica inicial. Incorporar una carga oxigenada puede no afectar el proceso de hidrodesoxigenación que puede darse en los procesos de hidrotratamiento, otros efectos derivados de la inestabilidad térmica podrían ser de mayor impacto al proceso.

## **2. Fundamentos Teóricos del Desempeño en el Coprocesamiento del Aceite de Pirólisis**

### **2.1 Introducción**

El capítulo anterior estableció el origen y la composición química de los componentes de la carga a coprocesar a condiciones de hidrotratamiento. El análisis de la composición puede advertir sobre el comportamiento o la reactividad del sistema de reacción. Para la fracción correspondiente al gasóleo de vacío (VGO), en términos generales, durante el hidrotratamiento debe suceder una eliminación de la mayoría (según la resistencia al hidrotratamiento de los compuestos de naturaleza refractaria) de los componentes azufrados y nitrogenados identificados,

así como la desoxigenación de la pequeña fracción presente; estas reacciones, están acompañadas de una hidrogenación de los sistemas aromáticos asociados.

La caracterización del aceite de pirólisis reveló la presencia de compuestos ácidos que, según su esquema de producción, corresponderían a compuestos de bajo peso molecular, los cuales tienden a generar en su desoxigenación gases CO y CO<sub>2</sub>; así mismo se identificó la presencia de compuestos de tipo anhidroazúcares (derivados de la celulosa) y fenólicos (derivados de la lignina). Estudios previos sobre procesos catalíticos hidrogenantes aplicados directamente al bioaceite señalan que durante el proceso suceden diversos tipos de reacciones tales como craqueo, descarboxilación, hidrocrqueo, hidrodeseoxigenación, hidrogenación, polimerización, además de la formación de coque (Venderbosch, Ardiyanti, Wildschut, Oasmaa, & Heeres, 2010). La hidrodeseoxigenación es la principal reacción que se busca favorecer en el proceso; presenta una gran similitud con la hidrodesulfurización de hidrocarburos, ya que en ambos casos se busca eliminar un heteroátomo vía producción de H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub>O, respectivamente. Un asunto de gran relevancia, demostrado en investigaciones previas, es que los catalizadores convencionales de hidrotratamiento tienen actividad desoxigenante (Czernik & Bridgwater, 2004). Los principales retos técnicos que deben ser superados para aplicar la hidrodeseoxigenación catalítica directamente sobre el bioaceite, en un proceso industrial, radican en la rápida desactivación de los catalizadores comerciales debido a la formación de coque. Al parecer esta desactivación se favorece por la condensación de compuestos de alto peso molecular, deficitarios en hidrógeno y generalmente de carácter aromático (Gueudre, Thegard, Burel, Meunier, & Mirodatos, 2014).

La transformación de la parte celulósica de la biomasa en combustibles tiene cierta similitud a la conversión de carbohidratos en hidrocarburos, concepto explicado por L. Petrus y M. A. Noordermeer (Petrus & Noordermeer, 2006) quienes señalan que las reacciones que

termodinámicamente favorecen esta conversión llevan a los carbohidratos a una desoxigenación – total o parcial- mediante la pérdida de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , seguida de reacciones de condensación para formar cadenas de carbono de suficiente longitud. La forma más probable en que los derivados de la celulosa reaccionan se da mediante dos tipos de intermedios, uno de ellos es formado por la desoxigenación completa de los carbohidratos vía formación de  $\text{CO}_2$ , en donde se obtiene además  $\text{CO}$ ,  $\text{C}$  e  $\text{H}_2$  dando así lugar a la presencia de gases de síntesis. A partir de gas de síntesis es que se podrían formar cadenas hidrocarbonadas, pero que necesitan fundamentalmente de un exceso de hidrógeno. Para las reacciones que involucran la formación del segundo tipo de intermedios, formados cuando las reacciones son promovidas vía pérdida de agua, se obtiene moléculas de mayor tamaño, la hidrodeseoxigenación es parcial con producción de compuestos oxigenados deficitarios en hidrógeno y con un fuerte carácter aromático. Las reacciones de este segundo tipo son más fáciles de promover, pero son indeseables pues de ellas se obtienen compuestos condensados aromáticos de alto peso molecular (coque).

Otro factor a tener en cuenta durante la hidrodeseoxigenación del bioaceite está relacionado con el amplio espectro de compuestos orgánicos identificados en diversos tipos de aceite de pirólisis de la biomasa (Zhang, Chang, Wang, & Xu, 2007); se ha sugerido que la desoxigenación se debe realizar por etapas, desde condiciones de bajas temperaturas que promuevan la reacción de los compuestos más reactivos –acetonas y aldehídos, hasta temperaturas más altas donde los compuestos de tipo fenólico puedan reaccionar (Furimsky, 1999). Venderbosch *et al* (2010) usando como catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , establecieron la temperatura de reacción específica para diversas especies químicas comúnmente presentes en el bioaceite, trabajando con moléculas modelo. Sin embargo, al hidrotratar la matriz real (bioaceite) los resultados no son satisfactorios,

la formación de coque causada por la rápida descomposición térmica del bioaceite sucede aun a bajas temperaturas de operación (Gueudre, Thegard, Burel, Meunier, & Mirodatos, 2014).

Durante el coprocesamiento de bioaceite con corrientes hidrocarbonadas en procesos de hidrotratamiento, tanto la eventual formación de coque como la generación de CO y CO<sub>2</sub> pueden llegar a afectar las reacciones simultáneas de eliminación de azufre y nitrógeno de la fracción proveniente del hidrocarburo, como consecuencia de la reducción de la actividad catalítica.

El objetivo de este capítulo es proyectar los efectos inhibitorios que se pueden presentar durante el hidrotratamiento de las mezclas VGO-aceite de pirólisis, generados por los compuestos oxigenados del bioaceite, desde el punto de vista del estado del arte, así como analizar formas de mitigar estos efectos no deseados. El capítulo inicia con evidencias experimentales sobre el hidrotratamiento de aceite de pirólisis puro para tener un mejor entendimiento de los efectos que este componente puede generar en el coprocesamiento. Posteriormente se presenta una revisión de estado del arte sobre estos efectos inhibitorios y algunas opciones para su mitigación.

## **2.2 Antecedentes del Hidrotratamiento del Aceite de Pirólisis Puro.**

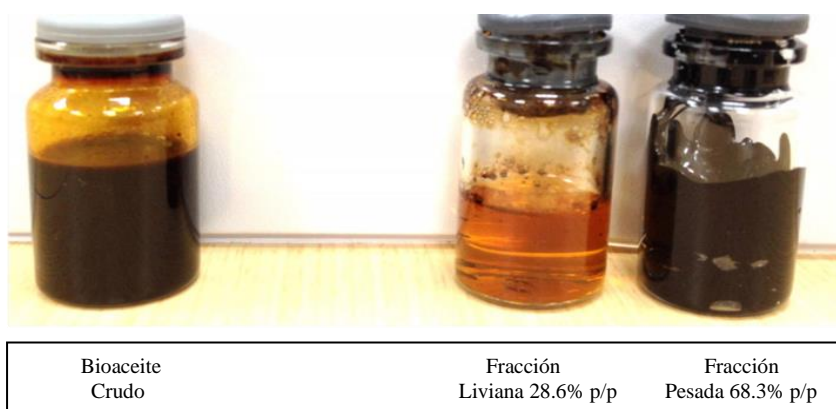
Trabajos previos a la presente investigación, desarrollados en el Instituto Colombiano del Petróleo de Ecopetrol, donde se hidrotrató bioaceite obtenido de un proceso de pirólisis rápida de maderas blandas, en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo, utilizando un catalizador de hidrodesulfurización (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); mostraron que 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 evidenció de esta forma que altas temperaturas de reacción favorecen la formación de residuos carbonáceos que impiden la hidrogenación del bioaceite.

Llevando el sistema a condiciones de proceso de 180 °C de temperatura, presión de 9 MPa y velocidad espacial de 2 h<sup>-1</sup>, se logró después de 28 h de corrida continua, la producción de dos

fracciones líquidas y de una fracción gaseosa. Las dos fracciones líquidas se denominaron fracción liviana y pesada con rendimientos de 28.6 % p y 68.3 % p respectivamente, con relación a la carga original. La Figura 22 presenta el aspecto del aceite crudo de pirólisis y las fracciones obtenidas.

**Figura 22.**

*Aspecto aceite de pirólisis crudo y sus productos de hidrotratamiento a 180°C para el catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*



La fase liviana presentó un aspecto acuoso y la fase pesada corresponde a un líquido muy viscoso e insoluble en hidrocarburos. La fracción liviana reportó una cantidad de agua del 78.7 % p/p, con residuales de compuestos ácidos (acidez medida como número de ácido de 110.1 mg KOH/g).

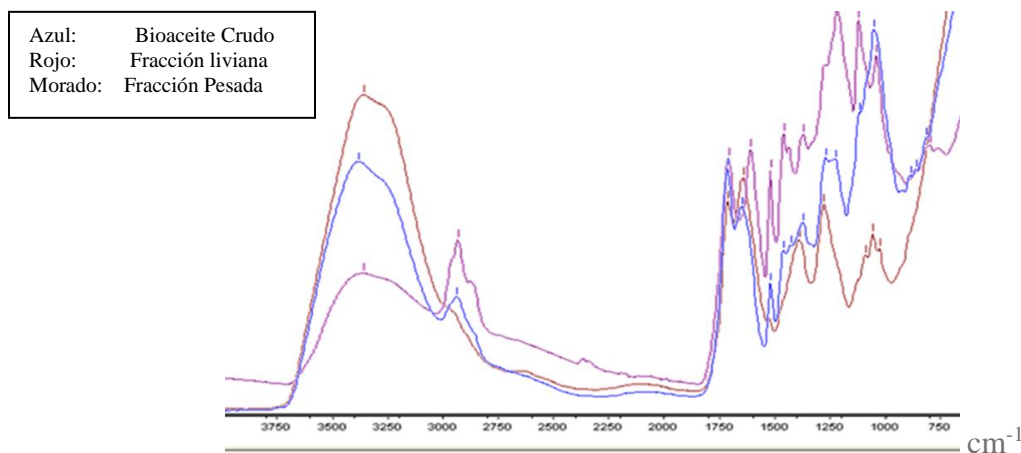
La fracción pesada reportó un valor de CCR (Conradson carbon residue, por sus siglas en inglés) que duplicaba el valor del bioaceite crudo, es decir, su tendencia a la formación de coque o residuos carbonosos es muy superior a la del bioaceite antes de hidrotratamiento. No fue posible incorporar hidrógeno a su composición molecular, según el análisis elemental (45 %p de carbón, 25 %p de hidrógeno y 28%p de oxígeno) y mantiene una alta acidez (78 mg KOH/g).

El análisis por espectroscopía infrarroja (Figura 23) del bioaceite crudo y sus productos de hidrotratamiento, permitió observar una concentración de agua en la fracción liviana y una

deshidratación en la fracción pesada (bandas 3000-3750  $\text{cm}^{-1}$ ), de igual forma se observó una concentración de las señales correspondientes a alcanos, alquenos y compuestos aromáticos (bandas 2750-3000  $\text{cm}^{-1}$ , 2850-29710  $\text{cm}^{-1}$  y 1300-1500  $\text{cm}^{-1}$ ) en la fracción pesada, denotando así su naturaleza hidrocarbonada e insaturada.

### Figura 23.

*Espectro Infrarrojo del bioaceite crudo y de los productos de HDT.*

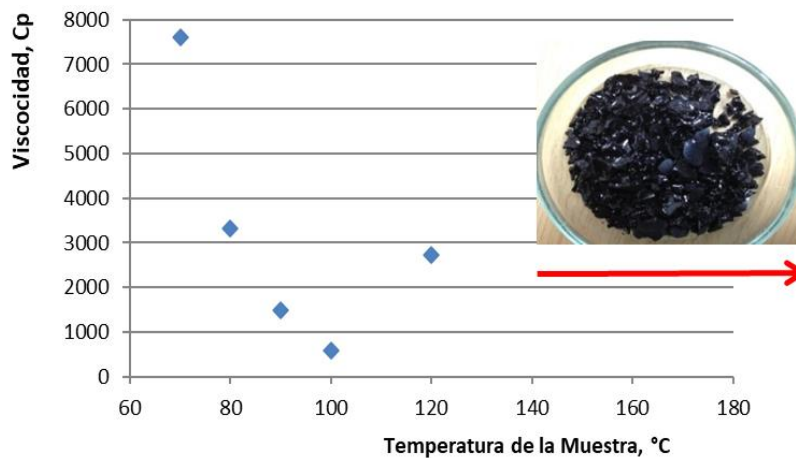


*Nota:* Gueudre L, Thegard N, Burel L, Meunier F, Mirodatos C. Coke chemistry under vacuum gasoil/bio-oil FCC coprocessing conditions. *Catalysis Today*. 138 (2014) 347-380

La fracción pesada presentó un comportamiento térmico en el cual su viscosidad se reduce con la temperatura, hasta alcanzar los 100 °C; posterior a esta temperatura la viscosidad se incrementó hasta un punto en que se convirtió en un sólido. Fue evidente que esta fracción obtenida del hidrotratamiento del bioaceite experimentó reacciones térmicas, posiblemente de deshidratación y polimerización (formación de coque).

**Figura 24.**

*Curva reológica de la fracción pesada obtenida por hidrotratamiento del aceite de pirólisis.*



*Nota:* Gueudre L, Thegard N, Burel L, Meunier F, Mirodatos C. Coke chemistry under vacuum gasioil/bio-oil FCC coprocessing conditions. *Catalysis Today*. 138 (2014) 347-380

Este antecedente muestra que, durante el proceso de hidrotratamiento, el bioaceite puede experimentar una separación de fases, la primera acuosa y ácida (28 %p), la cual puede llegar a producir CO y CO<sub>2</sub>, fruto de la hidredesoxigenación de los compuestos carbonílicos y carboxílicos generadores de acidez y que fueron identificados en la caracterización del bioaceite. La segunda fracción, no acuosa (68 % p/p) y de alta viscosidad, evidencia una dificultad en la efectiva transferencia de masa del hidrógeno en el proceso catalítico. Cuando esta fracción es sometida a altas temperaturas (por encima de 100 °C) su viscosidad continúa incrementándose hasta el grado en que se convierte en un sólido, resultante de reacciones de desoxigenación vía deshidratación (Petrus & Noordermeer, 2006), siguiendo una ruta de polimerización en lugar de la hidredesoxigenación deseada. Solantausta (2006) reportó un resultado similar al obtenido en esta investigación preliminar en el reporte final del proyecto BIOCUP, concluyó que durante la hidredesoxigenación del bioaceite existe una competencia entre las reacciones de polimerización

favorecidas por altas temperaturas y las reacciones de hidrodeshidrogenación catalítica, donde se elimina el oxígeno presente y se incorpora hidrógeno a las moléculas presentes. Encontrar la manera de favorecer esta última reacción viabilizaría la incorporación de bioaceite en procesos industriales vía coprocesamiento, pues mitiga el riesgo de formación excesiva de coque.

Es evidente entonces que el punto neurálgico del coprocesamiento será el control de la formación excesiva de residuos carbonosos, resultantes de la rápida polimerización que impide y retrasa las reacciones de hidrodeshidrogenación del bioaceite. Furimsky (1999) concluye que los avances sobre cómo poder controlar esta parte del proceso son limitados, principalmente, por la falta de un conocimiento claro en el establecimiento de una cinética confiable de las reacciones hidrogenantes debido, entre otras causas, a efectos autoinhibitorios desconocidos entre los diversos grupos oxigenados presentes. Esta falta de claridad en la ocurrencia de las reacciones ha impedido el desarrollo exitoso de los procesos catalíticos hidrogenantes aplicados al aceite de pirólisis puro, donde como se ha visto las reacciones de formación de coque se favorecen más rápido respecto a las de hidrotratamiento. Aunque se cuente con modelos cinéticos desarrollados para moléculas específicas, representativas del bioaceite, el efecto de sinergia en la carga real mantiene esta iniciativa tecnológica en una etapa primaria de desarrollo.

En estudios con moléculas modelo representativas del bioaceite de biomasa lignocelulósica, se han identificado compuestos furánicos (anhidro azúcares) como uno de los responsables de la formación de macromoléculas generadoras de coque, no obstante, la adición de compuestos de tipo metoxifenoles (derivado de las lignina) redujo esta tendencia (Pinheiro, Hudebine, Dupassieux, & Geantet, 2011). La introducción de solventes también presentó un efecto positivo. Anjani, *et al* (2016) analizaron las reacciones de polimerización y craqueo del aceite de pirólisis y una fracción pesada del mismo, durante la hidrodeshidrogenación en dos etapas; la primera

usando catalizador de Ru/C y la segunda NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados más destacados son, por un lado, la identificación de las fracciones concentradas en azúcares como los mayores promotores para la obtención de productos de alto peso molecular que origina la formación de depósitos de carbón. Y, por otro lado, que la presencia de agua y compuestos oxigenados de bajo peso molecular pueden tener un efecto significativo en suprimir la formación de productos de polimerización. Así las cosas, el efecto de dilución del agua se identificó como un factor que amerita ser estudiado.

La importancia de la dilución con agua en la supresión de las reacciones de polimerización ha sido demostrada por Mercader (2010) con sus trabajos en la Universidad de Twente sobre tratamientos térmicos de alta presión sobre el aceite de pirólisis para reducir su contenido de oxígeno. En este tipo de proceso, la fracción orgánica de bajo contenido de oxígeno aumentó con los incrementos de temperatura y tiempo de contacto. Sin embargo, a estas condiciones las fracciones de azúcares polimerizaban formando cantidades considerables de coque. Experimentos donde se adicionó agua como solvente al proceso permitieron obtener fracciones orgánicas de menos peso molecular y menor tendencia a la formación de coque.

Además del efecto por dilución, el agua puede estar involucrada en las reacciones del proceso, ya que a condiciones de alta temperatura y presión es reactiva. En trabajos de licuefacción de celulosa se han obtenido evidencias donde el agua puede romper enlaces glucosídicos de oligómeros de azúcares derivados (de Miguel Mercader, y otros, 2010). Grilc, *et al*, (2014). demostraron que el agua puede tener este efecto en reacciones de hidrotratamiento catalítico, además de un efecto adicional por la presencia de compuestos oxigenados de bajo peso molecular como alcoholes o ácidos orgánicos.

### 2.3 Potenciales Efectos Inhibitorios durante el Coprocesamiento de Bioaceite con Hidrocarburos

El coprocesamiento es una de las formas de mayor viabilidad a nivel industrial de producir combustibles de origen renovable a partir de líquidos derivados de la biomasa. El hidrotratamiento de hidrocarburos, como ya se ha indicado, es de gran relevancia en la industria de los combustibles líquidos para transporte porque representa la tecnología que permite cumplir las exigencias ambientales en términos de reducción de los compuestos azufrados y nitrogenados a niveles tolerables. El coprocesamiento del aceite de pirólisis será viable solamente si la competencia entre las reacciones de hidrogenación (HDO) con las de hidrosulfuración (HDS) e hidrodensificación (HDN) pueden superarse a nivel de condiciones de proceso. Esta remoción que se da en procesos simultáneos puede llegar a generar efectos inhibitorios (manifestados principalmente por incremento en la concentración de azufre y nitrógeno en los productos de reacción) debido a la competencia por el mismo sitio activo en el catalizador. Por otro lado, la disminución en la eficiencia de la remoción de azufre y nitrógeno, pueden también generarse debido a una formación excesiva de coque, producto de la reactividad de los compuestos oxigenados, que desactiva rápidamente el sistema catalítico. Las reacciones de HSD y HDN producen dentro del proceso gases tipo  $H_2S$  y  $NH_3$  y las reacciones de desoxigenación generan agua; algunos autores señalan que esta formación de agua no tiene efecto inhibitorio significativo en el hidropceso, por el contrario (Roy & Flora, 2006) le otorgan efectos de mitigación a la tendencia a la formación excesiva de coque; este hecho es importante en el sentido de poder coprocesar aceite de pirólisis crudo, sin una etapa previa de remoción del agua presente.

En relación con estudios enfocados al análisis de las reacciones simultaneas de HSD, HDN y HDO, Murtia et al. (Salmolada, Baldauf, & Vasalos, 1998) de la Universidad de Kyushu (Japón)

trabajaron con destilados procedentes de la licuefacción de carbón en un proceso catalítico ( $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) para la remoción de heteroátomos. Los autores encontraron que los compuestos azufrados más representativos son los tiofenos y benzotiofenos, en los compuestos nitrogenados piridina y anilinas y para los oxigenados los compuestos fenólicos. La dificultad de remoción de cada heteroátomo depende de la estructura, si es cíclica o no, y el tipo de átomo a remover. Los compuestos azufrados se eliminan completamente en 60 min de reacción a  $360\text{ }^\circ\text{C}$  y una presión de hidrógeno de 5 MPa. La remoción de nitrógeno fue la de mayor dificultad aún a temperaturas de  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , siendo las anilinas los compuestos nitrogenados más refractarios. Similares observaciones se evidenciaron en el dibenzofurano; el más refractario de los compuestos oxigenados.

Samolada *et al.* (1998) fueron pioneros en el estudio del coprocesamiento del bioaceite de pirólisis. En su investigación una fracción pesada y una fracción ligera fueron obtenidas por hidrotratamiento catalítico del bioaceite. La fracción pesada, con un contenido de oxígeno del 4,9 % p (base húmeda), fue craqueada catalíticamente en laboratorio en una unidad MAT (microactivity test), con una relación de dilución en peso de 15/85 (fracción pesada/Aceite liviano de ciclo LCO). Ellos obtuvieron rendimientos de gasolina entre 20-25 % p y rendimientos de coque entre 0,8 y 1,4 % p. Lappas *et al.* (Lappas, 2008) continuaron el estudio de Samolada y coprocesaron la misma fracción pesada pero esta vez fue diluida con aceite liviano de ciclo (ALC) y gasóleo de vacío (VGO), en una razón de dilución en peso de 2,25/12,75/85 (fracción pesada/LCO/VGO). Los rendimientos de productos de coprocesamiento fueron aproximadamente 1,0 % p más altos para gasolina y LCO y, aproximadamente 0,5 % p más alta para coque; comparados con los rendimientos obtenidos de un craqueo catalítico de ALC/VGO (15/85). Estos resultados resaltan que la desoxigenación de una fracción del aceite de pirólisis se promueve en

mezcla con hidrocarburos y que bajo ciertas condiciones de proceso no se presenta inhibición algunas de los rendimientos.

Sarmiento (2016) en su trabajo de coprocesamiento de bioaceites con corrientes hidrocarbonadas, pudo concluir que esta ruta viabiliza su incorporación en procesos convencionales de refinación, específicamente, en unidades de hidrotratamiento o de craqueo catalítico. Previamente el autor demostró que es necesario generar una dispersión estable del bioaceite, lo que limita el tipo de hidrocarburos que puedan ser utilizados. En los resultados obtenidos en las pruebas de hidrotratamiento de aceite de pirólisis coprocesado con aceite desmetalizado, procedente de refinería, no se evidenció alguna afectación significativa de la actividad catalítica (usando un catalizador comercial de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de los rendimientos del proceso y de la calidad de los productos obtenidos. Los mejores resultados se obtuvieron con un bioaceite de características específicas de acidez y composición química lo que puede dar a entender que estos factores pueden promover algún tipo de reacciones deseables para el proceso. Por otra parte, respecto a resultados obtenidos en las pruebas de craqueo catalítico del aceite de pirólisis coprocesado con VGO (gasóleo atmosférico), se observó que con la incorporación de bioaceite pueden presentarse incrementos porcentuales en la distribución de los productos hacia gasolina y ALC (aceite liviano de ciclo). La actividad catalítica no varió apreciablemente, sin embargo, se encontró un leve incremento del coque depositado en la superficie del catalizador.

Respecto a los efectos inhibitorios causados por los compuestos oxigenados constituyentes del aceite de pirólisis, cuando se coprocesan a condiciones de hidrotratamiento mezclas de bioaceite con hidrocarburos, estudios sobre la cinética de remoción de fenoles (Philippea, Richarda, Hudebineb, & Bruneta, 2013), disueltos en una matriz de hidrocarburos, usando como catalizadores de Ni-Mo y Co-Mo soportados en alúmina a 450 °C a condiciones de alta presión

(17,3 MPa de H<sub>2</sub>), permitieron observar una disminución de la velocidad de las reacciones de remoción de nitrógeno (HDN), aun cuando la desoxigenación de los fenoles se llevó a cabo en su totalidad.

M. Philippe, *et al.* (2013) trabajando en la transformación de dibenzotiofenos, sobre un catalizador de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en presencia de compuestos oxigenados, encontró que los ácidos carboxílicos pueden tener un considerable efecto inhibitor en la remoción de azufre, debido a un fenómeno de adsorción competitiva de los sitios activos del catalizador entre compuestos azufrados y oxigenados debido a la formación de CO y CO<sub>2</sub>, según la conclusión del estudio.

Son pocos los estudios que reportan la transformación simultánea de compuestos oxigenados en un proceso de hidrosulfurización (HDS) en matrices reales. Diferentes tipos de moléculas modelo del bioaceite han sido coprocesadas con corrientes hidrocarbonadas tipo gasóleos a condiciones de HDT; Pinheiro *et al* (2011) concluyeron que los compuestos oxigenados en prueba logran desoxigenarse en su totalidad, que los oxigenados derivados de alcoholes y cetonas (generadores de agua) no inhiben las reacciones de HDT, cierto efecto inhibitorio se asoció a compuestos oxigenados generadores de CO<sub>2</sub> y CO (ácidos carboxílicos), efecto corroborado por trabajos complementarios (Pinheiro, Hudebine, Dupassieux, Charon, & Geantet, 2013) donde se inyectó directamente una mezcla de CO/CO<sub>2</sub> durante el coprocesamiento, donde las concentraciones de azufre en los productos de reacción se incrementaron respecto a la línea base.

Las anteriores experiencias siguieron que no todos los tipos de compuestos oxigenados pueden ser considerados como generadores de inhibiciones durante el hidrotratamiento; que aquellos con algún efecto inhibitorio pueden afectar en forma diferente la remoción de azufre y la de nitrógeno y que las dos posibles vías de estos efectos inhibitorios se dan por la competencia de sitios activos por la absorción de CO/CO<sub>2</sub> y por los depósitos de coque. No obstante, algunos

autores (Hu, y otros, 2020), (Lehto, Oasmaa, Solantausta, Kyto, & Chiaramonti, 2014), (Chua, Yu, & Wu, 2017), (Yu, Chua, & Wu, 2016) han propuesto que la coexistencia de los diversos grupos funcionales oxigenados, como es el caso de la composición química del bioaceite, en parte, es la responsable de generar en el bioaceite una alta reactividad que se materializa en la formación de residuos carbonosos por polimerización durante procesos que requieren de estrés térmico.

Algunos de los efectos inhibitorios podrían ser mitigados por efecto de la misma composición del aceite de pirólisis. Productos de desoxigenación del aceite de pirólisis (CO y CO<sub>2</sub>), podrían reaccionar con el agua ligada presente para promover la formación de hidrógeno *in situ* vía reacción de desplazamiento de agua (WGSR). Trabajos como el de Lee *et al.* (2006) de la universidad de Waterloo, evidencian la viabilidad de la premisa anterior. En su investigación desarrollaron un proceso de upgrading aplicado a emulsiones de bitumen, donde en el mismo reactor se produce la ruptura de la emulsión y el agua presente en el medio de reacción genera hidrógeno *in situ* vía reacción de WGSR. El resultado más relevante de este trabajo es la formulación de una relación óptima entre el agua y el CO presente para poder fomentar efectos promotores de las reacciones de hidrodeshidrosulfurización. A niveles mayores de agua que el óptimo establecido, los efectos pasan a ser altamente inhibitorios por la adsorción de CO en los sitios activos del catalizador que favorecer las reacciones HDS.

Pinheiro *et al* (2013) procesaron en condiciones de hidrotratamiento una mezcla de gasóleo y una fracción pesada de aceite de pirólisis, usando metanol como cosolvente para mejorar la estabilidad de la emulsión. Cuando mezcló gasóleo con etanol observó que este alcohol genera agua en su desoxigenación, sin afectar el proceso catalítico. También encontró en una serie de experimentos, iniciando y finalizando con hidrotratamiento de gasóleo puro, que luego de hidrotratar mezclas ternarias de gasóleo, etanol y la fracción pesada de aceite de pirólisis, la

actividad del catalizador no se vio afectada en forma significativa; además, la remoción de compuestos oxigenados no afecta el catalizador. Al comparar los resultados del hidrotratamiento del gasóleo puro y la mezcla gasóleo-etanol-fracción pesada de bioaceite, se observó una muy leve afectación en la remoción de azufre y una afectación más considerable en la remoción de nitrógeno, ambos efectos causados por la presencia de la fracción de bioaceite. Los autores concluyeron que el efecto inhibitorio se da por la generación del CO/CO<sub>2</sub>. Una conclusión muy importante de estos estudios es que a las condiciones de hidrotratamiento la reacción de WGSR alcanza un equilibrio muy rápido, manteniendo en equilibrio el CO y CO<sub>2</sub> para mitigar en parte su potencial efecto inhibitorio; este generador de inhibición puede contenerse con el agua presente en el bioaceite para reducir su impacto.

Así las cosas, el efecto inhibitorio más relevante estaría en función de la tendencia a la formación de coque.

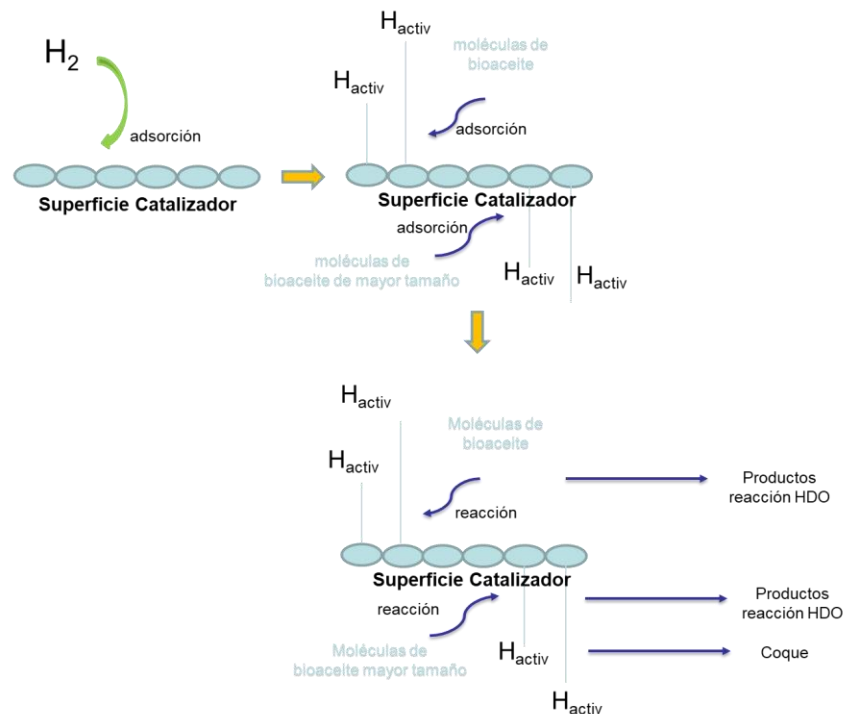
#### **2.4 Opciones de Mitigación de Formación Coque en el Coprocesamiento.**

Hu, *et al* (2020) analizaron el mecanismo de formación de coque generado por el bioaceite durante el hidrotratamiento. En el hidrotratamiento del bioaceite se busca remover oxígeno de sus moléculas a través de la adición de hidrógeno, en presencia de un catalizador a altas presiones. En la Figura 25 se observa un esquema muy general del proceso catalítico en el bioaceite, las moléculas de bioaceite deben acceder a la superficie activa del catalizador (que previamente ha adsorbido hidrógeno) para poder reaccionar, si en este proceso existen factores que retrasen la hidrodesoxigenación, se favorezcan las reacciones de polimerización formando coque. Las moléculas de mayor peso molecular presentarían mayor tendencia a favorecer las reacciones de polimerización y la formación excesiva de coque será inminente. Los depósitos de coque sobre la superficie activa del catalizador causan su rápida desactivación generando pérdida de la actividad

catalítica, reduciendo aún más la posibilidad de favorecer las reacciones hidrogenantes y favoreciendo exponencialmente las de polimerización. Los autores también sugieren que el tipo de coque formado está en función de la temperatura del proceso y las moléculas que lo causan; puede generarse un coque “soft” que incluso puede descomponerse fácilmente a temperaturas superiores a 250 °C, pero también puede generarse un coque de difícil descomposición, que es el más susceptible a formar depósitos en la superficie activa del catalizador.

**Figura 25.**

*Esquema general del proceso de formación de coque durante el hidrotratamiento de bioaceite.*



*Nota:* Chua, Y. W.; Yu, Y.; Wu, H. Thermal decomposition of pyrolytic lignin under inert conditions at low temperatures. *Fuel* 2017, 200, 70–75

Cordero-Lanzac et al. (2018) estudiaron el mecanismo de la producción de coque durante la hidrodesoxigenación del bioaceite; determinaron que se pueden presentar dos mecanismos paralelos para la formación de dos diferentes tipos de coque. Un tipo de coque está asociado a la

reactividad de oligómeros fenólicos, de naturaleza más alifática y altos contenidos de oxígeno y está asociado al taponamiento del reactor, previo al contacto con el catalizador. Por otra parte, un segundo tipo de coque, generado por reacciones de condensación de compuestos policíclicos aromáticos, de menor contenido de oxígeno y de tendencia a depositarse en los sitios activos del catalizador reduciendo su actividad.

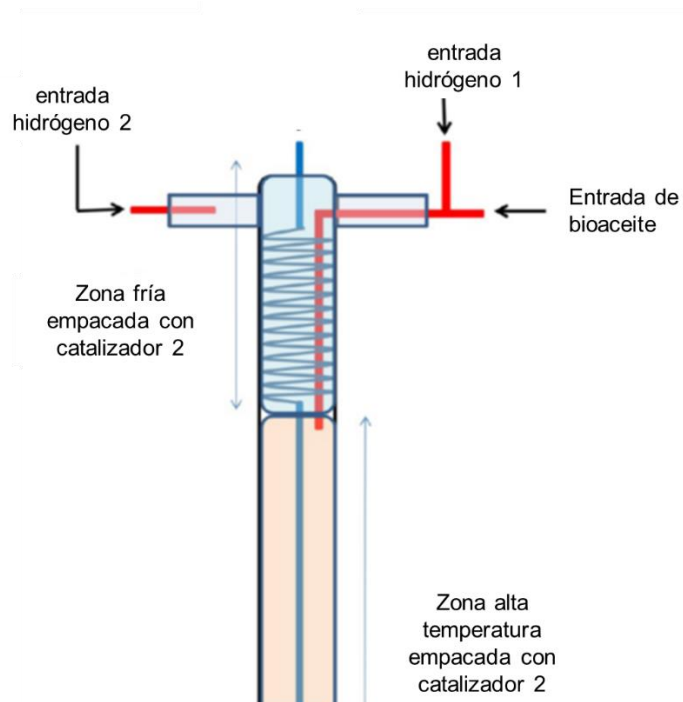
Dentro de los métodos propuestos para reducir la tendencia a la formación de coque en el hidrotratamiento del bioaceite están el hidrotratamiento por etapas del bioaceite, en las cuales se inicia el proceso a bajas temperaturas para hacer reaccionar las especies más reactivas. Esta ruta podría mitigar algún tipo de coque, aunque no resolvería el problema por completo. El producto finalmente hidrotratado contiene cantidades considerables de oxígeno, por ende, compuestos oxigenados reactivos que puede mantener la tendencia a la formación de coque. Pruebas desarrolladas por Elliott, Hart, Neuenschwander, Rotness, & Zacher (2009) indican que la formación de coque persiste y continúa afectando la actividad catalítica en las etapas posteriores para lograr una desoxigenación completa. En experiencias previas a esta investigación ya mencionadas, se encontraron resultados similares, a pesar de hidrotratar el bioaceite a bajas temperaturas, su tendencia a formar coque se mantuvo.

Otra opción propuesta consiste en modificar el reactor de lecho empacado, comúnmente utilizado en las reacciones de hidrotratamiento; en especial la zona previa al lecho catalítico, donde se alimenta el bioaceite puesto que es la parte más susceptible de taponamiento, como consecuencia del calentamiento del bioaceite que solo estará experimentando stress térmico, sin tener opciones de favorecer las reacciones de hidrodeseoxigenación sobre las de polimerización térmica. Gholizadeh *et al.* (Gholizadeh, y otros, 2016), (Gholizadeh, y otros, 2016) modificó el

reactor de tal forma que incluyó una zona de enfriamiento a la entrada e incorporó el bioaceite en mezcla directa con una corriente de hidrógeno, como se presenta en la Figura 26.

**Figura 26.**

*Esquema modificación del reactor de hidrotratamiento de bioaceite.*



*Nota:* Gholizadeh, M.; Gunawan, R.; Hu, X.; Hassan, M. M.; Kersten, S.; Westerhof, R.; Chaitwat, W.; Li, C. Z. Different reaction behaviours of the light and heavy components of bio-oil during the hydrotreatment in a continuous pack-bed reactor. *Fuel Process. Technol.* 2016, 146, 76–84

El control de la temperatura de reacción en este diseño fue una gran dificultad. El sistema fue efectivo en retrasar la polimerización, pero solo durante un corto periodo de tiempo; no obstante, abre las puertas a que a través de modificaciones en el diseño del reactor se puede mitigar la formación de coque.

El desarrollo de nuevos tipos de catalizadores es otra de las opciones sugeridas. Los catalizadores convencionales ( $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para la remoción de heteroátomos

(azufre y nitrógeno principalmente) en las corrientes hidrocarbonadas han sido los primeros en ser probados en la remoción del oxígeno (principal heteroátomo del bioaceite); estudios previos (Si, Zhang, Wang, Ma, & Dong, 2017), (Gandarias, y otros, 2008) señalan que una corriente azufrada incrementa la actividad hidroxigenante, el azufre incrementa la acidez de Bronsted que incrementa las estructuras  $\text{MoS}_2$  que podría ayudar a la transferencia de hidrógeno al enlace C-O, favoreciendo su ruptura. Los autores señalan que co-alimentar  $\text{H}_2\text{S}$  o corrientes azufradas como el dimetil disulfuro mantiene activo el catalizador en el hidroxigenación del bioaceite. No obstante, la desactivación temprana del catalizador sigue estando latente. Catalizadores con metales nobles Pd, Pt, Ru también han sido probados (Lee, y otros, 2016), con ellos se alcanzan actividades más altas que las obtenidas con los catalizadores convencionales, pero se evidenció igualmente una rápida desactivación por coque. Además de señalar que los altos costos de estos catalizadores limitan su aplicación industrial.

Una opción con alguna mejor perspectiva de éxito es el uso de cosolventes. Dentro de los que destacan metanol, etanol, butanol, tolueno e inclusive agua (Lee, y otros, 2016). Se han identificado dos maneras en que estos cosolventes actúan en la mitigación de la formación de coque. La primera es que pueden actuar como donantes de hidrógeno y la segunda es que facilitan la transferencia de masa durante las reacciones hidrogenantes, ya que produce una reducción de la viscosidad de la mezcla resultante. Esto permite un mejor contacto con la superficie activa del catalizador y habilitaría una forma de favorecer las reacciones hidrogenantes sobre las de polimerización por efecto térmico. Los altos volúmenes requeridos de cosolvente a una escala industrial son las principales limitantes en esta iniciativa.

El coprocesamiento del bioaceite con una carga fósil (donde el hidrocarburo puede actuar con una forma de solvente), puede considerarse como una forma viable para lograr la

transformación química necesaria en el bioaceite crudo, podría facilitar el retraso de las reacciones de polimerización, que, según el análisis anterior, sería el efecto más aportante de inhibiciones durante el coprocesamiento. En este proceso, si se logra mantener lo suficientemente disperso al bioaceite, la transferencia de hidrógeno puede ser más efectiva debido a que reacciona ante pequeñas gotas de bioaceite. El coprocesamiento tiene la ventaja adicional que las moléculas de origen renovable que logran desoxigenarse quedan directamente incorporadas en la composición final de los combustibles líquidos para transporte.

Coprocesar bioaceite con corrientes hidrocarbonadas en refinería también es una ruta válida para reducir la intensidad de carbono de la industria de producción de combustibles líquidos para transporte, específicamente en las emisiones de alcance 3, relacionadas con las emisiones generadas en la cadena de valor (Kaiser, Gold, & Bringezu, 2022). El incremento del componente renovable en el sector transporte es de interés general, ya que presenta un enfoque de economía circular y bioeconomía, impulsa aún más la integración de sectores tan distintos como el agroindustrial y el petrolero. El desarrollo de esta integración puede ser un ítem fundamental en la preparación de la industria de la producción de combustibles líquidos en un eventual escenario 2050 de economía de cero emisiones netas de CO<sub>2</sub>.

Manara, *et al* (2018) analizaron tres opciones de incorporar aceite de pirólisis en una refinería de petróleo. La primera opción consiste en mezclar con crudo hacia una unidad de destilación, de difícil aplicación industrial debido a la alta inestabilidad térmica del bioaceite, lo que genera altos residuos carbonáceos de alto peso molecular procedentes de una polimerización excesiva. Por otro lado, puede contaminar los cortes de destilación con componentes oxigenados que pueden afectar las características de control de calidad de los destilados medios, pues esta unidad de proceso no está diseñada para remover heteroátomos. La segunda, usar bioaceite

desoxigenado, que cumpla características fisicoquímicas de combustible líquido para transporte, como componente directo de mezcla con destilados medios o gasolinas, mezcla que debe cumplir todos los requerimientos de calidad exigidos para estos productos. Cumplir con estas exigencias de calidad implica tener un proceso muy específico para lograr la transformación química necesaria en el bioaceite, los costos de capital de estas unidades dedicadas al procesamiento del bioaceite comprometen la viabilidad económica del proceso, además de las dificultades técnicas en el hidrotreamiento directo del bioaceite que se presentaron a inicios del capítulo. La tercera opción analizada es la de coprocesar el bioaceite con ciertas corrientes hidrocarbonadas internas del proceso de refinación; las corrientes internas que alimentan los hidropcesos donde se remueven heteroátomos son las más adecuadas para este coprocesamiento. Los autores destacan que un objetivo fundamental es minimizar las etapas de pretratamiento para el bioaceite.

Los resultados obtenidos señalan que las corrientes más promisorias para el coprocesamiento fueron diesel fuel N.2, gasóleos atmosféricos y gasóleos livianos de vacío, para alimentar unidades de hidrotreamiento y de hidrocraqueo. Las corrientes utilizadas se mezclaron con bioaceite de pirolisis hidrotreado parcialmente en cantidades del 30 %p/p de este último componente. A pesar de usar bioaceite parcialmente hidrotreado y no crudo, la solubilidad limitada persistió. Las mezclas se realizaron manualmente. La miscibilidad de las dos corrientes se evaluó a través de la homogeneidad de la mezcla. Una buena miscibilidad de la corriente fósil y el bioaceite fue considerada cuando una imagen al microscopio fue de aspecto homogéneo, sin evidenciar apreciablemente los puntos oscuros correspondientes al bioaceite, criterio aceptado en este tipo de mezclas (Zhang & Wu, 2014). Se observó que no todas las corrientes probadas dispersaban de igual manera el aceite de pirolisis, según este criterio utilizado. Las mejores corrientes para la dispersión fueron el LCO y el LVGO, como se ilustra en la Figura 27.



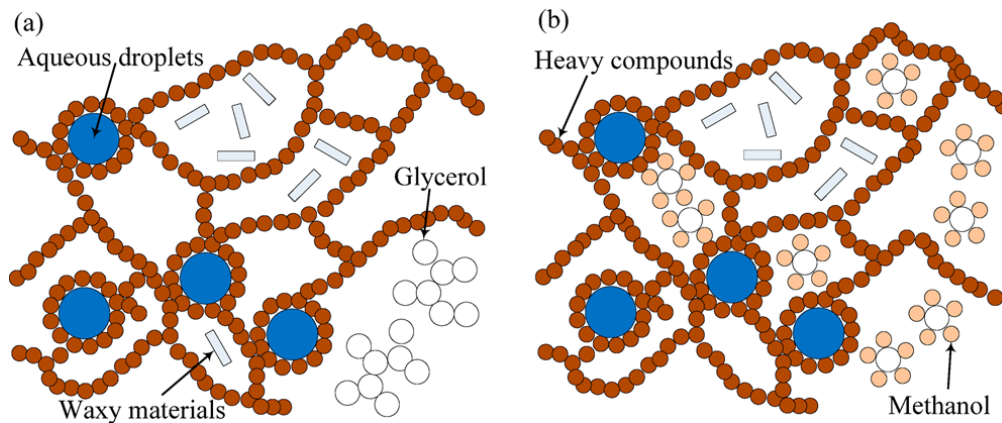
El uso de cosolventes para mantener el bioaceite disperso se observa en el trabajo de (Zhang & Wu, 2014) donde se estudió el comportamiento de fases de mezclas bioaceite/glicerol, de pobre solubilidad, y donde la adición del metanol permitió obtener una buena dispersión entre estos dos componentes insolubles. Las mezclas binarias bioaceite/glicerol fueron monitoreadas al microscopio óptico, se adicionaron progresivamente bajas cantidades de metanol hasta observar una dispersión homogénea. Se determinó la solubilidad de las mezclas de bioaceite/glicerol/metanol mediante la obtención de una imagen microscópica homogénea. Las mezclas fueron realizadas a 2 °C, usando un agitador magnético. Inicialmente se esperaba que el glicerol fuera soluble con el bioaceite, por el contenido de agua de este último (26 %).

El posible mecanismo que explica la insolubilidad del bioaceite y el glicerol y el efecto del metanol para mejorar la homogeneidad del mezclado se ilustra en la Figura 28. El bioaceite se representa según, lo sugerido por García Pérez (2006), como gotas acuosas dentro de una estructura de compuestos pesados, que aíslan el agua presente en el bioaceite del glicerol limitando así su solubilidad. Las moléculas de glicerol tienden a atraerse entre sí, formando grandes agregados, en lugar de dispersarse en la estructura del bioaceite. El metanol como compuesto anfifílico ayuda a la dispersión del glicerol según lo ilustrado en el cuadro 2b, donde se observa que los grandes agregados se dispersan en tamaños de gota muy pequeños por la acción solvente del metanol. Por lo tanto, con la adición de cantidades adecuadas de metanol, se puede formular y preparar una mezcla estable, a partir de dos componentes insolubles inicialmente. Esto también se evidencia claramente por las fotografías microscópicas de mezclas de glicerol / bio-aceite antes y después de la adición de metanol como se muestra en la Figura 29. Claramente, la reducción del tamaño de gota del glicerol, por efecto del cosolvente, permite la dispersión estable de este en el bioaceite.

**Figura 28.**

*Esquema del mecanismo para la mezcla Glicerol/Bioaceite (a) mezcla glicerol/bioaceite/metanol*

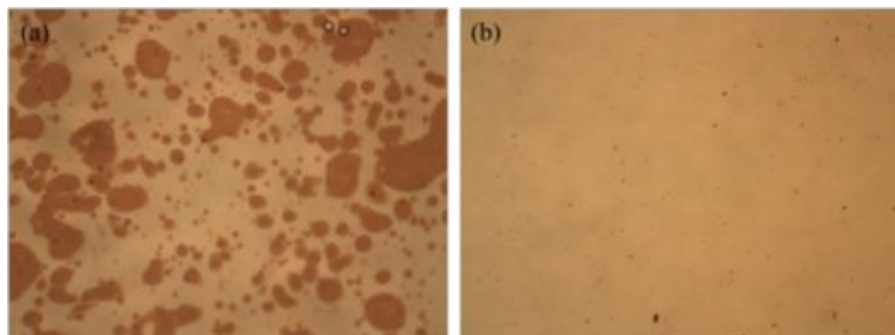
*(b).*



*Nota:* Zhang, M; Wu, H. Phase Behavior and Fuel Properties of Bio-Oil/Glycerol/Methanol Blends. Energy Fuels 2014, 28, 4650–4656

**Figura 29.**

*Imágenes microscopía mezclas glicerol/bioaceite (a) glicerol/bioaceite/metanol (b)*



*Nota:* Zhang, M; Wu, H. Phase Behavior and Fuel Properties of Bio-Oil/Glycerol/Methanol Blends. Energy Fuels 2014, 28, 4650–4656

Una alternativa al uso de cosolventes para mejorar esta dispersión, y que fue usada en la presente investigación, es el uso de energía mecánica para dispersar este bioaceite en la corriente final, de tal manera que se reduce su tamaño de gota y retarda esta tendencia a atraerse entre sí,

que en términos generales es el mecanismo de acción de los cosolventes o compuestos anfifílicos (tipo emulsificantes) para mantener el bioaceite disperso en el seno del hidrocarburo.

## 2.5 Conclusiones del Capítulo

La composición química del bioaceite desarrollada en el capítulo 1 advierte sobre eventuales efectos inhibitorios que se pueden generar durante los procesos simultáneos de remoción de azufre y nitrógeno. Específicamente se identificó que el agua presente, los compuestos oxigenados de bajo peso molecular generadores de CO y CO<sub>2</sub> y de coque, así como los componentes insaturados del bioaceite tendrían acción inhibitoria. El agua por afectación del soporte del catalizador, el CO y el CO<sub>2</sub> por absorción en los sitios activos responsables de las reacciones HDS y los compuestos insaturados por su tendencia a la formación de coque.

El estado del arte señala que el agua no tendría un efecto inhibitor marcado y que en algunas evidencias experimentales su reactividad a las condiciones de hidrotratamiento puede llegar a presentar un efecto benéfico, a través de la generación de hidrógeno in situ vía reacción de WGS. Este hidrógeno in situ, de generarse en cantidades adecuadas, promovería hidrogenaciones más eficientes durante el hidrotratamiento. Este tipo de reacción también puede mantener en equilibrio cantidades de CO y CO<sub>2</sub> evitando que sean adsorbidas en los sitios activos del catalizador, responsables de la hidrodeshidrosulfurización.

El principal efecto inhibitor recaería en la tendencia a la formación de coque por efecto de la reactividad de los compuestos oxigenados e insaturados, los cuales requieren de condiciones de proceso que favorezcan una transferencia de hidrógeno muy efectiva para permitir la reacción catalítica en el hidrotratamiento y de esta manera mitigar las reacciones de polimerización por efecto térmico que se pueden generar durante el coprocesamiento.

Una dispersión efectiva del bioaceite en el hidrocarburo sería de gran relevancia para evitar estas reacciones de polimerización por efecto térmico; acciones que favorezcan esta dispersión deben ser analizadas desde la óptica costo-beneficio para pensar adaptarlas en un proceso de escala industrial. Como se observó, acciones como el uso de solventes, rediseño de catalizadores y del reactor mitigan parte del problema, pero la tendencia a la formación de coque se mantiene.

### **3. Estudio Experimental de los Procesos Simultáneos HDS y HDN, durante el Coprocesamiento de Aceite de Pirólisis y VGO**

#### **3.1 Introducción**

La relevancia de la remoción de compuestos ricos en heteroátomos en los hidrocarburos ha generado que gran parte de las inversiones en mejoras a los procesos de refinación están relacionadas con este tipo de reacciones. La incorporación de procesos catalíticos hidrogenantes es la principal tecnología utilizada para este fin. Dentro de los tipos de compuestos ricos en heteroátomos a remover, se han identificado aquellos asociados a sistemas aromáticos como los de más difícil conversión; muchas de las iniciativas de mejora en los procesos de hidrotratamiento buscan llegar a niveles cada vez menores de compuestos azufrados y nitrogenados. En cargas reales de refinación, tales como el gasóleo de vacío, los compuestos ricos en heteroátomos pueden estar distribuidos a lo largo de todo el rango de destilación, pero tienden a concentrarse en las fracciones de mayor punto de ebullición (Egovora, 2003). El gasóleo utilizado en el coprocesamiento presenta un rango de destilación entre 300 y 680 °C, con una composición aproximada de 75,4 % p/p de parafinas y 24,6 % p/p de aromáticos totales. El estudio planteado en esta investigación incluye el análisis de los efectos en las reacciones simultáneas de

hidrodesulfurización (HDS) y de hidrodesnitrogenación (HDN) cuando se hidrotratan mezclas de hidrocarburo con aceite de pirólisis. En términos generales, un proceso de hidrotratamiento elimina estos compuestos contaminantes a través de la reacción con hidrógeno a alta presión y temperatura en presencia de un catalizador sólido, produciendo así hidrocarburos más saturados y de menor carga contaminante (heteroátomos).

Los catalizadores comúnmente aplicados al hidrotratamiento de hidrocarburos son derivados de óxidos metálicos como molibdeno (Mo), níquel (Ni), cobalto (Co), tungsteno (W), generalmente soportados en alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Para las reacciones de remoción de compuestos azufrados, el catalizador tradicional está constituido por  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , catalizadores efectivos para remover azufre por hidrogenólisis directa (Vanrysselberghe & Froment, 1998). Los catalizadores de  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  son más utilizados cuando se presentan concentraciones considerables de compuestos nitrogenados o en el proceso se requiere de una mayor actividad hidrogenante, por ejemplo, si el mecanismo de remoción de heteroátomos requiere de una hidrogenación previa de los anillos aromáticos asociados.

Las principales variables de control para el proceso de hidrotratamiento son la temperatura, la presión, la velocidad espacial y la relación hidrógeno/carga líquida. Un aumento de temperatura incrementa la severidad de los procesos de remoción de azufre y nitrógeno, teniendo mayor impacto en el primer tipo de proceso; un incremento excesivo de temperatura puede favorecer la formación de coque en el catalizador, reduciendo su vida útil; así mismo puede favorecer reacciones de deshidrogenación afectando así la hidrogenación de los anillos aromáticos, paso limitante de la velocidad en el mecanismo de eliminación de nitrógeno de este tipo de compuestos, identificados como los más refractarios (Kumar & Froment, 2007). El efecto de la presión en el sistema está directamente relacionado con las conversiones en remoción de azufre y nitrógeno,

siendo más relevante en la segunda, posiblemente por la necesidad de una hidrogenación previa a la hidrogenólisis que libera el nitrógeno presente como amoníaco. La velocidad espacial hace referencia a la variación volumétrica de la carga, respecto al volumen del lecho catalítico; variaciones de la velocidad espacial repercuten en la remoción de compuestos azufrados y nitrogenados debido a la variación del tiempo de contacto de la carga líquida con el catalizador. Incrementos en la velocidad espacial reducen el tiempo de reacción y por ende una reducción en la conversión.

En la experimentación planteada en este trabajo de investigación se mantuvieron constantes la temperatura, la presión y la relación hidrógeno/carga líquida, haciendo variaciones en la velocidad espacial; al disminuir la velocidad espacial se espera incrementar la conversión HDS y HDN. La experimentación se desarrolló en un reactor piloto de lecho fijo y flujo continuo, utilizando una mezcla de catalizadores comerciales NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los productos de reacción obtenidos se caracterizaron por métodos estándar para cuantificar el contenido de azufre y nitrógeno (como metodología para evaluar el avance de la reacción), así como una caracterización por cromatografía de gases con detector de masas y de ionización de llama (GC-SCD-FID) con una configuración especial de puerto de inyección y columna de alta temperatura. Para la clasificación de los diferentes tipos de hidrocarburos (Parafinas y Aromáticos) se utilizó el método ASTM D 2425. Adicionalmente los productos de reacción se analizaron con la técnica instrumental FT ICR-MS para entender el avance de la reacción a un nivel molecular; esta caracterización se complementará con un análisis composicional a desarrollar en el capítulo 4 de este trabajo.

El éxito de la integración de una fuente de origen renovable, como el aceite de pirólisis, en este tipo de procesos industriales de relevancia, dependerá del impacto que genere en la eficiencia

del proceso. Como se ha analizado, la formación excesiva de residuos carbonáceos por parte del aceite de pirólisis, cuando se favorecen las reacciones de deshidratación por efecto térmico sobre las de hidrodeshidrogenación catalítica, representa el mayor riesgo durante el coprocesamiento. Como estrategia para mitigar este riesgo se propone el incremento de la dispersión del bioaceite en la matriz hidrocarbonada del VGO; una alta dispersión del bioaceite favorece el contacto efectivo con el sistema catalítico activo - hidrógeno, a su vez que puede ralentizarse la polimerización por efecto térmico. Se analizó en el anterior capítulo que el uso de cosolventes puede llegar a generar este efecto; a lo largo del desarrollo del capítulo, si bien no se recurre al uso de cosolventes, se observará que el uso de la microfluidización logra reducir el bioaceite a tamaños de partícula tan bajos que se logra mitigar el efecto de generación de coque y permite el coprocesamiento.

El objetivo del presente capítulo es analizar la eficiencia del proceso de remoción de heteroátomos, nitrógeno y azufre, en un gasóleo de vacío procedente de refinería, el cual contiene niveles de aceite de pirólisis máximo en un 3 % v/v. La eficiencia del proceso catalítico fue medida a través del grado de desactivación del catalizador, los niveles de conversión y la actividad catalítica (constante aparente) para las reacciones HSD y HDN, del gasóleo base y las mezclas con aceite de pirólisis. El orden de reacción y las constantes aparentes para las reacciones de HDN y HDS para el hidrotreamiento del gasóleo base (VGO) y las diferentes mezclas con aceite de pirólisis se estimaron utilizando el modelo de ley de potencias, modelo más recomendable cuando se trabaja con cargas reales (Albazzas, Marafi, Ma, & Ansari, 2017).

A través de estos indicadores de proceso sobre la reactividad del sistema, se busca determinar los efectos inhibitorios que los compuestos oxigenados del aceite de pirólisis puedan

producir sobre las reacciones de hidrodesulfurización (HDS) y de hidrodesnitrificación (HDN), así como una manera de mitigarlos.

Los resultados obtenidos dieron cuenta que los efectos inhibitorios generados por parte del bioaceite durante el coprocesamiento están relacionados con la formación de coque en el sistema catalítico, que se manifestó en la afectación de la actividad catalítica HDN principalmente y en su constante aparente de velocidad. Este efecto inhibitorio se mitiga cuando se logra reducir el tamaño de gota del bioaceite dentro de la dispersión con el gasóleo, la mitigación del efecto inhibitor se manifestó en que para ciertas condiciones de obtención de la dispersión Bioaceite-VGO se recuperaron los valores de la constante aparente de velocidad y las conversiones de remoción HDN reportadas para e hidrotratamiento del gasóleo puro.

### **3.2 Descripción del Desarrollo Experimental**

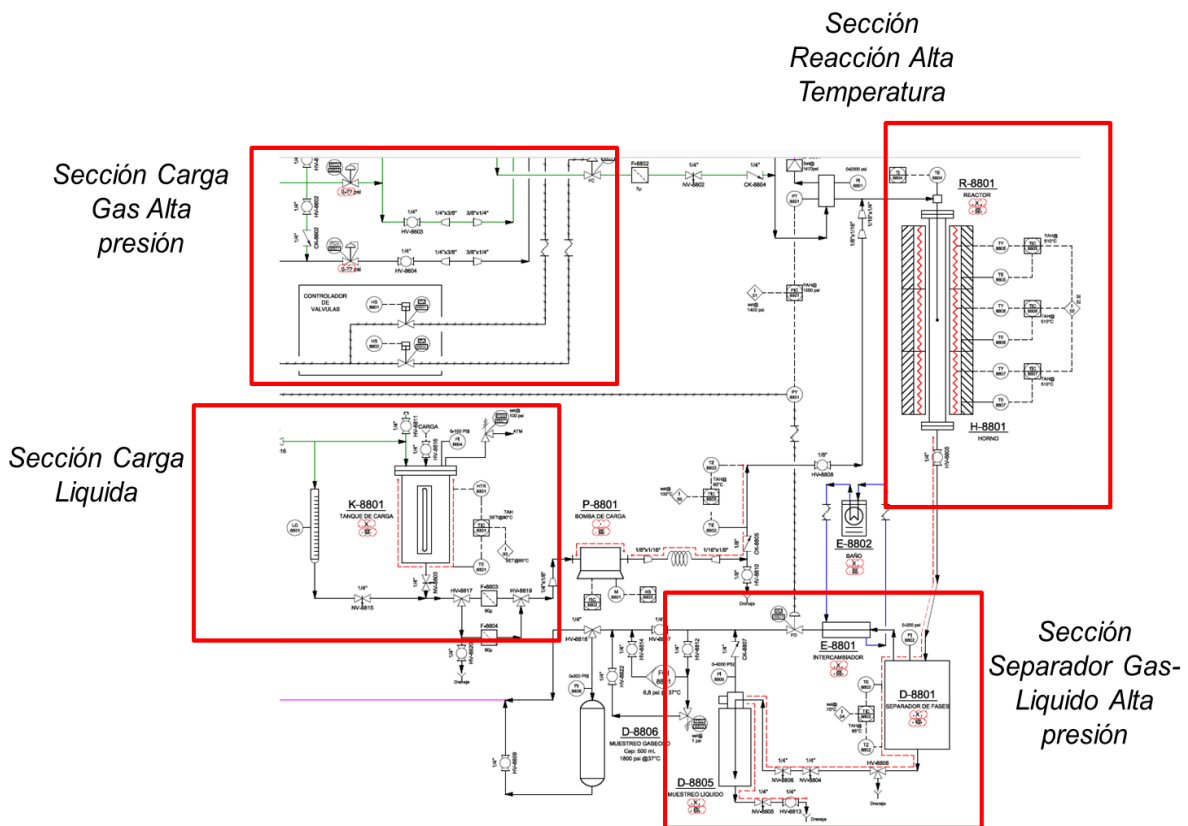
#### ***3.2.1 Descripción General del Reactor de Hidrotratamiento***

El hidrotratamiento catalítico para el VGO base y las mezclas con aceite de pirólisis se realizaron en un reactor piloto de lecho fijo y flujo continuo descendente, instalado en los laboratorios del Centro de Innovación y Tecnología de ECOPETROL. El esquema general de este reactor piloto se presenta en la Figura 30. En su forma básica la unidad piloto cuenta con un tanque de carga líquida con sistema de calentamiento, una bomba de alimentación hacia el reactor principal, el cual está construido en acero inoxidable SS-316 y tiene unas dimensiones de 610 mm de longitud y un diámetro interno de 12.7 mm, así mismo cuenta con un sistema de inyección de gases. El sistema se complementa con una serie de tambores separadores de líquidos y gases que operan a alta y a baja presión. El sistema cuenta con las respectivas protecciones de sobrepresión en el reactor, la bomba de alimentación y los tanques separadores G-L. Además de las protecciones de sobrepresión, el equipo cuenta con sistemas de corte por alta temperatura que actúan sobre las

resistencias del horno donde se encuentra el reactor principal, así como las resistencias de calentamiento del tanque de caga líquida y las líneas de alimentación de la bomba al reactor. Además de las protecciones ya indicadas el reactor cuenta con un sistema de control sobre el flujo de hidrógeno y/o nitrógeno alimentado al reactor para mantener una relación hidrógeno/carga óptima que favorezca las reacciones del proceso.

**Figura 30.**

*Esquema de la Unidad Piloto de Hidrotratamiento.*



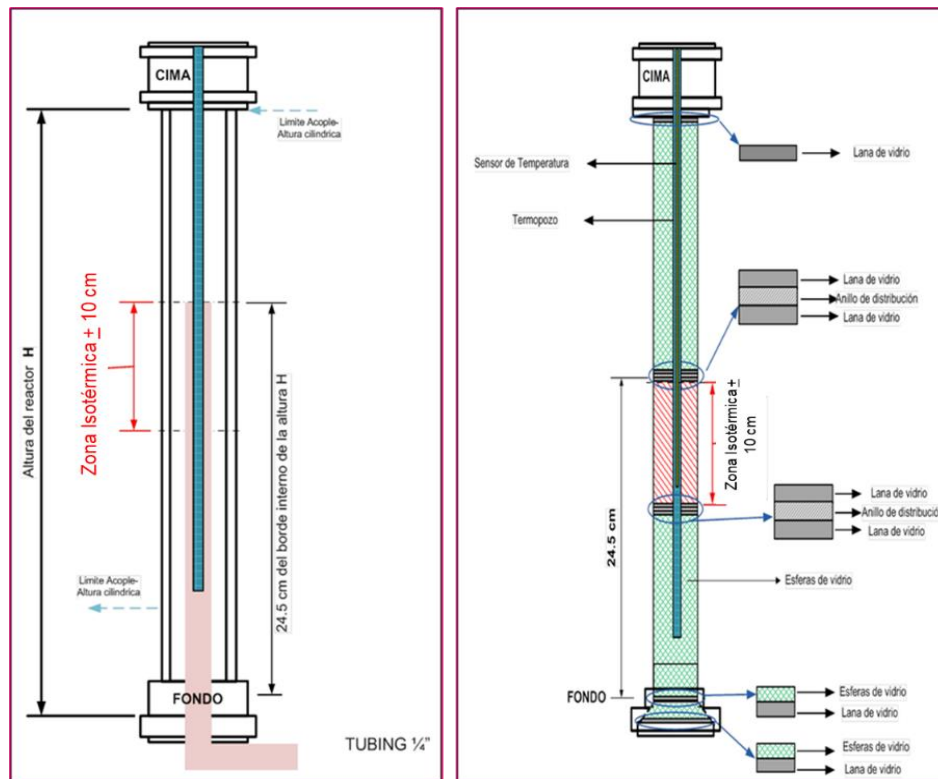
*Nota:* Fuente Ecopetrol ICP.

### 3.2.2 Descripción del Sistema Catalítico

El sistema catalítico se conformó por una combinación de catalizadores sólidos comerciales de hidrotratamiento, procedentes de una de las refinerías de ECP. El proceso de activación del sistema catalítico consta de procedimientos de carga del catalizador dentro del

reactor, secado con corriente de Hidrógeno, humectación y activación de los sitios activos que se encuentran en forma de óxido metálico y se deben transformar en metal activo, para lo cual se pasa una corriente rica en compuestos azufrados. Finalmente, una etapa de envejecimiento para llevar el sistema al estado estacionario y donde además se eliminan efectos difusionales de transferencia de masa. Los pasos de activación del sistema catalítico se siguieron conforme a las indicaciones del fabricante de los catalizadores.

**3.2.2.1 Cargue del Catalizador.** La combinación de catalizadores fue cargada en la zona isotérmica del reactor, la cual correspondió, según determinaciones experimentales, a un volumen de 10 centímetros cúbicos. El orden de los catalizadores fue tal que el constituido por  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fuera el primero en entrar en contacto con la carga dentro del reactor. Para este tipo de catalizador se utilizaron 3.6 g (densidad húmeda del catalizador 0.8095 g/ml, equivalente al 45 % v/v de la zona isotérmica). El segundo de los catalizadores estuvo constituido por  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y se utilizaron 3.6 g (densidad húmeda del catalizador 0.9521 g/mL, equivalente al 55 % v/v de la zona isotérmica). Los dos lechos catalíticos conformados se empacaron con material inerte: lana de vidrio, esferas de vidrio y anillos metálicos. La configuración en altura y posición de la zona isotérmica y el termopozo, así como la configuración del material inerte se esquematizan en la Figura 31. Esta configuración se aseguró para no alterar las distancias de la ubicación de la zona isotérmica donde se empaca el catalizador.

**Figura 31.***Esquema del reactor catalítico.*

**3.2.2.2. Secado del Catalizador.** Una vez cargado el sistema catalítico en la zona isotérmica del reactor y descartada la presencia de fugas en el sistema, se pasa un corriente de nitrógeno de alta pureza a una presión inferior a 1 barg y una temperatura de 100 °C durante un tiempo de una hora, posterior el secado se termina con un corriente de hidrógeno de alta pureza manteniendo una presión de 100 psig.

**3.2.2.3 Humectación del catalizador.** Sin flujo de hidrógeno, se introdujo un flujo de diésel de alto contenido de azufre (5000 ppm de azufre) durante un tiempo de 3 horas hasta llevar el sistema a una presión de 1500 psi.

Se presentó una leve caída de la presión debido a la penetración de esta sustancia sulfurizante en los poros del catalizador. Se inicio un flujo de hidrógeno, las condiciones del sistema se llevaron a una presión de 1035 psi y un flujo de la corriente de diésel de 20.0 ml/h.

**3.2.2.4 Activación del Catalizador.** Se ajustó el flujo de hidrógeno para mantener una relación con la carga líquida de 600 LN/L, manteniendo el flujo de la corriente de diésel se cambia el alimento líquido por una corriente constituida por una mezcla de diésel con 2% v/v de Dimetildisulfuro (DMDS). Se lleva la temperatura del sistema hasta una temperatura de 310 °C; luego de mantener estas condiciones durante 12 horas se lleva el sistema a una temperatura de 180 °C.

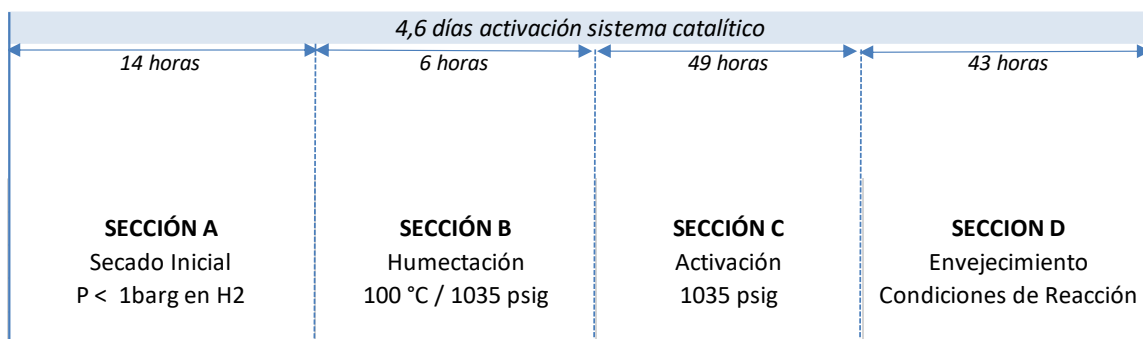
**3.2.2.5 Envejecimiento del Catalizador.** Para esta parte de la activación del sistema catalítico se cambió el alimento al gasóleo base VGO que se utilizó en las corridas experimentales y se ajustaron las condiciones de reacción que se utilizaron durante la experimentación, a saber: temperatura de 390 °C, presión de 1390 psig, ajuste de flujos de carga líquida y gaseosa a fin de garantizar una relación H<sub>2</sub>/carga Líquida de 650 LN/L, estos flujos corresponden a 11.9 Ln/h de hidrógeno y 18.2 mL/h de alimento líquido, equivalente a una velocidad espacial de 1.8 h<sup>-1</sup>; velocidad espacial con la que se inicia el diseño experimental para cada tipo de carga líquida (VGO o mezclas con aceite de pirólisis). Para las corridas experimentales posteriores se variaron estos flujos para modificar la velocidad espacial del sistema de reacción, en el rango entre 1.8 a 1.0 h<sup>-1</sup>, manteniendo siempre la misma relación hidrógeno carga líquida en cada caso.

Estas condiciones de reacción se mantuvieron mínimo durante 43 horas, tiempo en el cual las diferencias en densidad y contenido de azufre no variaban significativamente entre muestras tomadas en forma sucesiva (15 minutos) del producto. Esta es la forma de asegurar estado

estacionario del sistema catalítico activo y envejecido. La Figura 32 resume las etapas y los tiempos continuos asociados a la activación del sistema catalítico.

**Figura 32.**

*Etapas de la activación del sistema catalítico.*



### 3.2.3 Descripción de las Pruebas Experimentales en el Lecho Catalítico Activado

Una vez activo el sistema catalítico se procedió a desarrollar la experimentación propuesta, que consiste realizar corridas experimentales de hidrotratamiento del VGO base y mezclas con aceite de pirólisis al 1, 2 y 3 % v/v, a condiciones constantes de temperatura (390°C), relación hidrógeno-carga líquida (650 LN H<sub>2</sub>/L carga) y presión (1390 psi). Se modificó la severidad de la reacción a través de variaciones en la velocidad espacial en el rango entre 1.8 a 1.0 h<sup>-1</sup> y así obtener diferentes niveles de conversión, expresados según los grados de remoción de azufre y nitrógeno. A velocidades espaciales altas, menor tiempo de contacto y la severidad de la reacción es baja, se espera conversión baja. A velocidades espaciales bajas, mayor tiempo de contacto, la severidad de la reacción es alta y se espera alta conversión. La variación entre un rango de baja y alta conversión muestra el avance de las reacciones HDS y HDN.

Inicialmente se analiza este avance a través del hidrotratamiento del VGO como base de comparación de un producto hidrocarbonado, caracterizado analíticamente según la Tabla 1-6 del Capítulo 1. Se inicia el hidrotratamiento de esta carga base (VGO) a una velocidad espacial de 1.8

h-1 hasta 1.0 h-1. En cada serie experimental se retornó el sistema de reacción a la velocidad espacial inicial (1.8 h-1) para evaluar la desactivación del sistema catalítico mediante comparación de los niveles de remoción de azufre y nitrógeno a un antes y después que el sistema catalítico actuó en todos los niveles de conversión probados. Como ya se comentó, las demás condiciones de proceso, temperatura (390 °C), presión (1390 psig) y relación H<sub>2</sub>/carga líquida (650 LN/L carga) se mantuvieron constantes. El mismo diseño experimental se aplicó a cada una de las mezclas de gasóleo base VGO con aceite de pirólisis, a los porcentajes de mezcla del 1, 2 y 3 % v/v.

Los productos de reacción se caracterizaron para determinar los niveles de conversión HDS y HDN, así como para evidenciar cambios en las familias químicas presentes durante el hidropceso. El seguimiento a los niveles de remoción de compuestos azufrados y nitrogenados se utilizó para la determinación del orden de la reacción HSN y HSD y las constantes aparentes, como forma de cuantificar la actividad catalítica.

El efecto por la presencia del aceite de pirólisis en el VGO se determinará por las variaciones en estos parámetros de evaluación catalítica: la desactivación del catalizador, el nivel de conversión y la actividad catalítica.

Cada producto de reacción líquido muestreado dentro del desarrollo del diseño experimental, se tomó a las 24 horas de iniciar condiciones de reacción para la primera velocidad espacial, a las 28 horas para la segunda velocidad espacial, a las 36 horas para la tercera y a las 41 horas para la velocidad espacial de 1.0 h-1. En todos los casos se permitieron dos barridos completos del volumen total de la planta piloto para garantizar el estado estacionario correspondiente a la condición de severidad (velocidad espacial) aplicada. La muestra para caracterización analítica se tomó en el tercer balance. El diseño experimental completo, incluyendo



A manera de ilustración se presenta en la Figura 34 el aspecto del VGO base y de sus productos de hidrotratamiento a las diferentes condiciones de severidad (variaciones en la velocidad espacial)

**Figura 34.**

*Aspecto del VGO y de sus productos de hidrotratamiento.*



El hidrotratamiento, desde la condición de menor severidad (1.8 h<sup>-1</sup> LHSV) ya presenta un cambio significativo en la apariencia del producto respecto a la carga (VGO Base). Se cuantificaron los niveles de azufre y nitrógeno removido en cada nivel de conversión. En cada serie experimental, que contiene las diversas severidades de reacción aplicadas, se retornó a la condición de menor severidad para evaluar la pérdida de la actividad catalítica.

**3.3.1.1 Resultados VGO base y mezcla VGO aceite pirólisis 1% v/v.** Tanto el VGO como la mezcla con aceite de pirólisis al 1% v/v se hidrotrataron a las condiciones ya expuestas. La mezcla VGO-aceite de pirólisis se realizó en un dispositivo ultra-turrax, garantizando 8000 rpm durante un tiempo de 10 minutos. En este procedimiento se busca una favorecer la dispersión del aceite de pirólisis en el VGO, debido a su limitada solubilidad en los hidrocarburos. A través de esta dispersión se busca que el hidrocarburo transporte al bioaceite hasta el lecho catalítico activo para lograr la hidrodesoxigenación, protegiéndolo de las reacciones de polimerización por efecto térmico.

La Tabla 9 y la Figura 35 presentan las variaciones en la conversión de azufre total y nitrógeno total para cada condición de severidad, determinada por la velocidad espacial (LHSV,  $\text{h}^{-1}$ ). La conversión de compuestos azufrados y nitrogenados se calculó según las ecuaciones 7 y 8. En la Figura 36 se muestra en cada serie de líneas la conversión tabulada; en azul y gris las conversiones de azufre para el VGO y la mezcla al 1% v/v, respectivamente. En amarillo (VGO) y naranja (mezcla) las conversiones de nitrógeno total. Se graficó la conversión vs tiempo de contacto (inverso de la velocidad espacial).

$$\text{HDN}_{conv} = \left[ 1 - \frac{[N_f]}{[N_i]} \right] * 100$$

Ecuación 7

$$\text{HDS}_{conv} = \left[ 1 - \frac{[S_f]}{[S_i]} \right] * 100$$

Ecuación 8

Donde:

HDN *conv*: Conversión compuestos nitrogenados.

HDS *conv*: Conversión compuestos azufrados.

[N<sub>f</sub>]: concentración final nitrógeno total, después del hidrotratamiento.

[N<sub>i</sub>]: concentración inicial nitrógeno total, antes del hidrotratamiento.

[S<sub>f</sub>]: concentración final azufre total, después del hidrotratamiento.

[S<sub>0</sub>]: concentración inicial azufre total, antes del hidrotratamiento.

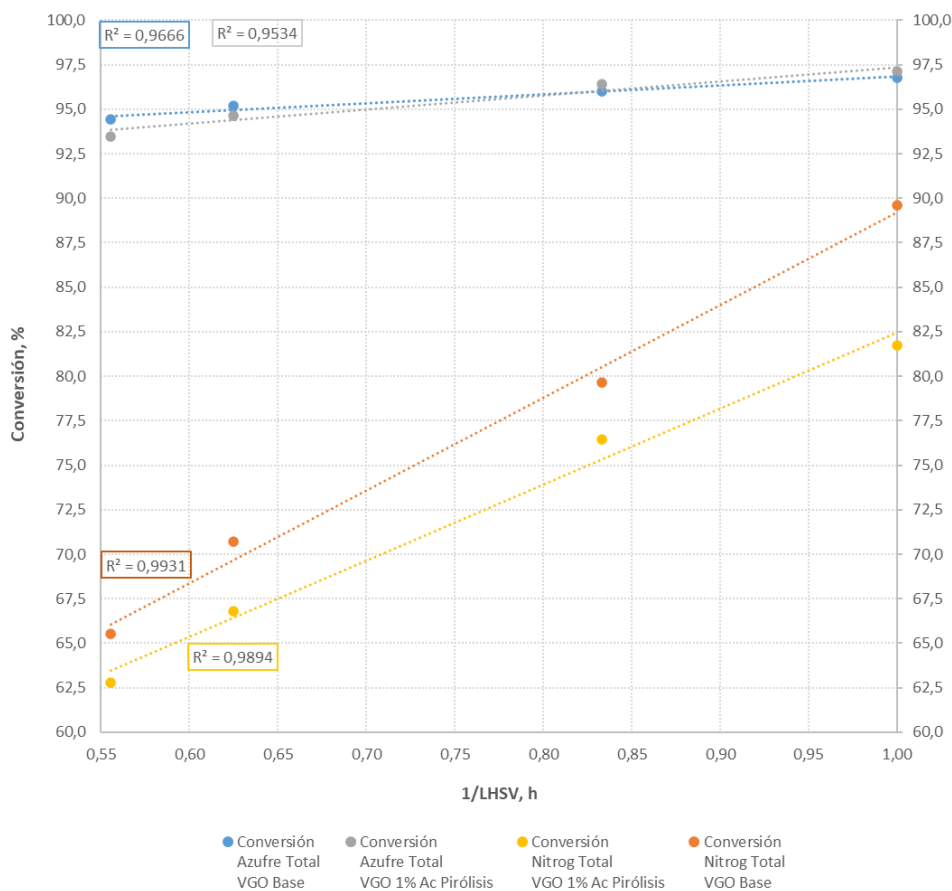
**Tabla 9.**

*Conversiones HDS y HDN para VGO y mezclas 1% v/v con aceite de pirólisis.*

		Gasóleo Base		Gasóleo 1% Aceite de Pirólisis	
LHSV, h <sup>-1</sup>	$\tau = 1/\text{LSHV}$	Conversión Azufre Total VGO Base	Conversión Nitrog Total VGO Base	Conversión Azufre Total VGO 1% Ac Pirólisis	Conversión Nitrog Total VGO 1% Ac Pirólisis
1,8	0,56	94,4	65,6	93,5	62,8
1,6	0,63	95,2	70,7	94,6	66,8
1,2	0,83	96,0	79,6	96,4	76,5
1,0	1,00	96,8	89,6	97,1	81,7

**Figura 35.**

*Comparativo conversiones HDS y HDN VGO y mezclas 1% v/v con aceite de pirólisis*



Se observa que las conversiones analizadas (HDS /HDN) presentan una relación lineal con el tiempo de contacto, tanto en el caso base como en la mezcla al 1% v/v. Respecto a la conversión en azufre, esta conversión es alta (94,4% en el VGO y 93,5 % para la mezcla al 1 % v/v) desde la condición de conversión menos severa. En ambos casos se logra una conversión muy alta de los compuestos azufrados, 96,8 % para el VGO y 97,1 % para las mezclas 1% v/v. No se observan diferencias significativas entre el caso base y la mezcla al 1% v/v con aceite de pirólisis para la conversión HDS (diferencias significativas respecto a la reproducibilidad del método experimental ASTM D5453, para los niveles evaluados es de 50 ppm de azufre. El apéndice I presenta los valores medidos para las concentraciones de azufre de la carga a hidrotreatar y de los productos de

hidrotratamiento). Este componente, al porcentaje de mezcla de prueba, no tendría efecto alguno en la hidrodesulfurización del hidrocarburo base.

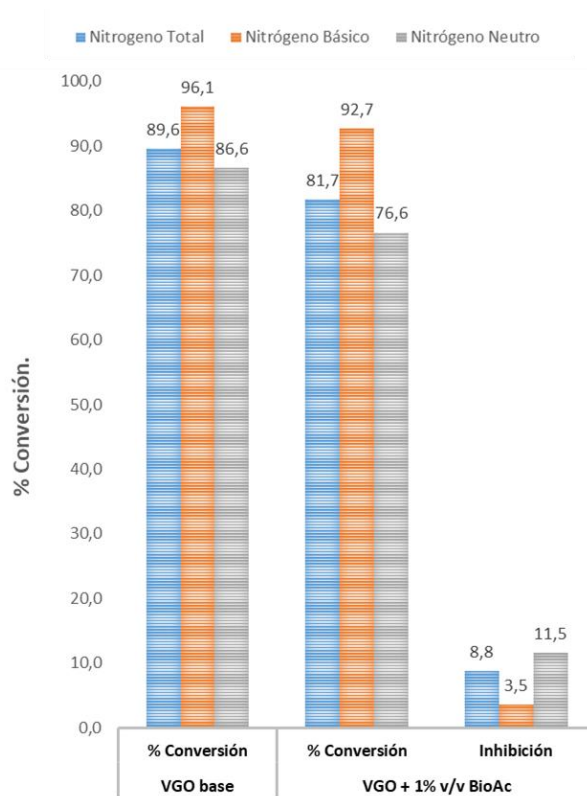
Respecto al hidrotratamiento de compuestos nitrogenados, la conversión en el VGO fue de menor proporción respecto a la remoción de los compuestos azufrados; se puede concluir que este tipo de compuestos son más resistentes al hidrotratamiento. Para las diferentes severidades de prueba esta conversión estuvo entre un 65,6 % y un máximo de 89,6%. Aproximadamente un 10% de los compuestos nitrogenados presentes son de naturaleza refractaria, estables a las condiciones de hidrotratamiento aplicadas. Comparando los resultados del VGO base con los reportados para el hidrotratamiento de la mezcla al 1% v/v se observó un descenso considerable en la conversión, en todas las condiciones de severidad; para la velocidad espacial de  $1,0 \text{ h}^{-1}$ , las conversiones fueron del 89,6 % (VGO) y del 81,7 % en la mezcla, la reproducibilidad del método estándar utilizado (ASTM D4629) para estos niveles de mediciones es de 15 ppm (El apéndice I presenta los valores medidos para las concentraciones de nitrógeno de la carga a hidrotatar y de los productos de hidrotratamiento). La presencia del aceite de pirólisis inhibió considerablemente esta reacción (HDN). Si se incorporara aceite de pirólisis el porcentaje de compuestos nitrogenados refractarios se duplicaría, al parecer los efectos inhibitorios que se puedan desarrollar impide la hidrodesnitrificación a los máximos niveles logrados con el hidrocarburo base.

En los hidrocarburos la distribución de los compuestos nitrogenados, como ya se ha indicado, está dada por aquellos de naturaleza básica y los de naturaleza neutra, según la disponibilidad del par de electrones no compartidos del átomo de nitrógeno. La determinación de los compuestos nitrogenados de naturaleza básica se determinó de forma directa según el estándar UOP 269; la diferencia entre esta determinación y la obtenida como nitrógeno total puede tomarse como la cantidad asociada a las especies neutras (Nguyen Minh Tuan, 2016).

Se analizó cual tipo de compuesto nitrogenado fue más susceptible a la inhibición detectada. La Figura 34 muestra que esta inhibición afecta en mayor proporción a los compuestos nitrogenados de naturaleza neutra (11.5 %) mientras que la afectación en los de naturaleza básica solo fue del 3.5%.

### Figura 36.

*Inhibición de compuestos nitrogenados mezcla VGO-aceite de pirólisis 1 % v/v.*



**3.3.1.2. Procedimiento para la preparación de mezclas superiores al 1% v/v.**

Manteniendo el mismo procedimiento de dispersión del aceite de pirólisis con VGO a través del equipo Ultra-Turrax se iniciaron las corridas experimentales al 2 % v/v. Horas después del inicio del hidrotratamiento de esta mezcla fue necesario suspender la corrida experimental debido a un incremento súbito de la presión del sistema, causado por un taponamiento de la línea de alimentación al reactor por depósitos de residuos carbonosos generados por el aceite de pirólisis presente.

La aplicación de este procedimiento de mezclado no fue suficiente para mantener al bioaceite en suspensión, una vez separado del hidrocarburo las reacciones repolimerización por efecto térmico fueron favorecidas. Nuevamente se materializó un efecto inhibitor del bioaceite debido a su inestabilidad térmica, en esta oportunidad se afectó la continuidad del proceso hidrogenante. La formación de coque se favorece a condiciones de ausencia de hidrógeno y catalizador (Ozagaca, y otros, 2018).

Se probó entonces una forma de obtener mayor estabilidad en la dispersión VGO-Bioaceite para las mezclas al 2 y 3 % v/v usando un procedimiento que consiste, en términos generales, en la formación de una premezcla de los componentes para luego someterla a pasos sucesivos a través de un sistema de filtros a una alta presión, entre dos cilindros de pistón flotante. En cada paso por el sistema de filtros el tamaño de gota del bioaceite se reduce hasta llegar a muy bajos tamaños. Se considera que esta reducción del tamaño de gota del bioaceite permitió el hidrotratamiento de las mezclas al 2 y 3 % v/v sin generar ningún tipo de obstrucción ni afectación de la continuidad del proceso, a diferencia de la mezcla al 2% preparada con Ultra-Turrax.

Este proceso de mezcla, denominado Microfluidización a Alta Presión (Ecopetrol, sf) fue desarrollado en los laboratorios del Centro de Innovación y Tecnología de Ecopetrol durante la

realización de trabajos experimentales relacionados con el comportamiento reológico de emulsiones de crudos pesados y extrapesados con agua. Estos trabajos permitieron la formulación de una metodología para preparar emulsiones agua en aceite a condiciones de yacimiento. Esta tecnología fue adaptada para dispersar con mayor efectividad el aceite de pirólisis en el VGO. En esta tecnología, la premezcla de aceite de pirólisis y VGO se pasó a través de filtros de 10 micras a presiones promedio de 3500 psi, hasta lograr tamaños de gota inferiores a 5 micras para el aceite de pirólisis. Este proceso viabilizó la operatividad de la planta piloto logrando así hidrotratar las mezclas VGO-Aceite de Pirólisis del 2 y 3 %.

La Figura 37 esquematiza lo evidenciado en las corridas experimentales; a la izquierda se resume la secuencia de las corridas de prueba. Las dos primeras corridas corresponden al VGO base y la mezcla al 1% v/v, se resalta la corrida fallida que correspondió a la mezcla del 2% v/v usando como procedimiento de mezclado un equipo Ultra-Turrax. En la parte derecha superior se presenta una imagen de esta mezcla, tomada en la línea de alimentación al reactor, la cual fue obstruida; se evidencia la separación de la dispersión inicial lo que produjo que el bioaceite rápidamente generara considerables cantidades de coque por efecto térmico. Al aplicar como procedimiento de mezclado la microfluidización a alta presión se logró una mezcla más homogénea y con la suficiente estabilidad para permitir el coprocesamiento de las mezclas al 2 y 3 % v/v. El aspecto de la microdispersion que se obtuvo con este procedimiento se muestra en la parte inferior derecha. El esquema indica que las mezclas al 2 y 3 % v/v se procesaron sin obturación de la planta piloto, luego de aplicar este procedimiento de mezclado.

**Figura 37.**

*Esquema de corridas experimentales y efecto de la microdispersión en la apariencia de las mezclas VGO-aceite de pirólisis.*

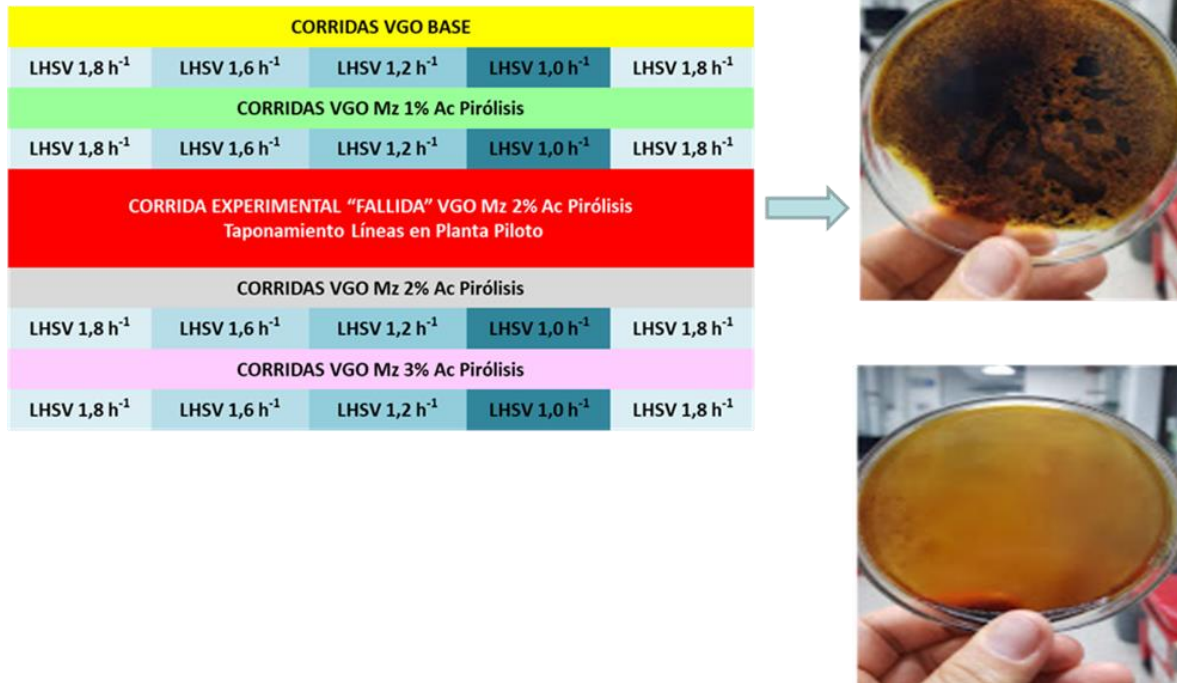


Imagen superior derecha muestra aspecto de la dispersión VGO-Ac pirólisis en la corrida experimental afectada por la obstrucción causada por una formación excesiva de coque. Imagen inferior derecha muestra el aspecto de la dispersión VGO-Ac pirólisis en corridas al 2 y 3% sin obstrucción, luego de garantizar un bajo tamaño de gota mediante microfluidización de alta presión.

**3.3.1.3. Dispersión Mecánica del Bioaceite en VGO para el Coprocesamiento.** Como ya se observó, la limitada solubilidad del aceite de pirólisis constituye otro problema a considerar durante el coprocesamiento con hidrocarburos. El bioaceite, bajo ciertas condiciones de mezcla, se separa fácilmente de la matriz hidrocarbonada; una vez separado, por la alta tendencia a la formación de residuos carbonáceos que tiene cuando se somete a condiciones de estrés térmico, genera coque antes y/o después del catalizador, obturando el flujo del líquido inviabilizando así la continuidad operativa. Se determinó durante el desarrollo experimental que se debía modificar la forma de mezclado de tal forma de contrarrestar la facilidad con que se genera la separación de fases (VGO y Bioaceite) y se propuso como una manera efectiva de lograrlo el incremento significativo de la dispersión del aceite de pirólisis en el VGO, a través de la microfluidización. El bajo tamaño de partícula permite que el bioaceite se mantenga muy disperso dentro del VGO evitando la rápida separación entre estas dos fases y permitiendo el transporte del bioaceite hacia el lecho catalítico. Se infiere además que esta alta dispersión favorece las reacciones de HDO sobre las de polimerización pues permitiría un contacto íntimo *bioaceite-hidrógeno-catalizador*, facilitando una mayor transferencia de masa del hidrógeno durante el coprocesamiento.

Se puede considerar que el proceso de microfluidización genera un efecto similar al causado por los cosolventes tales como el metanol, descrito en el esquema de la Figura 26, donde se busca favorecer la dispersión del bioaceite.

Se puede afirmar que más allá de la cantidad de bioaceite presente en la dispersión con VGO es muy importante la forma en que este bioaceite se encuentra disperso. Como se evidenció, dos porcentajes de mezcla iguales presentan resultados diametralmente opuestos. Un proceso de dispersión altamente efectivo sería fundamental en un esquema de coprocesamiento a escala industrial. Favorecer esta dispersión efectiva de forma mecánica puede ser de mayor viabilidad

técnica y económica respecto a otras opciones como el uso de cosolventes; la estabilidad de estas emulsiones motivó su aplicación en la preparación de las mezclas bioaceite-VGO para favorecer la mezcla durante el coprocesamiento.

Debido a la importancia de esta etapa en el coprocesamiento, se describe el equipo y procedimiento necesarios para lograr esta dispersión por microfluidización. El equipo se esquematizó en la Figura 36, está compuesto básicamente por cilindros de pistón flotante de desplazamiento positivo C1, C2 y C3; bombas de desplazamiento positivo (manuales y/o automáticas) B1 y B2; válvulas de paso, manuales y/o automáticas, V1 – V6; regulador de contra presión, diseñado para mantener la presión del cilindro receptor durante el proceso de preparación de la dispersión y filtros metálicos con tamaños de orificio entre 0.5 y 100 micras. Todo el equipamiento diseñado para operar a condiciones de alta presión (máximo 6000 psig).

El procedimiento para la preparación de la dispersión Bioaceite- VGO inicia con la formación de una premezcla mediante la aplicación de capas sucesivas de estos dos componentes; cada capa se forma por la adición de pequeños volúmenes de VGO y bioaceite hasta completar el equivalente a la fracción másica de cada uno. Se mezclan por adiciones consecutivas de pequeños baches de pulsos de volumen, primero un pulso de volumen de bioaceite seguido de un segundo pulso de volumen de VGO. Luego de preparar esta premezcla por pulsos de volumen, se homogeniza mediante la aplicación de agitación a través de un movimiento circular continuo durante 24 horas. Posterior a la preparación de la premezcla (mezclado por capas y homogenización) se realiza la dispersión propiamente dicha, procedimiento que consiste en el paso de la premezcla formada a través de un filtro de 10 micras ubicado entre los dos cilindros de pistón flotante. En cada paso por el sistema de filtros el tamaño de gota del bioaceite se reduce. Para cada paso por el arreglo de filtros se controla que el sistema no llegue a presiones que exceda los 4500

psig, condiciones de presión de operación de los equipos. Siguiendo este procedimiento se prepararon dispersiones de mezclas VGO-aceite de pirólisis al 2 y 3 % v/v. Las tres etapas del procedimiento se describen en más detalle a continuación:

- Etapa a. Preparación de fluidos y de equipos
- Etapa b. Preparación de la pre-mezcla
- Etapa c. Preparación de la dispersión.

#### Etapa A.

1. Cargar al cilindro C2 el gasóleo de vacío. Ajustar la presión final del cilindro a 1000 psi.
2. Cargar aceite de pirólisis en el cilindro C1, y presurizar dicho cilindro a la misma condición de presión del cilindro C2.
3. Realizar el montaje como se muestra en la parte superior de la Figura 3-10; el cilindro C3 (que recibirá cada uno de los pulsos de volumen) debe ubicarse en posición vertical. Verificar que el sistema no presente escapes de fluido.
4. Conectar una bomba de vacío a la válvula V3 del Cilindro C3 y evacuar el aire presente.
5. Presurizar con la bomba B2 el cilindro C3 hasta alcanzar la misma presión de los cilindros C1 y C2.

#### Etapa B.

1. Realizar los cálculos para determinar los volúmenes de bioaceite y VGO requeridos para preparar la pre-mezcla. Porción y número de pulsos a premezclar. Estos pulsos de volumen dependerán de la cantidad en volumen de dispersión que se desea preparar y al contenido de bioaceite en volumen que se desea que tenga la mezcla.

2. Inyectar isobáricamente (presión cuasi-constante) desde C1 la primera porción (batch) de bioaceite, acorde con las proporciones establecidas.

3. Inyectar isobáricamente desde C2 la primera porción (batch) de VGO con las proporciones establecidas en el numeral 1.

4. Repetir los pasos 2 y 3 hasta que el número total de baches de VGO y Bioaceite calculados en el numeral 1 hayan sido inyectados.

#### Etapa C.

1. La operación consistió en garantizar el bombeo entre los cilindros C2 y C3 (contiene la premezcla Bioaceite-VGO), de modo que el diferencial de presión al paso por los filtros F1 y F2 (10 micras) se encuentre alrededor de los 4500 psi y una temperatura de 40 °C, para permitir la fluidez del VGO. Temperaturas mayores puede genera polimerización del bioaceite.

2. Bombear desde el cilindro C3 a través del filtro F1, hasta que la totalidad del fluido en C3 se encuentre en el cilindro C2.

3. Cambiar el arreglo de válvulas V4, V5 y V6 para invertir el sentido de flujo.

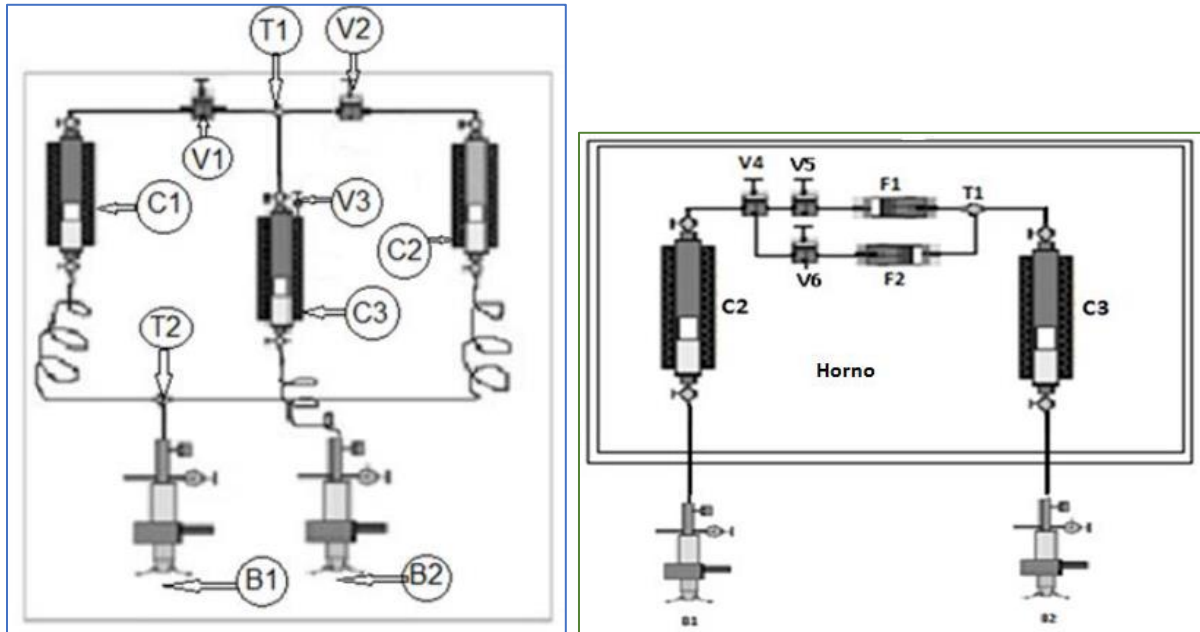
4. Bombear desde el cilindro C2 a través del filtro F2, hasta que la totalidad del fluido en C2 se encuentre en el cilindro C3.

5. Repetir el ciclo comprendido entre los pasos 2 a 4 hasta obtener el tamaño de gota requerido en el rango de 0.5 a 10 micras. Para la dispersión preparada VGO-Bioaceite se realizaron 10 ciclos completos.

6. La dispersión final se almacena en el cilindro C3.

**Figura 38.**

*Esquema Equipos Requeridos Microfluidización. La imagen superior esquematiza la preparación de la premezcla y la imagen inferior la dispersión a alta presión.*



**3.3.1.4 Resultados VGO Base y Mezclas VGO - Aceite Pirólisis 2 y 3 % v/v.** Una vez eliminada la afectación de la continuidad operativa de la planta piloto, tanto por efectos de la inestabilidad de la dispersión como por la inestabilidad térmica del bioaceite, se coprocesaron mezclas VGO – aceite de pirólisis al 2 y 3 % v/v. La tabla 10 presenta las variaciones en la conversión de azufre total y nitrógeno total para cada condición de severidad ( $LHSV\ h^{-1}$ ).

En la Figura 39 se muestra, para la mezcla al 2 % v/v, en cada serie de líneas la conversión tabulada; en azul claro y oscuro las conversiones de azufre para el VGO y la mezcla, respectivamente. En naranja (VGO) y verde (mezcla) las conversiones de nitrógeno total. Se graficó conversión vs tiempo de contacto (inverso de la velocidad espacial).

**Tabla 10.**

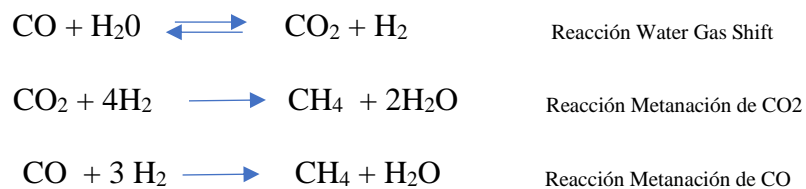
*Conversiones HDS y HDN para VGO y mezclas 2 y 3 %v/v con aceite de pirólisis.*

		Gasóleo Base		Gasóleo 2% Aceite de Pirólisis		Gasóleo 3% Aceite de Pirólisis	
LHSV, h <sup>-1</sup>	$\tau = 1/\text{LHSV}$	Conversión Azufre Total VGO Base	Conversión Nitrog Total VGO Base	Conversión Azufre Total VGO 2% Ac Pirólisis	Conversión Nitrog Total VGO 2% Ac Pirólisis	Conversión Azufre Total VGO 3% Ac Pirólisis	Conversión Nitrog Total VGO 3% Ac Pirólisis
1,8	0,56	94,4	65,6	94,7	67,8	95,2	68,4
1,6	0,63	95,2	70,7	95,4	70,4	95,8	71,6
1,2	0,83	96,0	79,6	97,2	81,3	97,7	82,8
1,0	1,00	96,8	89,6	97,9	88,4	97,9	89,8

Respecto a la conversión de los compuestos azufrados, los resultados fueron similares a los reportados para el coprocesamiento de la mezcla al 1 % v/v. Se presentan altas conversiones desde la condición de menor severidad (1.8 h<sup>-1</sup> LHSV) y se logran conversiones finales entre un 97 al 98 %. No se evidenció afectación significativa durante el coprocesamiento del aceite de pirólisis respecto a la conversión HDS.

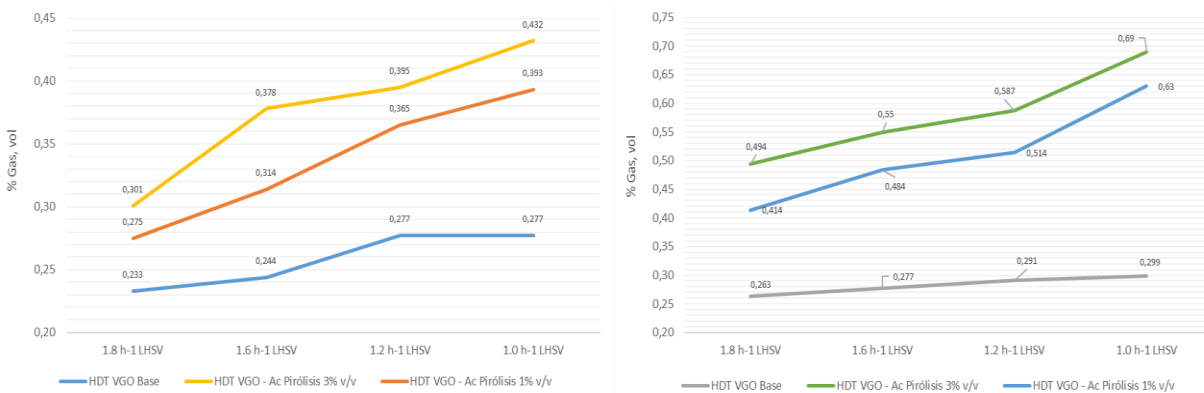
El coprocesamiento de todos los porcentajes de mezcla probados para el aceite de pirólisis, a las dos diferentes condiciones de mezclado, no reportó inhibición alguna de las reacciones HDS. La facilidad de reacción de los compuestos azufrados a las condiciones de hidrotratamiento de prueba pueden influir en este resultado. Por otra parte, el potencial efecto inhibitor de este tipo de reacciones por causa de los compuestos ácidos, identificados en la caracterización del bioaceite, que generan durante el coprocesamiento CO y CO<sub>2</sub> los cuales se pueden adsorber en los sitios activos del catalizador, no fue manifestado. El análisis cromatográfico de la fracción gaseosa de las corridas experimentales, presentados en la Figura 37, evidenció la presencia de CO y CH<sub>4</sub>, a mayores niveles en los productos gaseosos del coprocesamiento de las mezclas VGO-Biaceite. Estos niveles de CO y CH<sub>4</sub> se incrementaron con la severidad de la reacción. La cuantificación de CO<sub>2</sub> no fue posible con los sistemas analíticos disponibles. Se considera que la presencia de metano es una medida indirecta de la presencia de este compuesto.

La reactividad del agua presente, puede mantener el CO y CO<sub>2</sub> formado en equilibrio vía reacciones de corrimiento de agua y de metanación, las cuales se favorecen con la presencia de hidrógeno. De esta manera el agua presente, lejos de ser un agente un inhibidor ayuda a mitigar el impacto de la presencia de estos gases generados en la desoxigenación de los compuestos carboxílicos y carbonílicos. Este hecho sugiere que no es necesario algún pretratamiento del bioaceite de pirólisis crudo buscando eliminar el agua presente. El hidrógeno que puede ser formado via Water Gas Shift Reaction, es un aspecto a considerar en este tipo de coprocesamientos, puede llegar a considerarse un precursor de efectos promotores en el coprocesamiento (Reddy & Smirniotis, 2015).



**Figura 39.**

*Incrementos de CH<sub>4</sub> (izquierda) y CO (derecha) para el hidrot ratamiento de VGO base y mezclas aceite de pirólisis 1 y 3 % v/v.*

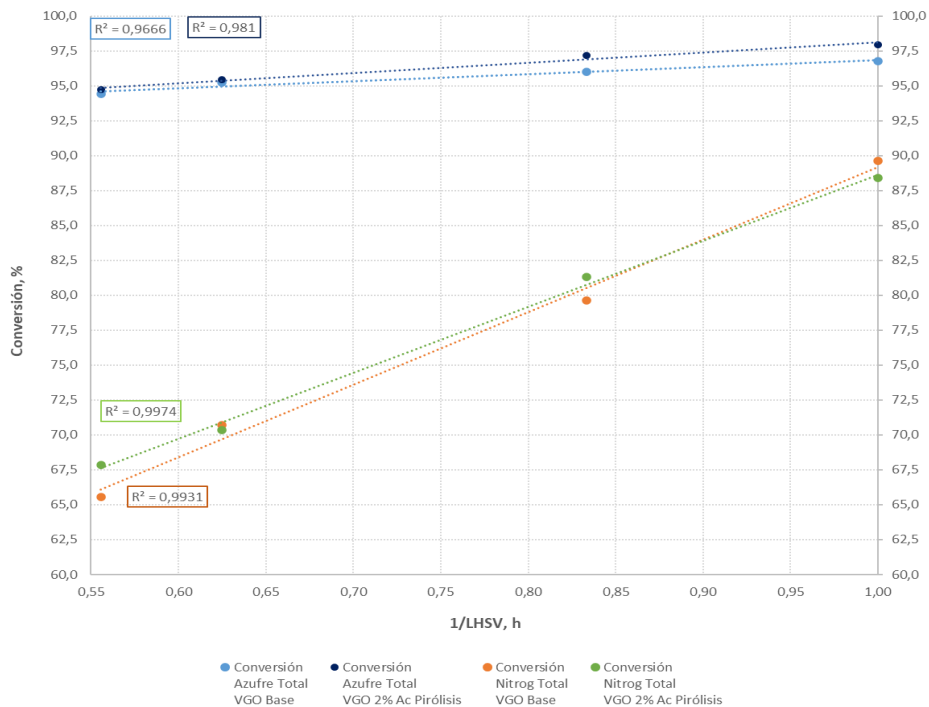


Respecto a la conversión de los compuestos nitrogenados, las mezclas con aceite de pirólisis retornan a los niveles encontrados para el hidrocarburo base. La microfluidización

permitiría llevar al bioaceite en dispersión al lecho catalítico para favorecer las reacciones hidrogenantes sobre las de polimerización, esto revierte el efecto inhibitor detectado para la hidrodesnitrificación de la mezcla al 1% v/v.

**Figura 40.**

*Comparativo conversiones HDS y HDN VGO y mezcla 2%v/v con aceite de pirólisis.*



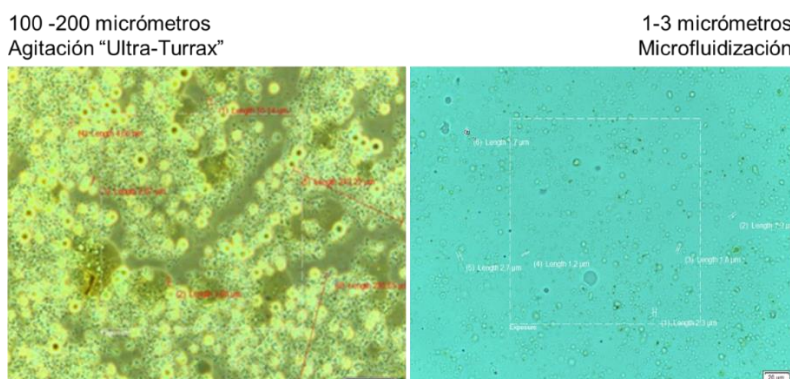
Los resultados obtenidos para los productos de reacción del coprocesamiento con la mezcla al 3% mostraron la misma tendencia y son del mismo orden a los presentados en la mezcla al 2 %; aun con un leve incremento de la cantidad de bioaceite, el proceso de mezclado fue lo suficientemente efectivo para mantener la dispersión lo suficientemente estable para permitir la continuidad operativa y la no afectación de las conversiones HDS y HDN.

La Figura 41 muestra un comparativo de imágenes al microscopio que señala el tamaño de gota que se logra en las dispersiones obtenidas con un equipo ultra turrax (100 -200 micras) y con el sistema de microfluidización a alta presión (1-3 micras). Al parecer un tamaño de gota en el

bioaceite entre 1 – 3 micras, favorece la transferencia de masa de hidrógeno en los micro volúmenes del bioaceite y de esta manera se ralentizan las reacciones de polimerización, formadoras de coque y que inhiben los sitios activos del catalizador. Un mayor tamaño de gota, como el que se presenta en la dispersión realizada con el sistema de Ultra Turrax, para la mezcla al 1 % v/v, si bien permitió también llevar al bioaceite en dispersión al lecho catalítico, su mayor tamaño puede reducir el contacto efectivo *Bioaceite-Catalizador-Hidrógeno* y parte del bioaceite presente puede generar ciertos contenidos de coque que afecta la conversión HDN.

### Figura 41.

*Tamaños de gota del aceite de pirólisis en dispersión con VGO. Izquierda mezcla VGO-Ac pirólisis 1% v/v con Ultra-Turrax. Derecha Mezcla VGO-Ac pirólisis 3% v/v con Microfluidización.*



Un comparativo general de los resultados encontrados entre el gasóleo base y las mezclas con bioaceite dan cuenta que la afectación entre las reacciones HDS y HDN son diferentes y que los efectos por la tendencia a la formación de coque por parte del bioaceite son los más evidentes. El coque formado afectaría en mayor grado las reacciones de HDN sobre la remoción de azufre.

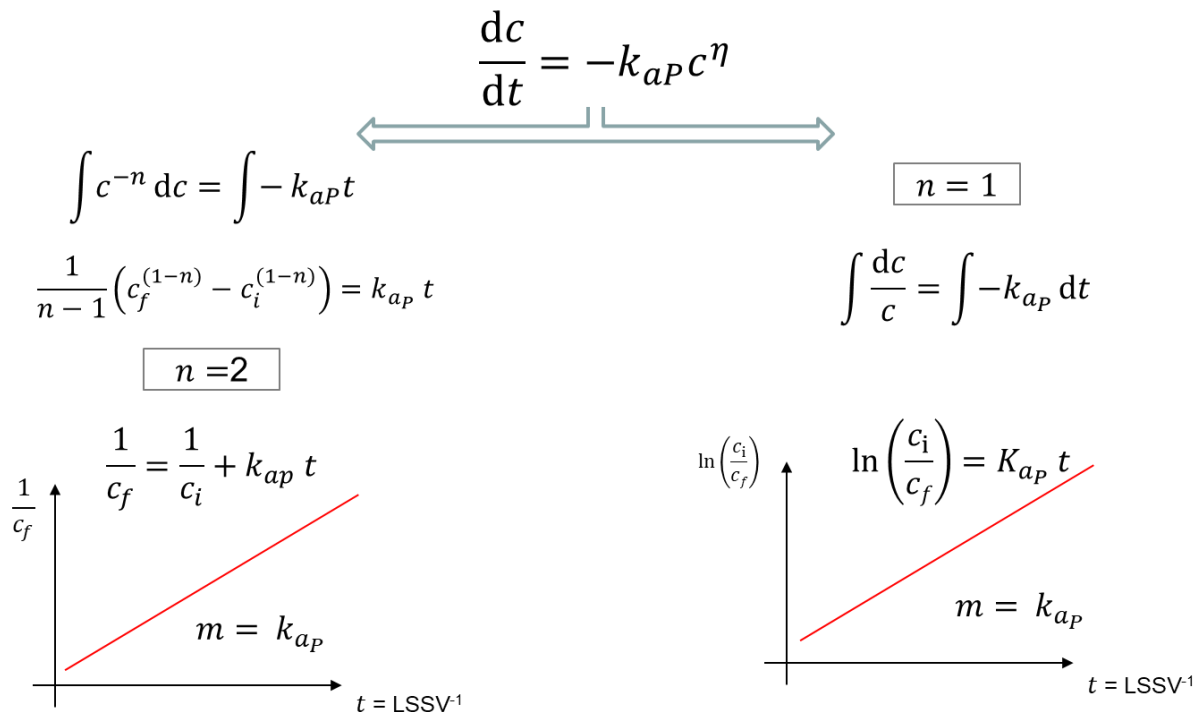
### 3.3.2 Evaluación de la Actividad Catalítica para las Reacciones HDS y HDN

La eficiencia del proceso de hidrot ratamiento y la afectación de esta por la presencia del aceite de pirólisis se evaluó por medio de la comparación de las constantes aparentes de velocidad para la remoción de azufre ( $k_{ap-HDS}$ ) y nitrógeno ( $k_{ap-HDN}$ ).

La constante aparente de velocidad para las reacciones HDS y HDN se determinó a partir de la ley de potencias. Se analizó la variación de la concentración de los compuestos azufrados y nitrogenados durante el avance de la reacción en el tiempo, avance dado por las diferencias en la severidad de la reacción. Previamente se evaluó el orden de reacción al cual se ajustan los datos experimentales obtenidos durante la conversión en el tiempo. Según el orden de reacción obtenido (primer o segundo orden) se tomó el modelo matemático a utilizar para calcular la constante aparente a través de una regresión lineal. La Figura 42 resume lo expuesto.

**Figura 42.**

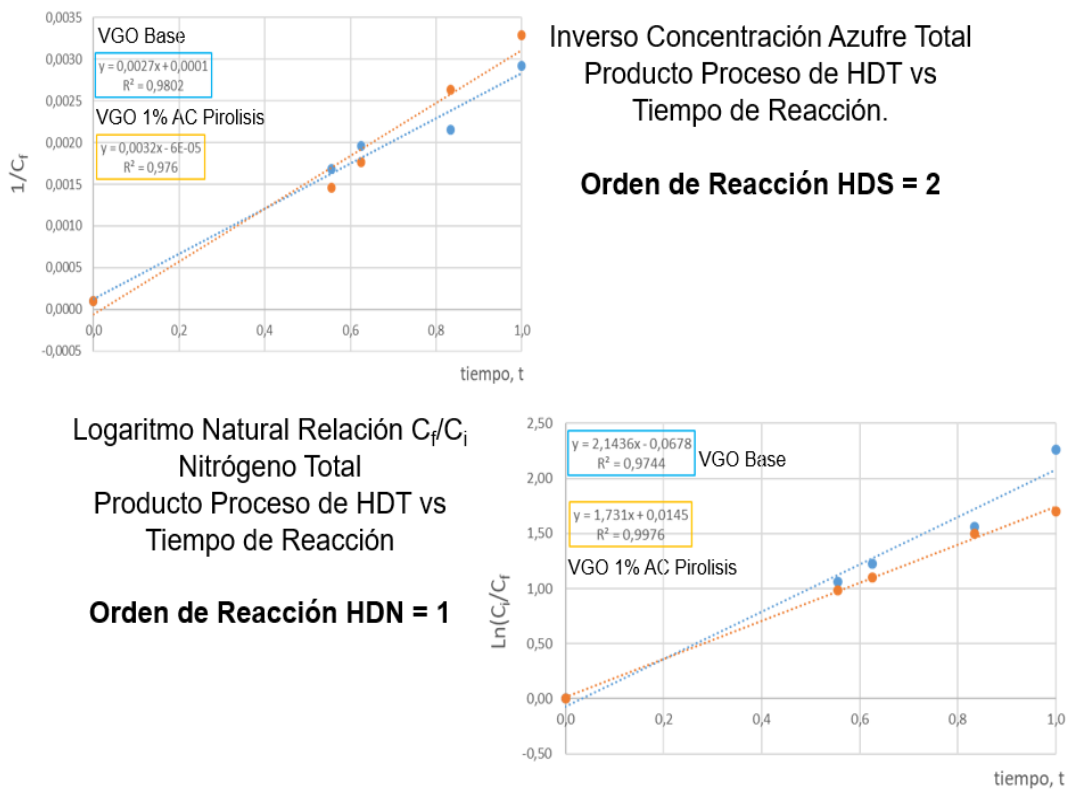
*Estimación del orden de reacción y cálculo de la constante aparente de velocidad.*



Se tomaron las concentraciones obtenidas de azufre y nitrógeno para cada severidad en prueba y se graficaron en función del tiempo, asumiendo órdenes de reacción 1 y 2. Para la conversión de los compuestos azufrados se observó que los datos experimentales se ajustaron a un orden de reacción 2. Los datos experimentales de la remoción de compuestos nitrogenados se ajustaron a un orden de reacción 1. La Figura 43 presenta estos ajustes para las reacciones del gaseo base (VGO Base) y la mezcla al 1% VGO- Aceite de pirólisis.

**Figura 43.**

*Determinación del orden de reacción para los procesos HDS y HDN.*



Conociendo el orden de reacción para la remoción de azufre y nitrógeno se realizó la determinación de las constantes aparentes de velocidad usando las ecuaciones 9 y 10, la primera para la reacción de HDS y la segunda para la reacción HDN. En cada caso, la constante aparente  $k_{ap}$  corresponde a la pendiente de la recta.

Ecuación 9. Orden de Reacción 2 para HDS.

$$\frac{1}{c_f} = \frac{1}{c_i} + k_{ap} t$$

$$\ln\left(\frac{c_i}{c_f}\right) = K_{ap} t$$

Ecuación 10. Orden de Reacción 1 para HDN.

La Tabla 11 resume el orden de reacción, la constante aparente calculada y el coeficiente de determinación de la regresión aplicada para cada tipo de reacción HDS y HDN. Similar a lo evidenciado en la cuantificación de las conversiones, el aceite de pirólisis no tendría una afectación inhibitoria en la constante aparente de velocidad de las reacciones HDS.

Respecto a las constantes de velocidad HDN se observa un efecto inhibitorio en la velocidad cuando se coprocesa aceite de pirólisis al 1% v/v disperso a través de la agitación por Ultra-Turrax. Estas velocidades de reacción se normalizan, respecto al hidrocarburo base, en las mezclas que se dispersaron mediante microfluidización, en donde, como ya se ha indicado, los efectos por generación de coque por parte del bioaceite pueden mitigarse.

**Tabla 11.**

*Constantes Aparentes HDN y HDS. VGO Base y Mezclas con Aceite de Pirólisis.*

Producto a Hidrotratar	Temperatura de Reacción: 390°C			
	$k_{ap}$ - HDS / n=2 (ppm <sup>-1</sup> * h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_{ap}$ - HDN / n=1 (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
VGO Base	0.0027	0.9802	2.1436	0.9744
VGO + Ac Pirólisis 1% v/v	0.0032	0.9760	1.7310	0.9976
VGO + Ac Pirólisis 2% v/v	0.0046	0.9500	2.2277	0.9977
VGO + Ac Pirólisis 3% v/v	0.0046	0.9368	2.0379	0.9977

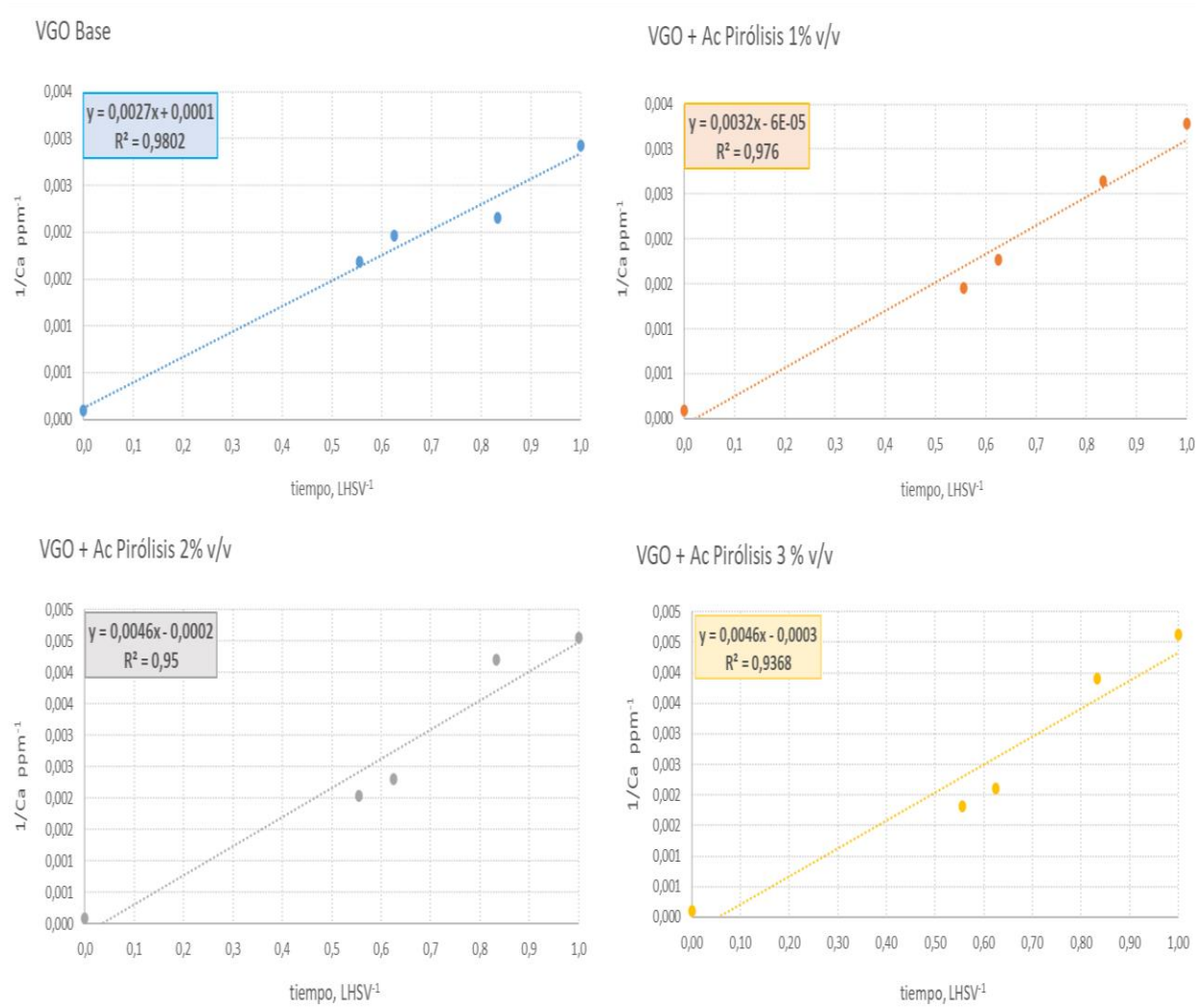
Los resultados de la regresión aplicada a los datos experimentales se presentan en las Figuras 44 y 45 para las reacciones de HDS y HDN. El efecto inhibitorio descrito para la mezcla 1% de aceite de pirólisis se evidencia en un descenso muy marcado en la constante de velocidad de las reacciones de HDN; en la remoción de los compuestos azufrados el efecto es muy leve, la alta reactividad a las condiciones de severidad a las cuales se llevaron a cabo las corridas experimentales también pueden influir en este hecho; corridas experimentales complementarias a otros niveles de conversión, más bajos, podrían llegar a mostrar algún efecto por acción del aceite de pirólisis.

En las mezclas al 2% y 3% de aceite de pirólisis con VGO la afectación en las constantes de velocidad no fueron evidenciadas. Como ya se ha indicado, el hecho de llevar al aceite de pirólisis en un tamaño de gota entre 1- 3 micras favorece el proceso considerablemente.

Un bajo tamaño de gota puede favorecer, además de mantener efectivamente al bioaceite en suspensión en el seno del hidrocarburo, una mejor transferencia de masa G-L con el hidrogeno en el lecho catalítico y de esta manera favorecer la hidrodeshidrogenación sobre las reacciones de polimerización en el bioaceite.

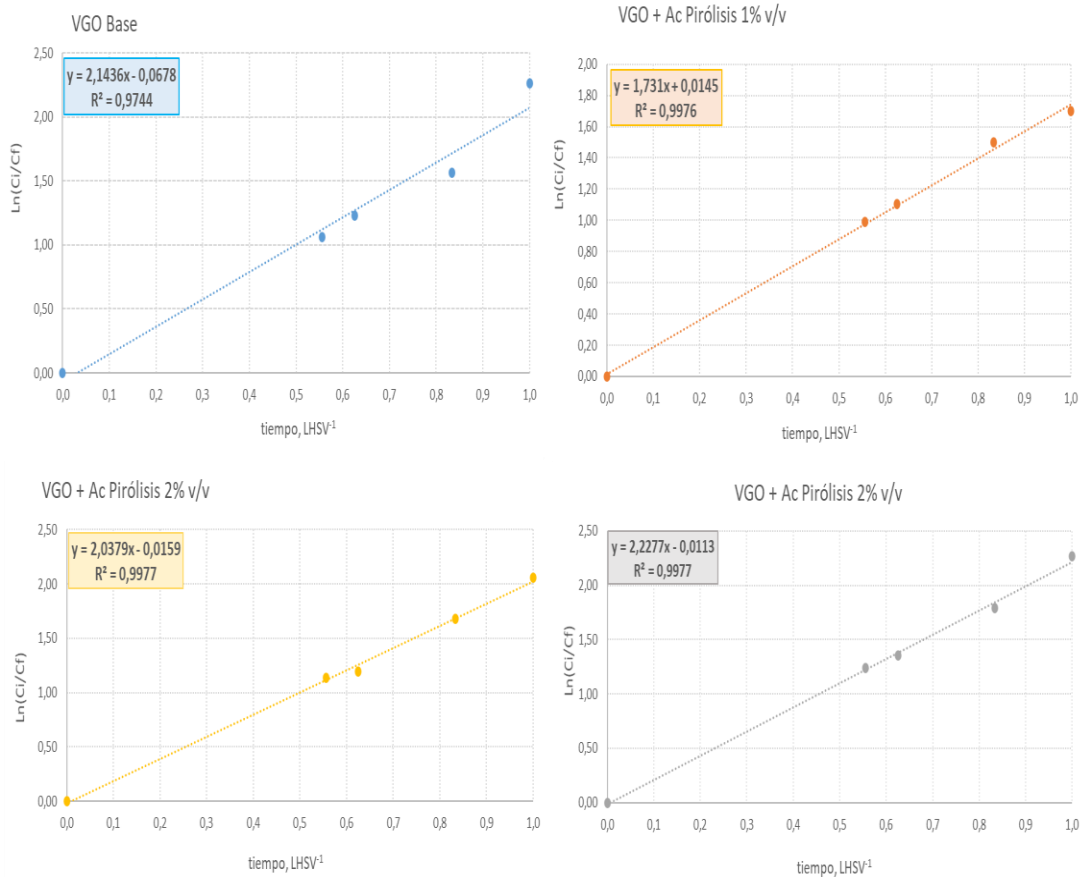
**Figura 44.**

*Determinación de las constantes de velocidad HDS para las reacciones de hidrotratamiento VGO base y mezclas con aceite de pirólisis.*



**Figura 45.**

*Determinación de las constantes de velocidad HDN para las reacciones de Hidrotratamiento VGO base y mezclas con aceite de pirólisis.*



### 3.3.3 Evaluación de la desactivación del catalizador

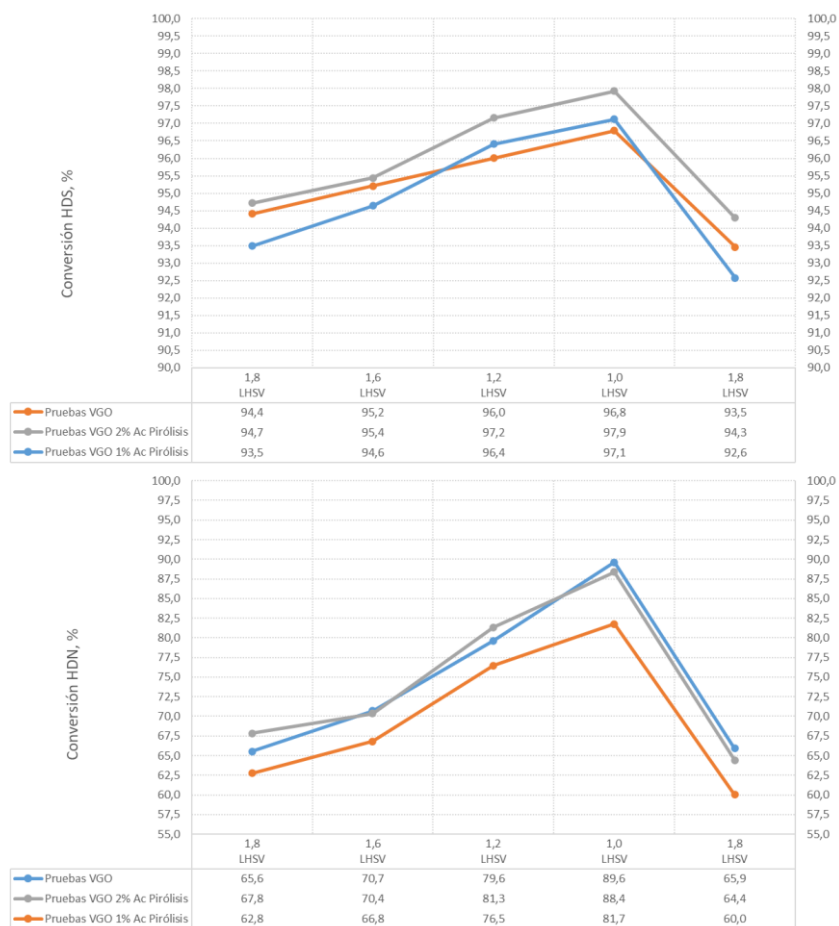
Se analizó la desactivación del catalizador para determinar si los cambios analizados están en función del control cinético y no debidos a desactivación del sistema catalítico. Luego de hidrotratar cada carga líquida a todas las condiciones de severidad de la prueba, se retornó el sistema de reacción a la primera condición de severidad para comparar su nivel de conversión. La incertidumbre en la medición del equipo piloto de prueba sugiere que no debe existir una diferencia superior al 5% entre estas dos conversiones (severidad 1.8h<sup>-1</sup> LHSV inicial y final). La Figura 44 resume los resultados obtenidos. Para la conversión HDS del VGO base y las mezclas con aceite

de pirólisis al 1 y 2 % v/v señala que las pérdidas por actividad catalítica están alrededor del 1%, no se presentó pérdida significativa de la actividad catalítica durante el desarrollo del diseño experimental. Para las conversiones HDN, las pruebas con VGO base no muestran diferencia alguna en la actividad del catalizador, las pruebas con mezclas con bioaceite muestran un leve pérdida (2.8% para la mezcla al 1% v/v y 3.4 % para la mezcla al 2%). Estas diferencias están dentro de la tolerancia experimental, no obstante se sugieren pruebas complementarias en corridas catalíticas de larga duración.

Cuando se compara la caracterización de los catalizadores gastados luego de las corridas experimentales que hidrotrataron el VGO base y la mezcla con bioaceite al 1% v/v con aquellas que hidrotrataron las mezclas al 2 y 3 % v/v se observó, para el primer caso, un descenso en el área, diámetro y volumen de poro, causado por la mayor cantidad de coque depositado, evidenciado por el contenido de carbon determinado según el método estandar ASTM D5291. Ver apéndice H. Es probable que en las pruebas de larga duración sugeridas se presente una desactivación más rápida a condiciones de mezclado VGO - Bio-oil donde el tamaño de gota del bioaceite favorezca las reacciones de polimerización que generan coque y que además de reducir la conversión de compuestos nitrogenados reduzcan el tiempo en que se mantiene activo el catalizador de hidrotratamiento.

**Figura 46.**

*Evaluación de la pérdida de actividad catalítica VGO y mezclas aceite de pirólisis al 1% y 2 % v/v.*



### 3.3.4 Comparativo Global de los Cambios en Composición de las Familias por la Reacción

El avance de la conversión catalítica también se puede analizar mediante el seguimiento a las diferentes agrupaciones de familias durante el hidrotratamiento. El VGO base y sus productos de reacción, así como los productos de hidrotratamiento de las mezclas con aceite de pirólisis (1%, 2% y 3% v/v) fueron caracterizados por Cromatografía de Gases acoplada a un detector de masas y de ionización en llama (GC-SCD-FID), con una configuración especial de puerto de inyección y columna de alta temperatura (Equipo Agilent 7890 MSD 5975); metodología desarrollada por el

Laboratorio de Cromatografía del Centro de Innovación y Tecnología de ECOPETROL, para especiar el contenido de parafinas y aromáticos.

Inicialmente se analizó el avance del hidrotratamiento del VGO base a las diferentes condiciones de severidad (velocidad espacial en el rango entre 1.8 a 1.0 h<sup>-1</sup>). La especiación por el método cromatográfico descrito normaliza las señales en compuestos saturados y aromáticos. Dentro de los compuestos saturados se identificaron parafinas y compuestos nafténicos: mono, di y tri cicloparafinas. Dentro de los compuestos aromáticos se identificaron derivados mono, di, tri, tetra y penta ++. La tabla 12 presenta el contenido general de saturados totales y aromáticos totales del VGO base y sus productos de reacción. La Figura 47 presenta en detalle la composición de cada uno; las líneas punteadas para los componentes saturados y las continuas para los aromáticos. De los componentes totales se observa que el avance de la reacción genera un incremento leve de la fracción saturada y un descenso de la fracción aromática, en el mismo orden; esto sugiere que el global de la reacción de hidrotratamiento corresponde a una hidrogenación de los compuestos aromáticos sin un alto grado de reacciones de craqueo. Los cambios por reacción entre estos dos tipos de componentes son más pronunciados en la condición de mayor severidad (LHSV 1.0 h<sup>-1</sup>). La hidrogenación de compuestos aromáticos tendría asociada la remoción de heteroátomos, como ya se presentó.

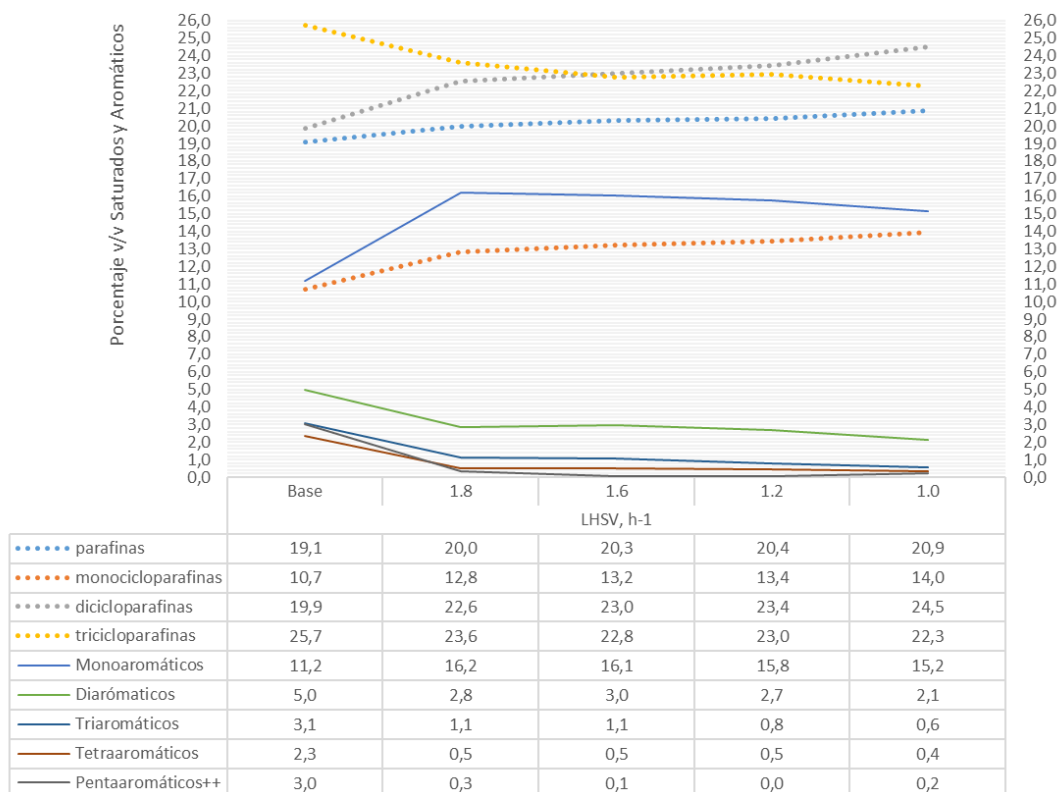
**Tabla 12.**

*Distribución de compuestos saturados y aromáticos VGO y sus productos de hidrotratamiento.*

Tipo de Compuesto	LHSV, h <sup>-1</sup>				
	Base	1.8	1.6	1.2	1.0
Saturados, % v/v	75,4	79,0	79,3	80,3	81,6
Aromáticos, % v/v	24,6	21,0	20,7	19,7	18,4

Figura 47.

Composición detallada saturados y aromáticos VGO y sus productos de hidrotratamiento.



De la composición detallada de los productos de reacción se observa que el incremento en los compuestos saturados es dado principalmente por los contenidos de las cicloparafinas, (mono y di), resultantes de la hidrogenación de los compuestos mono y diaromáticos. El contenido de parafinas se incrementa en menor grado a lo largo de la severidad del proceso, este leve incremento puede estar asociado a la remoción de compuestos azufrados y nitrogenados alquílicos, tipo sulfuros, mercaptanos, aminas y nitrilos, todos estos de fácil remoción en el hidrotratamiento y de bajas concentraciones en este tipo de hidrocarburos (Nguyen, y otros, 2019). Las parafinas cíclicas condensadas (3 o más ciclos) registran un considerable descenso y podría estar asociada a eventuales reacciones de apertura de anillos. Respecto a los compuestos aromáticos, se observa que la tendencia general de reducción es causada por la saturación de los di, tri y poliaromáticos.

Esta saturación de compuestos policíclicos produce un incremento en la concentración de compuestos monoaromáticos.

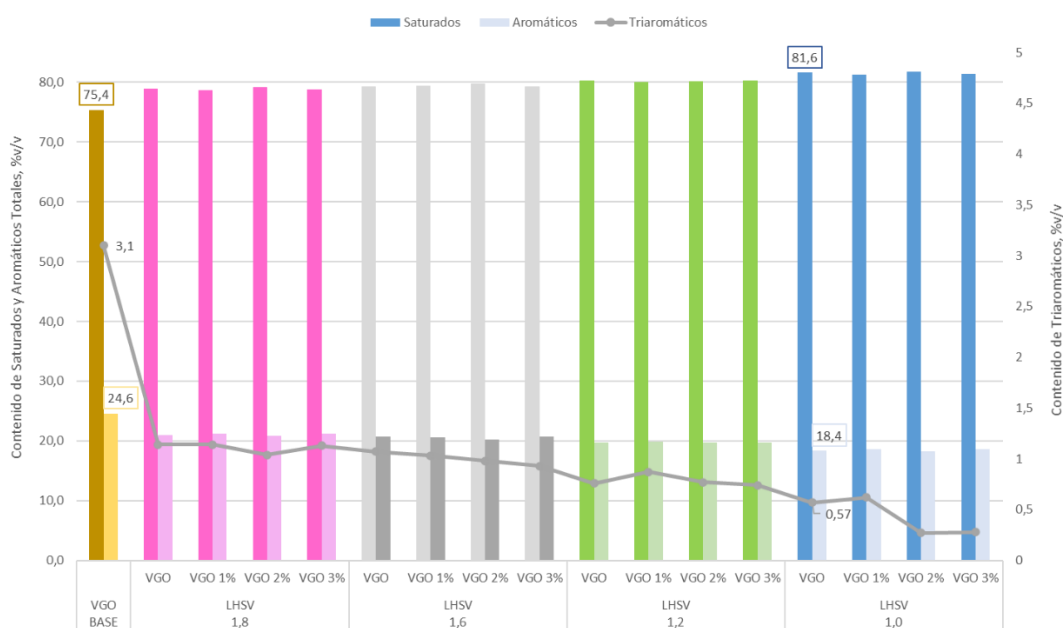
A continuación se presenta el análisis de la especiación para los productos de reacción de las mezclas de VGO con aceite de pirólisis. La especiación obtenida por la caracterización cromatográfica se muestra en la Figura 46. Se observa nuevamente la tendencia ya establecida para los contenidos de saturados y aromáticos totales; en este comparativo se hace énfasis en el contenido de triaromáticos. Se muestran agrupaciones constituidas por el VGO base, sus productos de reacción y los obtenidos del hidrotratamiento de las mezclas con aceite de pirólisis para las diferentes severidades. Las barras en tono oscuro representan el contenido de saturados. Las barras en tono claro representan el contenido de aromáticos. Los contenidos de saturados y aromáticos (%v/v) se muestran en el eje izquierdo de la gráfica. La línea continua en gris representa el contenido de triaromáticos (%v/v) cuyos valores se presentan en el eje derecho.

La presencia del aceite de pirólisis no modifica la tendencia de incremento de saturados y reducción de aromáticos. Esta tendencia depende del incremento en la severidad de la reacción; para la mayor condición de severidad, en todos los casos, se presenta el máximo contenido de saturados. El descenso en el contenido de triaromáticos parece ser más pronunciado en los productos de reacción con contenidos de aceite de pirólisis entre un 2 y 3 % v/v (comparando los productos obtenidos para la mayor condición de severidad,  $1.0 \text{ H}^{-1} \text{ LHSV}$ ) y que fueron obtenidos luego de garantizar una alta dispersión del aceite de pirólisis dentro del VGO base. El descenso en el contenido de triaromáticos está asociado a una saturación más efectiva, aunque es un efecto leve, puede pensarse que el bioaceite pueda promoverla. Es posible que durante el hidrotratamiento del bioaceite pueda generarse gas de síntesis que involucre la formación de hidrógeno in situ vía reacción de corrimiento de agua (WGSR). Estas reacciones se pueden favorecer a la par con las de

hidrodesoxigación catalítica, que como ya se ha discutido pueden ser promovidas asegurando una alta dispersión del bioaceite en el VGO. La evidencia de la presencia de gases de síntesis, metano y CO, en mayor proporción para el hidrotatamiento de la mezcla VGO – Aceite de pirólisis al 3 % v/v.

### Figura 48.

*Composición detallada de compuestos saturados y aromáticos VGO y mezclas VGO – aceite de pirólisis y sus productos de hidrotatamiento.*

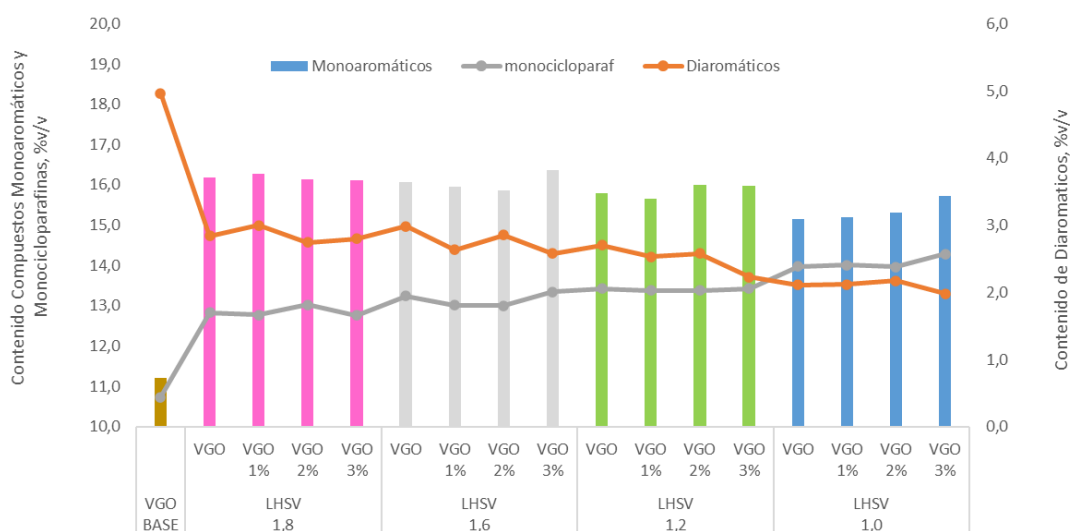


Como se ha discutido, la conversión de compuestos aromáticos, en su mayoría, está asociada a una redistribución entre los compuestos mono, di y triarómicos debido a la saturación de los mismos. La Figura 49 permite observar en mayor detalle esta redistribución. Se compara nuevamente el VGO y sus productos de hidrotatamiento, así como los productos de reacción de las mezclas con Bioaceite. Las barras, agrupadas a diferentes colores según la condición de severidad, representan el contenido de monoarómicos y se muestra en el eje izquierdo (%v/v). La línea continua en gris representa el contenido de Monocicloparafinas y su contenido (%v/v) se

muestra también en el eje izquierdo. La línea continua en naranja representa el contenido de diaromáticos y su contenido (%v/v) se muestra en el eje derecho. El contenido de monoaromáticos se incrementa debido a la hidrogenación de los compuestos condensados, a la vez que su hidrogenación origina un incremento en los compuestos nafténicos de un anillo. Se observa que esta redistribución de compuestos aromáticos tampoco se ve afectada por la presencia de aceite de pirólisis en las mezclas.

**Figura 49.**

*Especiación de monocicloparafinas, mono y di aromáticos VGO y mezclas VGO – aceite de pirólisis y sus productos de hidrotratamiento.*

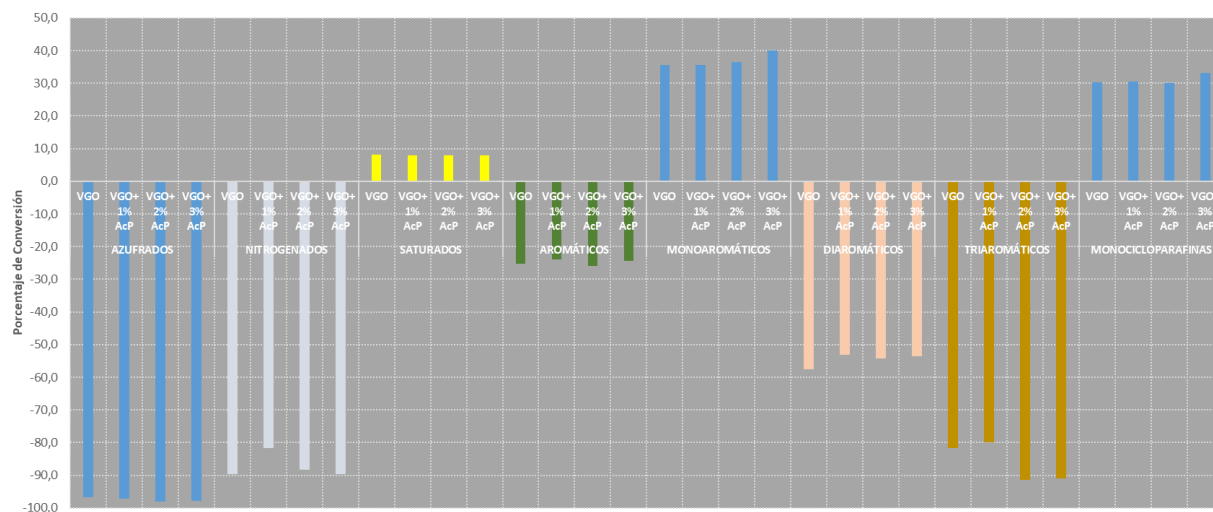


La eliminación de compuestos azufrados y nitrogenados, así como la hidrogenación de los compuestos aromáticos constituyen las reacciones que se presentan durante el hidrotratamiento del hidrocarburo base y sus mezclas con bioaceite, a las condiciones de reacción aplicadas. No se evidenció afectación en la mayoría de estas reacciones por la presencia del aceite de pirólisis, a excepción de la remoción de nitrógeno, que bajo ciertas condiciones de mezclado del aceite de pirólisis produjo una inhibición de la reacción. La Figura 50 resume los cambios en la evolución global de compuestos durante el hidrotratamiento del VGO base y sus mezclas. El comparativo se

realizó tomando como referencia la condición de mayor severidad LHSV  $1.0 \text{ h}^{-1}$ . Los compuestos azufrados, medidos como azufre total, tienen una reducción promedio del 97 %, los remanentes corresponderían a compuestos refractarios constituidos por constituyentes aromáticos condensados. La presencia de bioaceite no altera la remoción de este heteroátomo, respecto al hidrocarburo base. Los compuestos nitrogenados, tienen una reducción menor que los azufrados, son compuestos más refractarios, la reducción del VGO base es del 89%. La presencia de bioaceite afecta significativamente esta reducción para la mezcla al 1% v/v, la reducción disminuye al 81.7 %; la reducción se recupera a niveles similares al VGO base para las demás mezclas, luego de favorecer una dispersión más estable del bioaceite dentro del VGO. Los componentes saturados y aromáticos no presentaron considerables variaciones por la presencia del aceite de pirólisis, solamente se evidenció un efecto leve en la reducción del contenido de compuestos triaromáticos en la mezcla al 3% v/v.

### Figura 50.

*Resumen general del efecto del aceite de pirólisis en las reacciones simultáneas de hidrotatamiento del VGO y sus mezclas con aceite de pirólisis.*



*Nota:* Se analizó únicamente el efecto a la condición de mayor severidad en cada caso (1,0 LHSV).

### 3.4 Conclusiones del Capítulo

La presencia del aceite de pirólisis en el hidrotratamiento de hidrocarburos impacta la eficiencia del proceso de forma diferente según el tipo de heteroátomo a remover. Bajo las condiciones de reacción estudiadas, la remoción de azufre registró porcentajes de conversión superiores al 94%, incluyendo la condición de menor severidad probada. La presencia del aceite de pirólisis no afectó los parámetros de medición analizados en la hidrodesulfurización, a diferencia de la hidrodesnitrificación, en donde a condiciones de mezclado que limiten su dispersión en el VGO impacta de forma negativa a los niveles de remoción de nitrógeno y la constante aparente de velocidad HDN.

Bajo las condiciones de reacción estudiadas, la remoción de nitrógeno del hidrocarburo base mantuvo porcentajes de conversión entre el 65 y el 90%, niveles inferiores a la remoción de azufre, lo que evidencia el mayor carácter refractario al hidrotratamiento de las especies nitrogenadas. La inhibición evidenciada por efecto del aceite de pirólisis en la mezcla al 1% v/v redujo en un 8% esta eficiencia de conversión. La remoción de especies nitrogenadas neutras se inhibe en mayor proporción que la remoción de especies nitrogenadas de naturaleza básica. Se evidenció una inhibición del 11,5 % en la conversión de las especies neutras; la afectación en las especies de carácter básico fue del 3,5%.

La afectación del hidrotratamiento por causa del aceite de pirólisis, más allá del porcentaje de mezcla, depende de la manera en que se disperse dentro del hidrocarburo. La naturaleza oxigenada del bioaceite limita su solubilidad en el VGO, razón por la cual el grado de dispersión en la matriz hidrocarbonada es fundamental para permitir que sus moléculas presentes lleguen de forma efectiva al lecho catalítico activo en donde en contacto con hidrógeno se favorezcan las reacciones de hidrodesoxigenación. Una dispersión poco efectiva puede promover la

polimerización del bioaceite por efecto térmico. Un tamaño de gota de bioaceite entre 1 y 3 micras favorecería la transferencia de masa del hidrógeno permitiendo la hidrodeshidrogenación efectiva, sin efecto inhibitor alguno.

La microfluidización probó ser una estrategia válida para garantizar una dispersión altamente efectiva que viabilice el coprocesamiento del aceite de pirólisis en unidades de hidrotratamiento. La mezcla VGO- aceite de pirólisis al 1% v/v se preparó por medio de un dispersor tipo ultra-turrax. El hidrotratamiento de esta mezcla reportó un efecto inhibitor en las reacciones HDN; cuando se aplicó el mismo procedimiento de dispersión para mezclas con mayores contenidos de aceite de pirólisis (2% v/v), el proceso se hizo inviable debido a la obturación de las líneas de transporte de la carga líquida hacia el reactor, por efecto de coquización de la fracción correspondiente al bioaceite. La preparación de mezclas con contenidos de bioaceite del 2 y 3% v/v mediante la microfluidización, aparte de viabilizar un proceso continuo, permitió eliminar el efecto inhibitor evidenciado. El tamaño de gota medido para el aceite de pirólisis en la mezcla al 1% v/v, preparada con dispersor Ultra-turrax, estuvo en el rango de 100 a 200 micrómetros; para las mezclas preparadas mediante la aplicación de microfluidización el tamaño de gota medido para el aceite de pirólisis estuvo en el rango de 1 a 3 micrómetros.

El monitoreo al avance de la reacción de hidrotratamiento en el coprocesamiento permite analizar que la remoción de azufre y nitrógeno está acompañada de saturación de especies aromáticas, principalmente. En esta saturación se producen especies saturadas correspondiente a ciclos nafténicos; las demás especies aromáticas sufren una redistribución debido a la saturación de los anillos bencénicos presentes, el incremento de compuestos mono-aromáticos se genera por la saturación de aquellos más condensados (di y tri aromáticos), especies que se ven reducidas en

su concentración. No se evidenció un incremento significativo de parafinas de cadena corta que sugieran el favorecimiento de reacciones de craqueo.

Las cantidades de CO y CH<sub>4</sub> evidenciadas en los productos gaseosos de reacción, resultantes de reacciones de descarboxilación, y que pudiesen ser adsorbidos en los sitios activos para las reacciones HDS no generaron efecto inhibitor alguno; el efecto inhibitor evidenciado se atribuye al efecto de coque generado en el sistema por causa del bioaceite ya que pudo ser mitigado a través de la formación de dispersiones efectivas. Las concentraciones de CO y CH<sub>4</sub> se evidenciaron aún en el hidrotatamiento de las mezclas sin afectación de la remoción de nitrógeno. El hecho que estos productos de descarboxilación no afecten el proceso puede estar asociado a que se mantienen en equilibrio a través del agua presente en el sistema, aportada por el mismo aceite de pirólisis. Este equilibrio podría llegar a ser promotor de hidrógeno “*in situ*” que podría generar efectos promotores en la hidrogenación.

#### **4. Determinación de la Inhibición de la Hidrogenación de Compuestos Nitrogenados mediante un Análisis Composicional por Espectrometría de Masas de Alta Resolución FT-ICR MS**

##### **4.1 Introducción**

Se analizó que las variaciones en la severidad de la reacción, a través de cambios de flujo de la carga líquida, permiten tener diferentes grados de conversión para la remoción de azufre (HDS) y nitrógeno (HDN). Bajo las condiciones experimentales aplicadas, se observó que la remoción de compuestos azufrados es más fácil de promover que la remoción de los compuestos nitrogenados. Así mismo, bajo las condiciones en que el efecto inhibitor del aceite de pirólisis se

manifiesta, la afectación es diferente para las reacciones HDN y HDS. Este efecto inhibitor es causado por la formación de residuos carbonáceos, resultantes de su alta reactividad térmica, pero puede ser controlado mediante el aseguramiento de unas condiciones de mezcla que permitan una alta dispersión.

El objetivo del presente capítulo es realizar un análisis composicional de los productos de reacción del VGO base y sus mezclas con aceite de pirólisis, utilizando la espectrometría de masas de alta resolución (FT ICR -MS), con la cual se busca tener un mejor entendimiento de la afectación evidenciada en las reacciones de remoción de nitrógeno por efecto del bioaceite. Se toma como base el estado del arte respecto a las consideraciones de los mecanismos de reacción más probables para las reacciones de HDN y HSD y se contrasta como cantidades de coque en el sistema catalítico pueden afectar este tipo de reacciones.

Los resultados obtenidos del análisis composicional permiten ver que no hay un cambio significativo en la distribución de compuestos por su número de carbono, que los cambios significativos están dados por las instauraciones del sistema (medidos como el número DBE), lo cual es acorde con lo esperado para las reacciones de hidrotatamiento y que se evidenció de la caracterización cromatográfica descrita en el capítulo anterior. Así mismo fue posible evidenciar en los productos de reacción para la mezcla VGO - aceite de pirólisis al 1% v/v (que presentó la inhibición en la remoción de compuestos nitrogenados) que presentan un nivel de hidrogenación inferior a los productos de reacción del VGO base y de las demás mezclas donde no se evidenció tal efecto. Esto sugiere que el coque generado por la inestabilidad térmica del bioaceite incide sobre la hidrogenación del anillo aromático que contiene el átomo de nitrógeno, afectando directamente su remoción. Esta hidrogenación, como se explicará, se considera como la etapa

limitante en el mecanismo de remoción de nitrógeno en hidrocarburos, a diferencia del mecanismo aceptado para la remoción de azufrados.

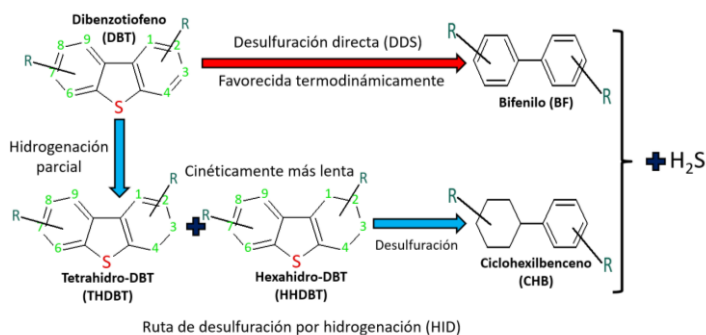
#### **4.2 Resumen Estado del Arte sobre los Mecanismos de Reacción HDS y HDN.**

Los compuestos remanentes al hidrotratamiento en hidrocarburos pueden ser identificados mediante la aplicación de espectrometría de alta resolución a los productos de reacción. Algunos autores (Kim, Ma, & Song, 2005) han identificado como compuestos azufrados refractarios a los dibenzotiofenos con alquil sustituyentes en las posiciones 4 y 6; en estudios sobre la formulación de catalizadores utilizando moléculas modelo ha sido ampliamente utilizado el 4,6-dimetildibenzotiofeno para estudiar la eficiencia de este proceso de hidrotratamiento. Este tipo de estudios (Broderick, Sapre, Gates, Kwart, & Schuit, 1982) señalan dos posibles mecanismos en las reacciones de hidrotratamiento de los compuestos azufrados; el primero, una hidrogenación del anillo aromático asociado y posterior ruptura del enlace S-C y el segundo, un mecanismo de hidrogenólisis directa sobre el enlace C-S, sin hidrogenación previa del anillo aromático. La hidrogenación parcial se ha identificado como una ruta más lenta que la hidrogenólisis directa (Baldovino-Medrano, Giraldo, & Centeno, 2008). Se reconoce entonces este segundo mecanismo como el más predominante en los estudios de HDS, sin embargo, la ruta con hidrogenación previa también se ha evidenciado para aquellos dibenzotiofenos alquil sustituidos. Esta ruta hidrogenante puede ser favorecida por catalizadores formulados con promotores de hidrogenación como aquellos enriquecidos con níquel, utilizados para lograr niveles más profundos de conversión. Las dos posibles rutas y el efecto de los promotores de catalizadores con base molibdeno soportados en alúmina se presentan en la Figura 51, tomada de los estudios de (Bataille, Lemberon, Michauda, & Pérot, 2000), donde se analizó el hidrotratamiento de Dibenzotiofeno (DBT) y de

4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), en las rutas hidrogenante (HID) y de hidrogenólisis directa (DDS).

**Figura 51.**

*Rutas Hidrodesulfurización y Efecto Promotores Metálicos.*



Catalizador	Actividad (mol/kg cat. • h)*			
	DBT		4,6-DMDBT	
	HID	DDS	HID	DDS
Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.3	0.6	0.05
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	6.3	1.0	0.2
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2	6.8	1.4	0.3

*Nota:* Bataille F, Lemberon J, Michauda L, Pérot G. Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism. Journal of Catalysis Volume 191, Issue 2, 25 April 2000, Pages 409-422

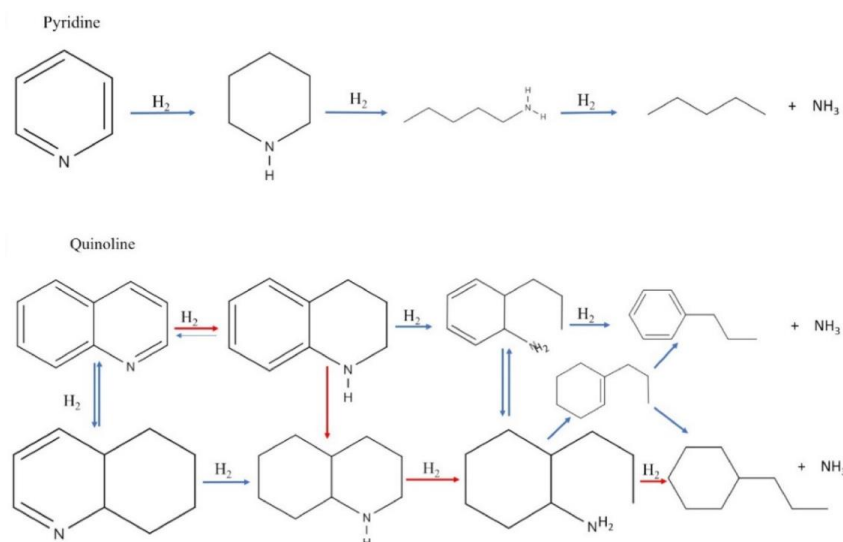
El hidrotratamiento de compuestos nitrogenados se ha identificado como un proceso de mayor dificultad sobre las reacciones de HDS; esto puede estar relacionado, en parte, con el hecho que un enlace N-C<sub>sp3</sub> (305 KJ/mol) es mucho más difícil de romper que un enlace S-C<sub>sp3</sub> (272 KJ/mol) (Katzner & Sivasubramanian, 1979). Dentro de la distribución de compuestos nitrogenados en los hidrocarburos, los compuestos heterocíclicos mono y poliaromáticos (derivados de la piridina y del pirrol), se han considerado de naturaleza refractaria al hidrotratamiento. El mecanismo más aceptado, considerando los catalizadores convencionales de hidrotratamiento, para la eliminación de nitrógeno en hidrocarburos, puede resumirse en un proceso de dos etapas;

la hidrogenación del anillo heterocíclico (que contiene el átomo de nitrógeno) o de los anillos bencénicos adyacentes, seguida de la ruptura del enlace N-C. A diferencia de la remoción de azufre, no se considera probable el mecanismo de hidrogenólisis directa. La hidrogenación se reconoce como la etapa limitante de la velocidad en este tipo de reacciones (Celis-Cornejo, Pérez-Martínez, Orrego-Ruiz, & V, 2018), por consiguiente, es la etapa que determina la velocidad de la reacción general. (Bachrach, Marks, & Notestein, 2016) indica que la reacción sucede por saturación de los carbonos adyacentes al átomo de nitrógeno, la ruptura del enlace C-N ocurre vía eliminación de Hoffman o por sustitución nucleofílica (Nelson & Levy, 1979), estas dos reacciones son promovidas por la transferencia protónica, desde los sitios ácidos del catalizador al átomo de nitrógeno.

Dentro de los compuestos nitrogenados aromáticos se presentan dos grandes grupos, los derivados de la piridina y los derivados del pirrol. La Figura 52 presenta los principales productos obtenidos, según diversos estudios de investigación (Prins, Jian, & Flechsenhar, 1997), (Kopyscinski, Choi, & Hill, 2012), (Kopyscinski, Choi, & Hill, 2012), (Hu, Luo, Shima, Luo, & Hou, 2017) sobre el hidrotatamiento de derivados de la piridina (compuestos nitrogenados de naturaleza básica), donde claramente se observa la obtención de compuestos saturados de tipo parafinas y anillos nafténicos, lo cual se evidenció en la caracterización cromatográfica del capítulo 3; estos productos hidrogenados, dentro del análisis composicional por FT ICR-MS, deben generar señales espectroscópicas con menor valor promedio en los números DBE.

**Figura 52.**

*Productos de reacción en el hidrot ratamiento de la piridina y sus derivados.*



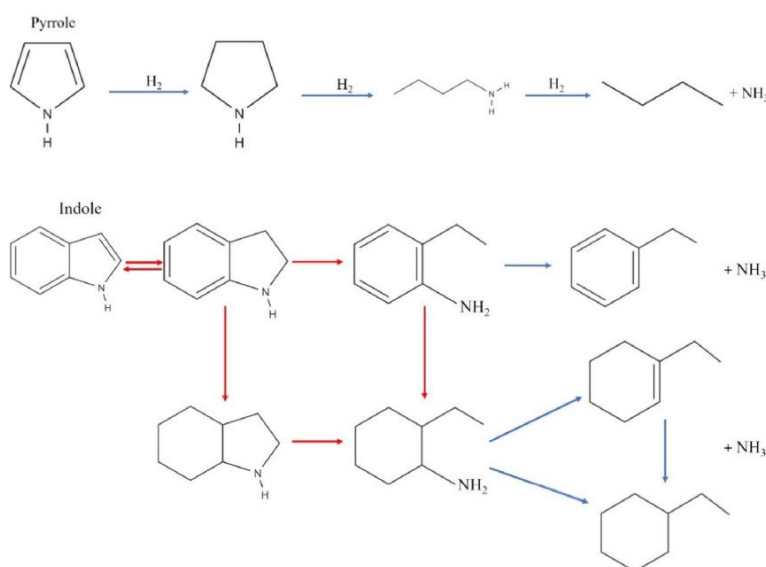
*Nota:* Bello S. S., Wang C., Zhang M., Gao H., Han Z., Shi L., Su F., Xu G. A Review on the Reaction Mechanism of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation in Heavy Oil Upgrading. Energy Fuels 2021, 35, 10998–11016

Respecto al hidrot ratamiento de los derivados del pirrol (compuestos nitrogenados de naturaleza neutra), usando catalizadores promovidos por níquel NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, diversos trabajos de investigación (Furimsky & Massoth, 2005), (Morávek, Duchet, & Cornet, 1990), (Nguyen M., Pirngruber, Chainet, Tayakout-Fayolle, & Geantet, 2017) concuerdan en que los productos de reacción obtenidos siguen el esquema de reacción ilustrado en la Figura 53. Es relevante destacar el hecho que luego de la hidrogenación del anillo pirrólico, la naturaleza del átomo de nitrógeno pasa a ser básica. La hidrogenación del anillo aromático adyacente puede darse en forma simultánea o en una etapa posterior, para finalmente obtenerse la ruptura del enlace C-N y la producción del respectivo hidrocarburo libre de nitrógeno (Bej, Dalai, & Adjaye, 2001). Reacciones de hidrogenólisis pueden ser evidenciadas en compuestos nitrogenados aromáticos cuando se utilizando catalizadores tipo CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Furimsky & Massoth,

Hydrodenitrogenation of Petroleum. , 2005). No obstante trabajos de (Nguyen M. , Pirngruber, Chainet, Tayakout-Fayolle, & Geantet, 2017) al investigar sobre el hidrot ratamiento de indol y quinona, sugieren que los catalizadores promovidos con níquel son más efectivos en la hidrodeshidratación respecto a los promovidos por cobalto.

### Figura 53.

*Productos de Reacción Hidrot ratamiento Pirrol y sus Derivados.*



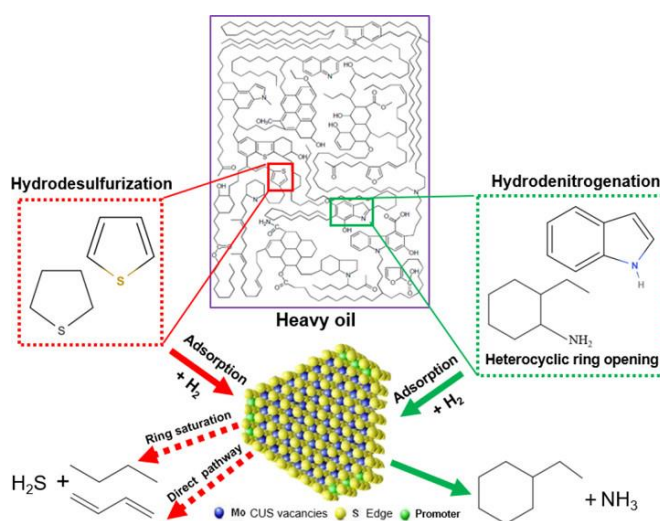
*Nota:* Bello S. S., Wang C., Zhang M., Gao H., Han Z., Shi L., Su F., Xu G. A Review on the Reaction Mechanism of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation in Heavy Oil Upgrading. Energy Fuels 2021, 35, 10998–11016

Para las reacciones HDS y HDN que ocurren de forma simultánea, se reconoce como uno de los principales sitios activos las capas formadas por el metal sulfurado  $S - Mo - S$  en donde sucede la coordinación entre las moléculas a reaccionar y el metal activo (Leyva, y otros, 2012), (Vasudevan & Fierro, 1996). La actividad HDS es proporcional a la cantidad de estos sitios activos metálicos en la fase sulfurada dispersa, mientras que las reacciones de HDN se incrementan cuando el catalizador presenta una combinación entre esta fase sulfurada y una acidez del soporte entre

débil y moderada; esta acidez se identifica como la generadora de la ruptura del enlace N-C, etapa que como ya se ha indicado, para que pueda suceder debe existir una previa hidrogenación del respectivo sistema aromático en el cual el átomo de nitrógeno está asociado. El contraste entre las rutas simultáneas HDS y HDN se observa en la Figura 54, donde se aprecia que la remoción de azufre puede suceder en dos vías, aunque el mecanismo, más aceptado es la hidrogenólisis directa y la remoción de nitrógeno donde debe darse primero la hidrogenación, previo a la ruptura del enlace N-C.

**Figura 54.**

*Esquema general de las reacciones catalíticas HDS y HDN.*



*Nota:* Bello S. S., Wang C., Zhang M., Gao H., Han Z., Shi L., Su F., Xu G. A Review on the Reaction Mechanism of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation in Heavy Oil Upgrading. Energy Fuels 2021, 35, 10998–11016.

En estos procesos simultáneos la formación de coque puede afectar a los dos tipos de reacciones de forma diferente, Marafi y Stanislaus (Marafi & Stanislaus, 1997) trabajando en el hidrotratamiento de gasóleos a diferentes condiciones de reacción, con el objetivo de tener un mejor entendimiento sobre la naturaleza del coque que se deposita en la superficie de los

catalizadores y su rol en la desactivación del sistema catalítico, evidenciaron que la formación de coque afecta en forma diferente las reacciones HDS y HDN siendo mayormente afectada la remoción de nitrógeno; según mediciones de la constante cinética aparente (obtenidas bajo las mismas condiciones de formación de coque: tiempo de reacción y condiciones de proceso), con la cual se determinó la afectación en la actividad catalítica, se encontró que la hidrodesnitrificación (HDN) fue desactivada más rápidamente que la hidrodesulfurización (HDS), aunque no llegan a un entendimiento pleno de este comportamiento, los resultados se explican partiendo de la base que los sitios activos para estas reacciones (en catalizadores sulfurados de molibdeno soportados en alúmina y con promotores tipo Co y Ni), corresponden a las vacancias S-Mo de las capas hexagonales cristalinas que se encuentran dispersas en el soporte y en cuyos límites externos activos se encuentran depositados los agentes promotores que inducen las reacciones de hidrogenólisis o de hidrogenación (Co-Mo-S // Ni-Mo-S). El coque formado puede depositarse en estos sitios activos y afectar la actividad catalítica. Disposiciones geométricas específicas de estos sitios activos con diversos grados de coordinación favorecen los diferentes tipos de reacciones posibles (hidrogenación e hidrogenólisis). La hidrogenación requiere de sitios con tres vacancias sulfuradas, la hidrogenólisis requiere de sitios con menor estado de oxidación o de la combinación de la vacancia sulfurada con un grupo S-H. La diferencia entre las actividades catalíticas HDS (reacciones de hidrogenólisis preferiblemente) y HDN (reacciones de hidrogenación mas hidrogenólisis) podría estar relacionada en que depósitos de coque tiene como preferencia los sitios de mayor estado de oxidación, lo que se traduce en una mayor inhibición de las reacciones de hidrogenación y por consiguiente es más probable la afectación HDN sobre las reacciones HDS. Estudios realizados por Diez et al. (Diez, Gates, Miller, Sajkowski, & Kukes, 1990) demuestran este tipo de pérdida de actividad causada por depósitos de coque en catalizadores de

hidrotratamiento, se evaluó además el desempeño de catalizadores gastados de NiMo con ciertos porcentajes de coque depositado, en el hidrotratamiento de gasóleos. La actividad HDS se redujo de acuerdo con el porcentaje de coque depositado en el catalizador, pero la actividad HDN fue afectada en una mayor proporción para cada nivel de coque depositado. La extracción del coque depositado por medio de extracción con solventes recuperó la actividad HDS en un 40% y en un menor porcentaje se recuperó la actividad HDN, la remoción de coque recuperó parte de la actividad perdida.

#### **4.3 Descripción Desarrollo Experimental: Análisis Composicional FT ICR-MS.**

El seguimiento a las reacciones simultáneas de HDN e HDS también se realizó mediante el análisis composicional de los productos de reacción tomados a las diferentes condiciones de severidad, mediante espectrometría de masas de alta resolución FT-ICR MS. La caracterización de los productos de reacción del VGO base y las mezclas con aceite de pirólisis mediante esta técnica se realizó mediante el procedimiento descrito en el Apéndice D. El seguimiento de estas reacciones mediante la evaluación de la actividad catalítica (Capítulo 3) evidenciaron una superior conversión de los compuestos azufrados, también se evidenció que los compuestos nitrogenados de naturaleza neutra son más refractarios que los de naturaleza básica. El seguimiento a las reacciones simultáneas durante el hidrotratamiento mediante FT-ICR MS se basa en la evolución del índice BDE, que según lo explicado en el capítulo 1, indica el grado de insaturaciones de las moléculas presentes en el sistema de reacción. La saturación de compuestos aromáticos es la principal reacción que sucedió en el coprocesamiento del VGO-aceite de pirólisis.

Dentro de esta saturación de compuestos aromáticos suceden las etapas de hidrogenólisis directa (principalmente en HDS) o de hidrogenación con posterior ruptura del enlace C-Heteroátomo (mecanismo HDN). Cada una de estas etapas del mecanismo de reacción genera una

reducción del valor del BDE, por lo general, sin cambio significativo en la distribución de los átomos de carbono.

#### **4.4 Resultados y Discusión**

A continuación, se presenta un análisis de la distribución de los valores DBE para las familias más refractarias en el proceso, como forma de analizar como la presencia del aceite de pirólisis afecta la línea base de hidrotatamiento. Según lo expuesto en el capítulo uno, dentro de la composición del VGO realizada por FT-ICR MS se destacan compuestos nitrogenados de un solo átomo de nitrógeno como la principal familia, para los modos ESI (+) y ESI (-). En el modo ESI (+) se encontraron en mucho menor proporción las familias poliheteroatómicas NO, OS, y NS. Para el modo ESI (-) las familias oxigenadas O2 y O1 tiene una abundancia muy significativa, en este modo de ionización los compuestos oxigenados pueden ser monitoreados. Las familias azufradas fueron identificadas con la ionización APPI. A continuación, se presenta la evolución de estas familias identificadas para cada tipo de ionización aplicada a los productos de reacción obtenidos del desarrollo experimental presentado en el capítulo 3.

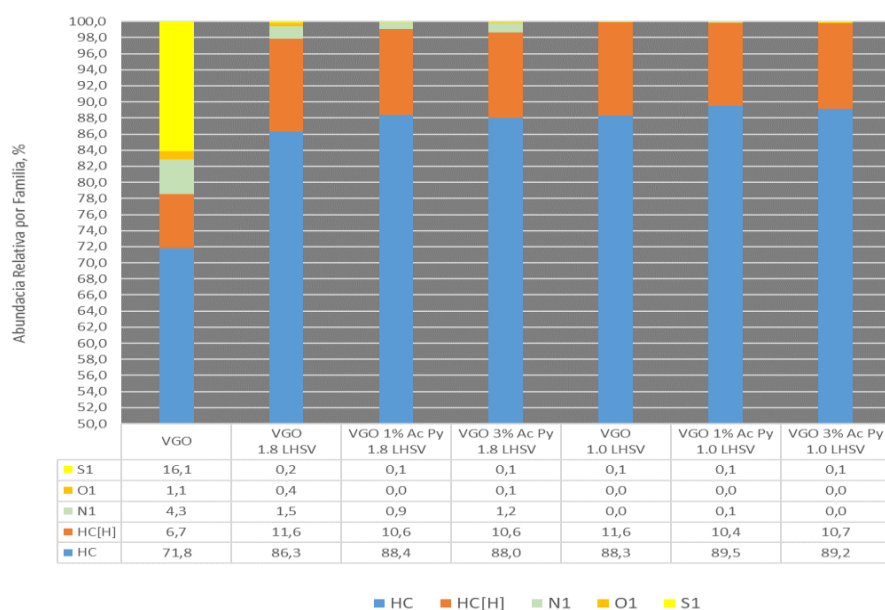
##### ***4.4.1 Cambios en la Distribución de Familias Determinadas por Ionización APPI***

La Figura 55 (que incluye la tabla con las intensidades relativas por familia) muestra el comparativo en la distribución de familias identificadas en el modo de ionización APPI para el VGO base y sus productos de reacción obtenidos a severidad baja (1,8 LHSV) y profunda (1,0 LHSV); se incluye la caracterización de los productos de reacción de las mezclas de bioaceite al 1% v/v y 3% v/v (los resultados de la mezcla al 2% v/v son muy similares). En el VGO se identificaron familias de hidrocarburos (78,5 %) y azufrados S1 (16,1 %) principalmente y en mucho menor proporción compuestos nitrogenados (N1) y oxigenados (O1). Para los productos de reacción, en todos los casos, para una baja severidad (1,8 LHSV) ya la conversión de los

compuestos azufrados fue muy marcada, resultados consistentes con los evidenciados en el seguimiento de las reacciones HDS mediante el análisis de la conversión catalítica, donde para la severidad de 1,8 LHSV, la conversión en azufrados estuvo entre el 94 y el 95 %. Para los dos niveles de conversión analizados (1,8 LHSV y 1,0 LHSV) los remanentes azufrados reportaron señales de intensidad relativa muy baja (0,1 - 0,2 %). Remanentes nitrogenados se identificaron en los productos de reacción a baja conversión (1.8 LHSV) y no se identificaron a la máxima conversión obtenida.

**Figura 55.**

*Distribución de familias identificadas ionización APPI para el VGO y los productos de reacción*

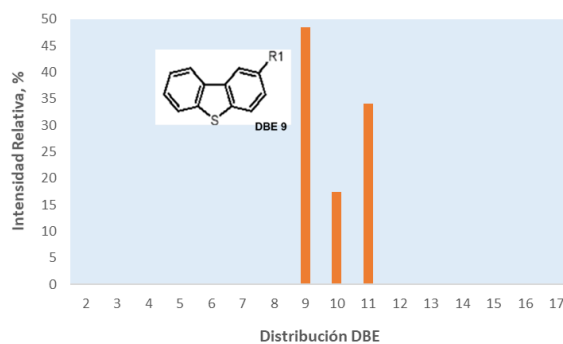


La ionización a presión atmosférica se reconoce como una técnica importante para identificar compuestos de baja polaridad como los compuestos azufrados, así como las familias de hidrocarbonadas (Corilo, Rowland, & Rodgers, 2016). En muestras de hidrocarburos donde los contenidos de compuestos azufrados presentan contenidos promedio del 1% (concentración azufre en el VGO 10650 ppm) la técnica puede tener una eficiencia de ionización que permite especiar a un nivel molecular los compuestos presentes, tal como se presentó en la caracterización del VGO

base, pero cuando los niveles de azufre son bajos, del orden 300 ppm, como en los productos de reacción obtenidos en todas las condiciones de reacción, la eficiencia de la ionización de la técnica FT ICR -MS podría no ser suficiente para especiar a nivel molecular este tipo de compuestos; no obstante, las señales débiles detectadas en los productos de reacción corresponden a compuestos de DBE 9, principalmente. La Figura 56 muestra la distribución de valores BDE para compuestos S1 del producto de reacción de la mezcla VGO-Aceite de Pirólisis 1% v/v, obtenida a una velocidad espacial de 1.8 LHSV; estos compuestos detectados débilmente están relacionados con derivados del dibenzotiofeno, compuestos refractarios identificados en muchos reportes que analizan las reacciones de HDS en hidrocarburos.

#### Figura 56.

*Distribución DEB compuestos S1 producto de hidrotratamiento de la mezcla VGO-aceite de pirólisis 1% v/v.*



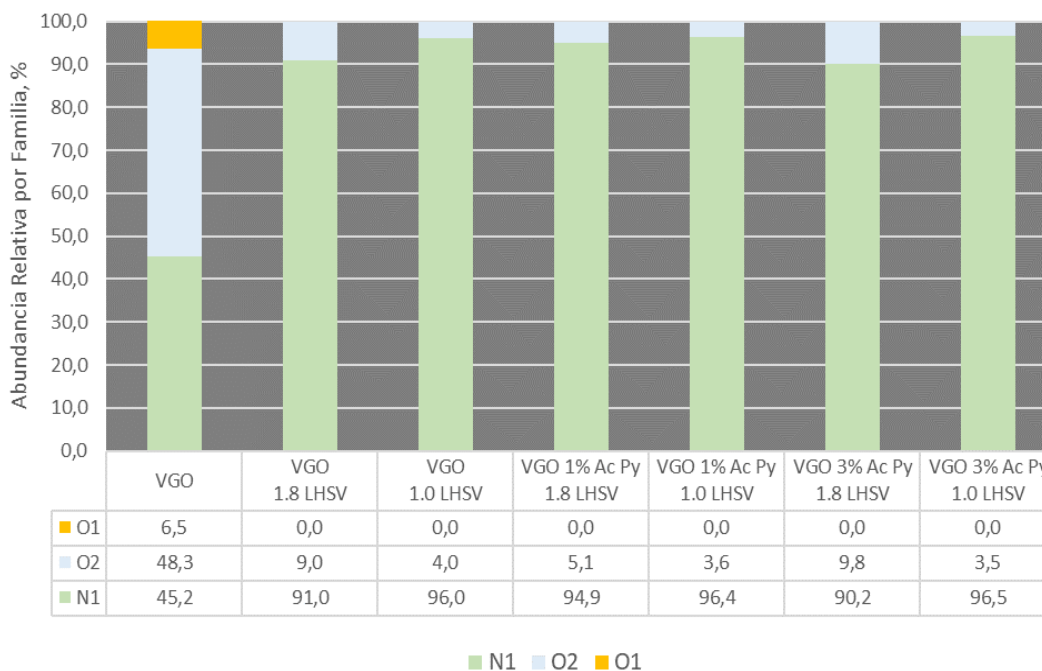
#### 4.4.2. Cambios en la Distribución de Familias Determinadas por ionización ESI (-)

La Figura 57 muestra el comparativo de la distribución de familias identificadas en la ionización ESI, modo negativo (ESI(-)) para el VGO base y sus productos de reacción obtenidos a severidad baja (1,8 LHSV) y profunda (1,0 LHSV); se incluyen además los obtenidos con las mezclas de bioaceite al 1% v/v y 3% v/v. En este modo de ionización se identificaron para el VGO base dos familias principales: N1 (45,2 % abundancia relativa en el VGO), O2 (48,3 % abundancia

relativa en el VGO); en menor proporción compuestos oxigenados de un solo átomo de oxígeno (6,5 % abundancia relativa en el VGO). Esta composición permite observar que los compuestos oxigenados presentes en el hidrocarburo base ya tienen una presencia significativa y cómo se indicó en el capítulo 1 este tipo de compuestos tendrían una naturaleza ácida, relacionados con ácidos nafténicos y fenólicos (Kekäläinen, Pakarinen, Kim Wickström, & Vainiotalo, 2009). Los compuestos oxigenados más simples O1, son fácilmente removidos en el hidrotratamiento, pero los compuestos oxigenados O2 son más refractarios al proceso y se mantienen en remanentes a las condiciones de hidrotratamiento de mayor severidad. Es importante destacar que estos compuestos oxigenados refractarios no se originan por la incorporación de aceite de pirólisis, de naturaleza oxigenada, y que su incorporación no evidenció un incremento significativo de las especies oxigenadas remanentes, según la caracterización de los productos de hidrotratamiento a las diferentes condiciones de severidad (1,8 y 1,0 LHSV). No se detectaron en los productos de reacción de las mezclas VGO-Aceite de pirólisis compuestos altamente oxigenados (O5 -O12) como los identificados en la caracterización del bioaceite mediante la técnica FT ICR-MS presentada en el capítulo 1.

**Figura 57.**

*Distribución de familias identificadas por ionización ESI(-) para el VGO y los productos de reacción.*



La naturaleza refractaria de los compuestos nitrogenados N1 fue evidente en el seguimiento de las familias ionizadas en el modo ESI (-), tanto para el hidrotreamiento del VGO base como de las mezclas con bioaceite. Por el tipo y modo de ionización los compuestos nitrogenados identificados corresponderán a aquellos de naturaleza neutra, en los productos de reacción obtenidos a la condición de menor severidad, la abundancia relativa de los compuestos N1 superan el 90%.

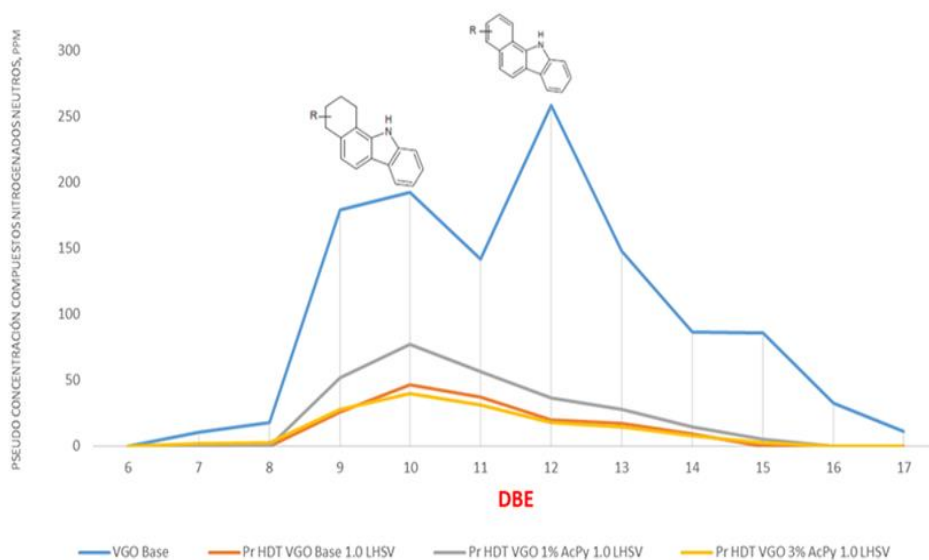
Un análisis de la distribución de los valores DBE permite tener un mejor entendimiento de la estructura química de estos compuestos refractarios. La Figura 58 presenta esta distribución y su concentración estimada, la cual se calculó tomando las intensidades relativas normalizadas de cada señal DBE multiplicada por el valor calculado para el nitrógeno neutro (obtenido por la diferencia entre el valor medido de nitrógeno total y el valor medido para el nitrógeno básico).

Para el VGO base se observan dos máximos para compuestos nitrogenados N1 de naturaleza neutra con valores BDE 12 y 10, como referencia de este tipo de compuestos pueden identificarse naftocarbazoles y benzocarbazoles. En los productos de reacción analizados (productos de reacción VGO base y mezclas al 1 y 3 % de aceite de pirólisis a la mayor severidad probada en la experimentación) se observó que los compuestos refractarios N1 se concentran en especies BDE 10. Este corrimiento hacia menores valores DEB indican la hidrogenación de este tipo de compuestos comparados con el hidrocarburo base.

### Figura 58.

*Distribución de los valores DBE para el VGO base y los productos de reacción a 1,0 LHSV.*

*ESI(-)*

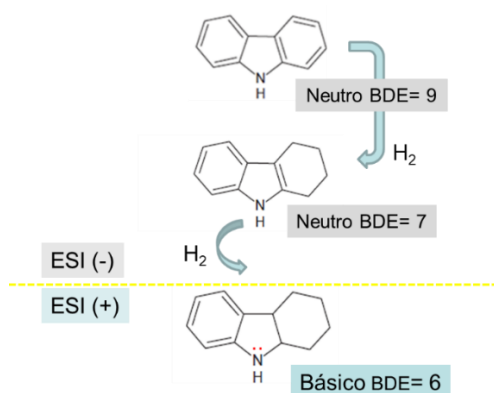


El corrimiento a valores de menor DBE, evidenciados en este modo de ionización, corresponden a las saturaciones de los anillos aromáticos adyacentes al anillo pirrólico; la Figura 59 esquematiza parte de la hidrodensnitrificación del Carbazol (DBE 9) donde se observa este hecho; cuando se hidrogenan los anillos aromáticos adyacentes, se presenta una reducción del valor DBE y mantiene la naturaleza de nitrógeno neutro. Cuando el anillo pirrólico es hidrogenado,

además de reducir el número de DBE, cambia la naturaleza de este tipo de compuestos nitrogenados neutros a compuestos básicos (los electrones no compartidos del átomo de nitrógeno se encuentran disponibles), no detectables en el modo ESI(-). La hidrogenación total (etapa que controla la velocidad de reacción en el mecanismo HDN) de los compuestos neutros involucra los dos tipos de hidrogenaciones (anillos aromáticos y anillo pirrólico). Una hidrogenación parcial, que afecte la hidrogenación del anillo pirrólico, debe causar un incremento en la concentración de los compuestos neutros (no migrarían a especies básicas) como se observó en el aumento de las concentración estimada para los compuestos nitrogenados en el modo ES(-) para la mezcla VGO-Aceite de pirólisis 1% v/v, mezcla en la cual sus productos de hidrotreamiento evidenciaron afectación en la conversión y en la constante aparente HDN según los resultados analizados en el Capítulo 3. La concentración estimada de compuestos nitrogenados para el producto de reacción (1,0 LHSV) de la mezcla VGO- Aceite de pirólisis 3% v/v es del mismo orden a la obtenida del producto de reacción del hidrocarburo base VGO. Se evidencia nuevamente que la forma en que se dispersa el aceite de pirólisis dentro del VGO puede incidir sobre la ocurrencia de las reacciones HDN.

### Figura 59.

*Esquema hidrodensitrificación de compuestos nitrogenados de naturaleza neutra.*

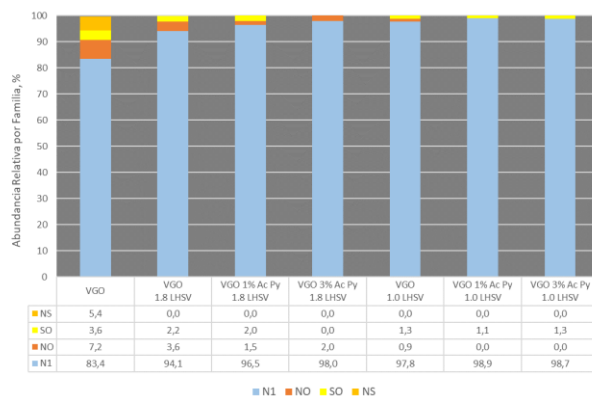


#### 4.4.3. Cambios en la Distribución de Familias Determinadas por Ionización ESI (+).

La Figura 60 muestra el comparativo de la distribución de familias identificadas en la ionización ESI (+) para el VGO base y sus productos de reacción obtenidos a severidad baja (1,8 LHSV) y profunda (1,0 LHSV); se incluyen además los obtenidos con las mezclas de bioaceite al 1% v/v y 3% v/v. En este modo de ionización se identificó para el VGO base como familia predominante compuestos con un átomo de nitrógeno -N1 (83,8 % abundancia relativa), las demás especies presentes corresponden a familias NO (7,2 % abundancia relativa), SO (3,6 % abundancia relativa) y NS (5,5 % abundancia relativa). Las especies poliheteroatómicas presentes se hidroturan rápidamente, incluso a la condición de severidad más baja (1,8 LHSV). A la mayor conversión (1,0 LHSV) solamente se detectaron remantes de compuestos SO, refractarios. Compuestos poliheteroatómicos N-S y N-O son removidos en su mayoría y pueden ser convertidos a compuestos N1 de bajo DBE, como se muestra en la Figura 61 (Nguyen Minh Tuan, 2016).. Los compuestos N1 se identifican como los más refractarios en este modo de ionización y corresponden a nitrogenados de naturaleza básica. El hidroturamiento de mezclas VGO-Aceite de pirólisis no afecta los niveles de compuestos oxigenados detectados, respecto al VGO base.

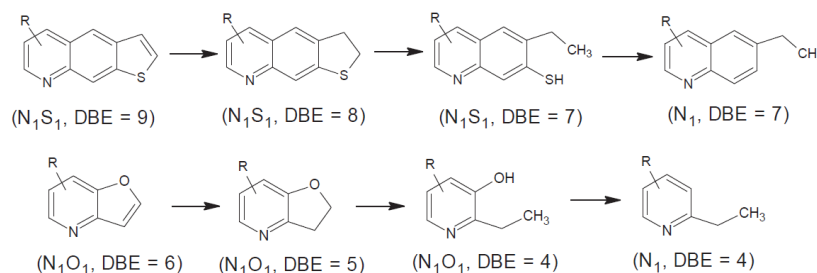
#### Figura 60.

*Distribución de familias identificadas por ionización ESI (+) para el VGO base y los productos de reacción.*



**Figura 61.**

*Esquema del hidrotratamiento de especies poliheteroatómicas S-N y O-S.*



*Nota:* Nguyen Minh Tuan. Support acidity effects of NiMo sulfide catalysts in Hydrodenitrogenation of quinoline, indole and Coker Gas Oil. Thesis of doctorate Chemical engineering. Université de Lyon, 2016

La discusión de resultados sobre la distribución de valores DBE se centra en la especie N1 que es la mayoritaria en los productos de reacción del VGO y sus mezclas con aceite de pirólisis. De la Figura 62-a se observa que el VGO base presenta una distribución uniforme alrededor de un máximo correspondiente a un valor DBE de 10 y que la distribución de los valores DBE de sus productos de reacción (a todas las condiciones de severidad estudiadas en la parte experimental) presentan un corrimiento hacia valores más bajos, siendo estas distribuciones también uniformes alrededor de un máximo de DBE 8; este descenso en los valores DBE obedece a la hidrogenación de los sistemas aromáticos adyacentes o al anillo piridínico de las especies básicas. Es importante precisar además que, a diferencia de los compuestos nitrogenados neutros, hidrogenar el anillo que contiene el átomo de nitrógeno no cambia su naturaleza, se mantiene como básica.

La Figura 62-b corresponde a un comparativo entre el VGO base y todos los productos de hidrotratamiento de la mezcla con aceite de pirólisis al 1% v/v, donde el tamaño de gota del bioaceite en la mezcla con VGO osciló los 300 micrómetros y en donde se evidenció el efecto inhibitor en la remoción de nitrógeno. Como ya se indicó, para el VGO base, la distribución de

los valores DBE es uniforme y tiene un máximo en DBE 10, en esta oportunidad, los productos de reacción analizados presentan una distribución que tiene un valor de DBE máximo en 9, un valor más bajo respecto a los productos de hidrotratamiento del hidrocarburo base. Esto puede interpretarse, como una afectación en la eficiencia de la hidrogenación de los compuestos nitrogenados presentes, que puede ser causada por residuales de coque, favorecidos por la degradación térmica del aceite de pirólisis presente, cuando su dispersión en el VGO es limitada a causa del tamaño de gota formado.

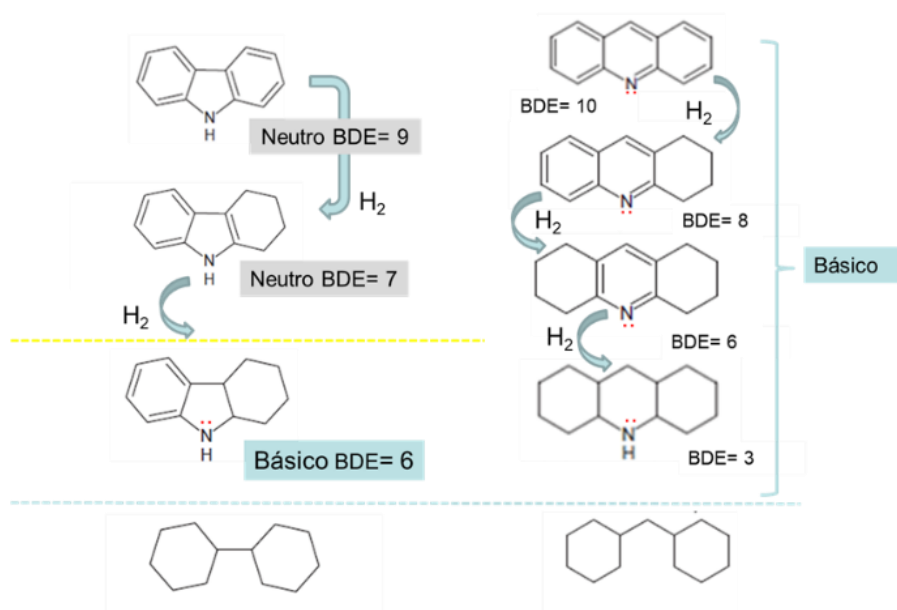
La Figura 62-b también muestra un hecho relevante, cuando se compara la distribución DBE del VGO base con los productos de hidrotratamiento de la mezcla con aceite de pirólisis al 1% v/v. Se observa que no se presenta un incremento en las intensidades relativas de las familias de bajo número BDE (DBE 4 – 7), parte de estas familias provienen de la hidrogenación de compuestos nitrogenados de naturaleza neutra, los cuales cambian a una naturaleza básica (detectables en el modo EI(+)) cuando no se presenta afectación de la hidrogenación del anillo pirrólico, esquema de la Figura 61; si esta migración de compuestos neutros a básicos se inhibe, la hidrodensitrificación se reduce, lo que explica la baja conversión de compuestos nitrogenados neutros evidenciada en el capítulo 3 para los productos de reacción de la mezcla VGO-Aceite de pirólisis 1% v/v.

La afectación en la hidrogenación de los compuestos nitrogenados, evidenciada por el corrimiento en el máximo detectado para las familias DBE y las bajas intensidades de familias de bajo DBE, es revertida en los productos de reacción de las mezclas VGO -Aceite de pirólisis al 2 y 3%; esto es apreciable en la Figura 61-c donde se comparan la distribución de los valores DBE para el VGO y los productos hidrotratados a la mayor severidad (1.0 LHSV) del VGO de todas las mezclas con bioaceite. Se considera que pudo haber una menor tendencia a la formación de coque

por causa del bioaceite, debido a la mayor dispersión del aceite de pirólisis en las mezclas con VGO. Mayor dispersión causada por el menor tamaño de gota (2 – 3 micras). Del estado del arte se sabe que el coque formado incide sobre la etapa de hidrogenación del mecanismo de reacción para la remoción de nitrógeno.

**Figura 62.**

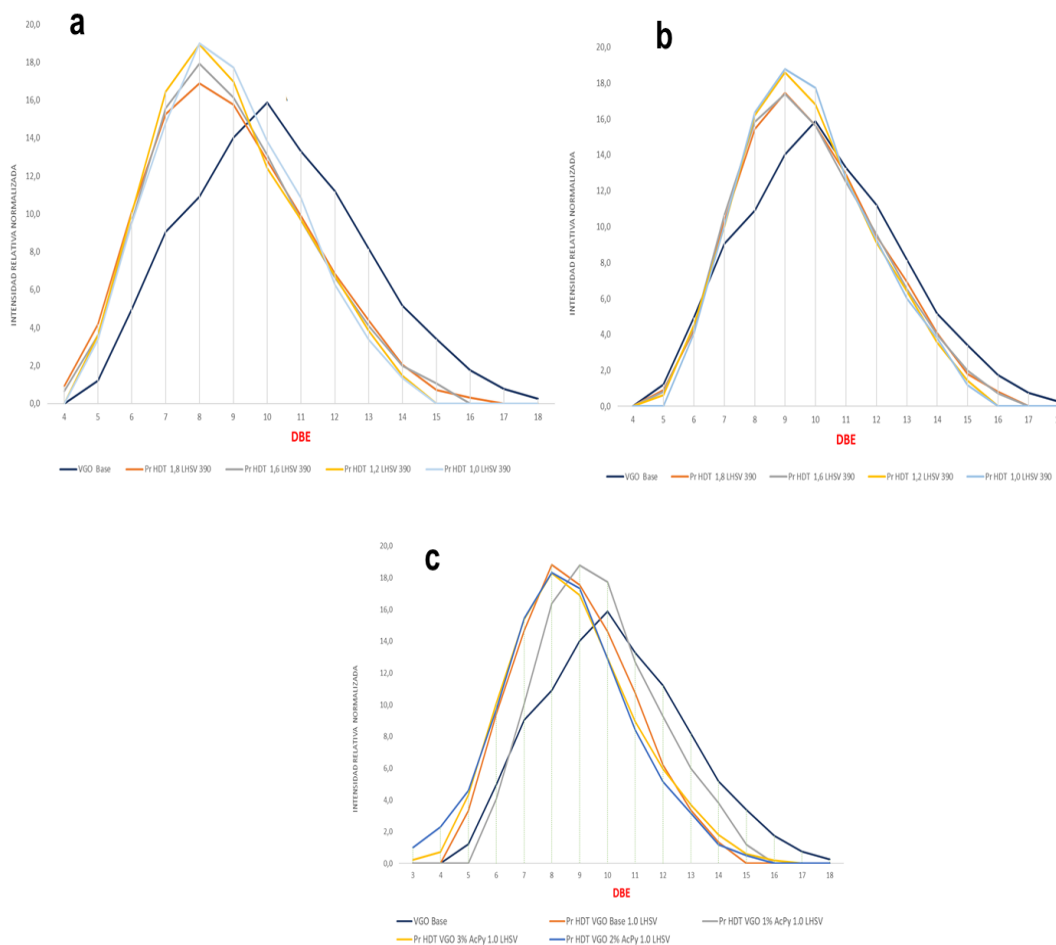
*Esquema General Hidrotratamiento Compuestos Nitrogenados.*



*Nota:* A la izquierda se presenta el hidrotratamiento de compuestos de naturaleza neutra (pirrólicos), donde además de una reducción del DBE el hidrotratamiento genera un cambio en la naturaleza del átomo de nitrógeno (de neutra a básica). A la derecha se presenta el hidrotratamiento de compuestos de naturaleza básica (piridínico) donde el principal cambio promovido es el corrimiento a valores de DBE más bajos.

**Figura 63.**

*Distribución Valores DBE VGO Base y Productos de Reacción Diferentes Condiciones de Severidad.*



*Nota:* **a.** Distribución DBE del VGO base y sus productos de reacción a todas las condiciones de severidad. **b.** Distribución DBE del VGO base y los productos de reacción de la mezcla con aceite de pirólisis al 1% v/v a todas las condiciones de severidad. **c.** Distribución DBE del VGO base, su producto de reacción y los productos de reacción de las mezclas con aceite de pirólisis al 1, 2 y 3 % v/v a la condición de mayor severidad.

#### 4.5 Conclusiones del Capítulo

El principal efecto inhibitorio manifiesto durante el coprocesamiento del gasóleo de vacío con aceite de pirólisis es el descenso en la eficiencia de la hidrogenación de los compuestos nitrogenados. Debido a que este es el paso limitante de la velocidad en las reacciones HDN, afecta cuantitativamente el nivel de conversión y la constante aparente de este tipo de reacciones. El análisis composicional desarrollado permite inferir que específicamente la hidrogenación de los anillos pirrólicos presentes en los compuestos de naturaleza neutra es la principal inhibición. La forma en que el aceite de pirólisis se dispersa en el VGO repercute en este hecho y puede considerarse como una variable de control en un eventual proceso a escala industrial.

La espectrometría de masas de alta resolución FT ICR-MS es la herramienta que permitió analizar el avance de la reacción HDN a través del seguimiento de los valores DBE. Se evidenció una rápida conversión de los compuestos poliheteroatómicos identificados donde se consideran los compuestos S-O como los más refractarios dentro de este tipo de familias, en las cuales no se presentó afectación alguna por causa del aceite de pirólisis. La técnica puede no ofrecer una alta resolución en el monitoreo del avance de las reacciones de remoción de azufre, aunque bajo las condiciones de reacción la hidrosulfurización se ve altamente favorecida aun a las condiciones de menor severidad, a diferencia de las reacciones de hidrosulfurización.

Compuestos oxigenados O<sub>2</sub> se identificaron como refractarios, según el análisis composicional mediante la técnica de ionización ESI (-); este tipo de compuestos pueden proceder en su mayoría de la carga oxigenada ya presente detectada en el gasóleo base. Los compuestos oxigenados refractarios no se incrementaron en los productos de reacción de las mezclas VGO-Aceite de pirólisis. Este hecho hace suponer que la desoxigenación del aceite de pirólisis durante el coprocesamiento es efectiva y que se ve altamente favorecida bajo las condiciones de reacción.

## 5. Conclusiones

El coprocesamiento del aceite de pirólisis es factible sin afectar las reacciones principales de un proceso de hidrotratamiento. La viabilidad del proceso se obtiene mediante el control del principal efecto inhibitor que causa el aceite de pirólisis, mediante el aseguramiento de una muy alta dispersión del bioaceite dentro de la matriz de hidrocarburo; cuando esta dispersión no es suficiente se materializan efectos inhibitorios por causa del coque que genera el bioaceite. Estos efectos inhibitorios en su forma más compleja suceden antes de que la mezcla llegue al lecho catalítico y obstruye las líneas de alimentación al reactor, esto imposibilitaría el coprocesamiento. En su forma más simple, residuales de coque afectan las reacciones de remoción de nitrógeno (más susceptibles a este material, respecto a las reacciones de remoción de azufre) lo que genera productos de reacción con un mayor contenido de compuestos nitrogenados; el coprocesamiento sería factible aún, pero con una menor eficiencia.

El estudio de la reactividad del sistema a través de la espectrometría de masas de alta resolución permitió conocer que las especies nitrogenadas de naturaleza neutra y de carácter aromático son las familias inhibidas en su mecanismo de hidrogenación. El contraste entre la caracterización obtenida por los dos modos de ionización por Electrospray permite inferir que durante el coprocesamiento se produce una afectación de la hidrogenación tanto de los anillos aromáticos como del anillo que contiene el átomo de nitrógeno, lo cual afecta la segunda etapa del proceso HDN, que es la ruptura del enlace C-N. Esta afectación genera los mayores contenidos de compuestos nitrogenados en los productos de reacción.

El estudio realizado ha propuesto que la microfluidización, aplicada para dispersar efectivamente el bioaceite, previo al coprocesamiento, es una de las formas que posibilitaría a nivel

industrial el uso de líquidos derivados de la biomasa en una refinería de petróleo, muy relevante desde el punto de vista de la sostenibilidad ambiental de esta industria. Esto abre la puerta a nuevos estudios sobre la estabilidad con el tiempo de estas dispersiones y también a estudios de pruebas experimentales de coprocesamiento a larga duración y medir su impacto en el catalizador.

## 6. Recomendaciones

La investigación ha planteado que la forma en que el aceite de pirólisis se dispersa en la matriz hidrocarbonada (VGO) repercute significativamente en la viabilidad del coprocesamiento y que la microfluidización es una tecnología efectiva que apalanca esta viabilidad; respecto a esta conclusión se desprende una serie de recomendaciones que pueden orientar investigaciones futuras en esta temática:

- La inhibición potencial que el aceite de pirólisis genera en el sistema de hidrotratamiento esta en función de su tamaño de gota dentro de la dispersión, es importante optimizar y profundizar en la reología de la dispersión durante el proceso de microfluidización para determinar el máximo tamaño de gota que permite el coprocesamiento sin que se manifiesten los efectos inhibitorios al proceso de hidrodensificación. Esta optimización del tamaño de gota del bioaceite permitiría también reducir parte de la energía mecánica requerida en el proceso (a menor tamaño de gota mayor cantidad de energía para lograrla). La optimización debe considerar las siguientes variables fundamentales involucradas en la formación de la dispersión por microfluidización: La presión del sistema (4500 psi en esta investigación) en la etapa de recirculación de la premezcla, el tamaño del filtro (10 micrómetros en esta investigación) y el número de ciclos de recirculación en el sistema hidráulico (10 ciclos en esta investigación). Optimizar el tamaño de gota en el sistema disperso también impacta la cantidad máxima de bioaceite a coprocesar.
- La optimización del tamaño de gota del bioaceite en la dispersión, además de habilitar el coprocesamiento (sin favorecer la formación de efectos inhibitorios) también debe garantizar la estabilidad de la dispersión formada a fin de garantizar la continuidad del coprocesamiento; en esta investigación se alimentó la dispersión preparada de forma reciente (menos de 24 horas) al reactor de coprocesamiento. La optimización del proceso de microfluidización debe incluir la

correlación entre las condiciones de mezcla y el tiempo de estabilidad de la dispersión y definir si se puede almacenar la dispersión formada o el esquema de proceso requiere de un mezclado en línea previo al hidrotratamiento.

- A lo largo de todas las corridas experimentales desarrolladas no se evidenció una afectación significativa de pérdida en la actividad catalítica, aun cuando se manifestó una disminución en la remoción de compuestos nitrogenados. Sin embargo, se recomienda profundizar en el efecto que la presencia del aceite de pirólisis pueda tener en pruebas catalíticas de larga duración y saber si el bioaceite genera mayores cantidades de coque que en el tiempo reduzca la actividad hidrodesulfurante e hidrodensitrificante.

## Referencias Bibliográficas

- Agarwal P, Sahasrabudhe M, Khandalkar S, Saravanan C, Klein M. Molecular-Level Kinetic Modeling of a Real Vacuum Gas Oil Hydroprocessing Refinery System. *Energy Fuels* 2019, 33, 10143–10158.
- Agarwal, P., Sahasrabudhe, M., Khandalkar, S., Saravanan, C., & Klein, M. T. (2019). *Molecular-Level Kinetic Modeling of a Real Vacuum Gas Oil Hydroprocessing Refinery System. Energy and Fuels*, 33(10), 10143–10158. Obtenido de <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02228>
- Albazzas, H., Marafi, A., Ma, X., & Ansari, T. (2017). *Hidrosulfuración cinética de destilados medios: un modelo de agrupamiento con consideraciones de inhibición de nitrógeno y aromáticos*. *Energy and Fuels*. 31. 831-838.
- Anjani, R., Kishore, N., Gu, S., & Reddy, M. D. (2016). *A review on the upgradation techniques of pyrolysis oil. Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58. 1543–1568.
- Averill, B., & Eldredge, P. (2011). *General chemistry: principles, patterns, and applications*. Washington, D.C.: Saylor Foundation.
- Ávila B, Vaz B, Pereira R, Gomes A, Pereira R, Corilo Y, Simas R, Lopes H, Eberlin M, Azevedo D. Comprehensive Chemical Composition of Gas Oil Cuts Using Two-Dimensional Gas Chromatography with Time-of-Flight Mass Spectrometry and Electrospray Ionization Coupled to Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* 2012, 26, 5069–5079.
- Bachrach, M., Marks, T. J., & Notestein, J. M. (2016). *Understanding the hydrodenitrogenation of heteroaromatics on a molecular level*. *ACS Catal.* 6, 1455–1476.

- Baldovino-Medrano, V., Giraldo, S., & Centeno, A. (2008). *The functionalities of Pt/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in simultaneous HDS and HDA reactions*. *Fuel* 87, 1917–1926.
- Bataille, F., Lemberon, J., Michauda, L., & Pérot, G. (2000). *Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism*. *Journal of Catalysis* Volume 191, Issue 2, Pages 409-422.
- Bdwi, E. A. S., Ali, S. A., Quddus, M. R., Al-Bogami, S. A., Razzak, S. A., & Hossain, M. M. (2017). Kinetics of Promotional Effects of Oil-Soluble Dispersed Metal (Mo, Co, and Fe) Catalysts on Slurry Phase Hydrocracking of Vacuum Gas Oil. *Energy and Fuels*, 31(3), 3132–3142. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03322>
- Bej, S., Dalai, A., & Adjaye, J. (2001). *Comparison of Hydrodenitrogenation of Basic and Nonbasic Nitrogen Compounds Present in Oil Sands Derived Heavy Gas Oil*. *Energy Fuels*, 15 (2), 377–383.
- Bello S. S., Wang C., Zhang M., Gao H., Han Z., Shi L., Su F., Xu G. A Review on the Reaction Mechanism of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation in Heavy Oil Upgrading. *Energy Fuels* 2021, 35, 10998–11016.
- Bridgwater, A. (2011). *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. Elsevier Ltd.
- Broderick, D., Sapre, A., Gates, B., Kwart, H., & Schuit, G. (1982). *Hydrogenation of aromatic compounds catalyzed by sulfided CoOMoO<sub>3</sub> γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. *Journal of Catalysis* Volume 73, Issue 1, Pages 45-49.
- Campuzano, F., Brown, R., & Martínez, J. (2019). *Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes*. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews (Vol. 102, pp. 372–409)*. Elsevier Ltd. . Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.014>

- Celaya-Romeo, J., Brodin, F. W., & Toven, K. (2017). Re-homogenization of phase separated forest residue pyrolysis oil by blending. *Fuel Processing Technology*, 163, 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.04.007>.
- Celis-Cornejo, C., Pérez-Martínez, D., Orrego-Ruiz, J., & V, B.-M. (2018). *Identification of Refractory Weakly Basic Nitrogen Compounds in a Deeply Hydrotreated Vacuum Gas Oil and Assessment of the Effect of Some Representative Species over the Performance of a Ni– MoS<sub>2</sub>/Y-Zeolite–Alumina Catalyst in Phenanthrene Hydrocracking*. *Energy Fuels*, 32, 8715–8726.
- Cho, Y., Kim, Y. H., & Kim, S. (2011). Planar limit-assisted structural interpretation of saturates/aromatics/ resins/asphaltenes fractionated crude oil compounds observed by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 83(15), 6068–6073. <https://doi.org/10.1021/ac2011685>.
- Chua, Y., Yu, Y., & Wu, H. (2017). *Thermal decomposition of pyrolytic lignin under inert conditions at low temperatures*. *Fuel*, 200, 70–75.
- Cordero-Lanzac, T., Palos, R., Hita, I., Arandes, J. M., Rodriguez-Mirasol, J., Cordero, T., . . . Castano, P. (2018). *Revealing the pathways of catalyst deactivation by coke during the hydrodeoxygenation of raw bio-oil*. *Appl. Catal., B*, 239, 513–524.
- Corilo, Y., Rowland, S., & Rodgers, R. (2016). *Calculation of the Total Sulfur Content in Crude Oils by Positive-Ion Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*. *Energy Fuels*, 30, 3962–3966.
- Czernik, S., & Bridgwater, A. (2004). *Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil*. *Energy & fuels*, 18, 590-598.

- Dabros, T. M. H., Stummann, M. Z., Høj, M., Jensen, P. A., Grunwaldt, J. D., Gabrielsen, J., Mortensen, P. M., & Jensen, A. D. (2018). Transportation fuels from biomass fast pyrolysis, catalytic hydrodeoxygenation, and catalytic fast hydrolysis. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 68, pp. 268–309). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.05.002>
- Dalmaschio, G. P., Malacarne, M. M., de Almeida, V. M. D. L., Pereira, T. M. C., Gomes, A. O., de Castro, E. V. R., Greco, S. J., Vaz, B. G., & Romão, W. (2014). Characterization of polar compounds in a true boiling point distillation system using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Fuel*, 115, 190–202. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.008>.
- de Miguel Mercader, F., Groeneveld, M. J., Kersten, S. R., Way, N., Schaverien, C. J., & Hogendoorn, J. A. (2010). *Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units*. . *Applied Catalysis B: Environmental* 96 57–66.
- De Wild, P. (2010a). *Biomass pyrolysis for chemicals*. . *Biofuels*.
- De Wild, P. (2010b, March). *Biomass pyrolysis for chemicals*. *Biofuels*.
- Diez, F., Gates, B., Miller, J., Sajkowski, D., & Kukes, S. (1990). *Deactivation of a Ni-Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Influence of Coke on the Hydroprocessing Activity*. . *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 1999-2004.
- Dijkmans, T., Djokic, M., Van Geem, K., & Marin, G. (2015). *Comprehensive compositional analysis of sulfur and nitrogen containing compounds in shale oil using GC x GC - FID/SCD/NCD/TOF-MS*. . Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.055>
- Dutriez, T., Courtiade, M., Ponthus, J., Thiébaud, D., Dulot, H., & Hennion, M. C. (2012). *Complementarity of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry and*

- high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography for the characterization of resin fractions from vacuum gas oils. *Fuel*, 96, 108–119. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.070>
- Ecopetrol. (sf). *Patente Invención Equipo y método para la preparación de emulsiones de agua, salmuera o agua de formación en crudo pesados.* .
- Egovora, M. (2003). *Study of deep hydrodesulfurization by means of model reaction*. Thesis of doctorate, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Switzerland.
- Elliott, D., Hart, T., Neuenschwander, G., Rotness, L., & Zacher, A. (2009). *Catalytic hydroprocessing of biomass fast pyrolysis bio-oil to produce hydrocarbon products*. *Environ. Prog. . Sustainable Energy*, 28, 441–449.
- Fafet, A., Bonnard, J., & Prigent, F. (1999). New Developments in Mass Spectrometry for Group-Type Analysis of Petroleum Cuts Second Part: Development and Validation of a New Inlet System for Heavy Cuts. In *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP* (Vol. 54, Issue 4).
- Félix, G., & Ancheyta, J. (2019). Using Separate Kinetic Models to Predict Liquid, Gas, and Coke Yields in Heavy Oil Hydrocracking. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(19), 7973–7979. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00904>.
- Ferdous, D., Dalai, A. K., & Adjaye, J. (2006). Hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization of heavy gas oil using NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst containing boron: Experimental and kinetic studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(2), 544–552. <https://doi.org/10.1021/ie050094r>.
- Furimsky, E. (1999). *Review Catalytic hidroxigenation.* . Applied Catalysis A: General. Vol. 199 No 2; No of pages 36.

- Furimsky, E., & Massoth, F. (2005). *Hydrodenitrogenation of Petroleum*. . Catal. Rev.: Sci. Eng. 47 (3), 297–489.
- Gandarias, I., Barrio, V., Requies, J., Arias, P., Cambra, J., & Guemez, M. (2008). *From biomass to fuels: Hydrotreating of oxygenated compounds*. . Int. J. Hydrogen Energy, 33, 3485–3488.
- Garcia-Perez, M., Chaala, A., Pakdel, H., Kretschmer, D., Rodrigue, D., & Roy, C. (2006). *Multiphase structure of bio-oils*. Energy & Fuels 20 (1), 364-375.
- Gavard, R., Rossell, D., Spencer, S. E. F., & Barrow, M. P. (2017). THEMIS: Batch preprocessing for ultrahigh-resolution mass spectra of complex mixtures. *Analytical Chemistry*, 89(21), 11383–11390. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b02345>.
- Gholizadeh, M., Gunawan, R., Hu, X., Hassan, M., Kersten, S., Westerhof, R., . . . Li, C. Z. (2016). *Different reaction behaviours of the light and heavy components of bio-oil during the hydrotreatment in a continuous pack-bed reactor*. Fuel Process. Technol. 146, 76–84.
- Gholizadeh, M., Gunawan, R., Hu, X., Kadarwati, S., Westerhof, R., Chaiwat, W., . . . Li, C. Z. (2016). *Importance of hydrogen and bio-oil inlet temperature during the hydrotreatment of bio-oil*. . Fuel Process. Technol. 150, 132–140.
- Gray, M. R. *Upgrading Oilsands Bitumen and Heavy Oil*; University of Alberta Press:Edmonton, AB, 2015.
- Grilc, M., Likozar, B., & Levec, J. (2014). *Hydrotreatment of solvolytically liquefied lignocellulosic biomass over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Reaction mechanism, hydrodeoxygenation kinetics and mass transfer model based on FTIR*. . Biomass and Bioenergy .

- Gueudre, L., Thegard, N., Burel, L., Meunier, F., & Mirodatos, C. (2014). *Coke chemistry under vacuum gasoil/bio-oil FCC coprocessing conditions*. . *Catalysis Today*, 138, 347-380.
- Guillemant J, Berlioz-Barbier A, De Oliveira L, Albrieux F, Lacoue-Nègre M, Duponchel L, Joly J. Exploration of the Reactivity of Heteroatomic Compounds Contained in Vacuum Gas Oils during Hydrotreatment Using Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* 2020, 34, 10752–10761.
- Guillemant, J., Albrieux, F., Lacoue-Nègre, M., Pereira de Oliveira, L., Jean-François, J., & Duponchel, L. (2019). *Chemometric Exploration of APPI(+)-FT-ICR MS Data Sets for a Comprehensive Study of Aromatic Sulfur Compounds in Gas Oils*. Obtenido de <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02409>
- Gutiérrez, O. Y., Singh, S., Schachtl, E., Kim, J., Kondratieva, E., Hein, J., & Lercher, J. A. (2014). Effects of the support on the performance and promotion of (Ni)MoS<sub>2</sub> catalysts for simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization. *ACS Catalysis*, 4(5), 1487–1499. <https://doi.org/10.1021/cs500034d>.
- Han, Y., Zhang, Y., Xu, C., & Hsu, C. S. (2018). Molecular characterization of sulfur-containing compounds in petroleum. In *Fuel* (Vol. 221, pp. 144–158). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.110>.
- Hu, S., Luo, G., Shima, T., Luo, Y., & Hou, Z. (2017). *Hydrodenitrogenation of pyridines and quinolines at a multinuclear titanium hydride framework*. *Nat. Commun.* 8 (1), 1866.
- Hu, X., Zhang, Z., Gholizadeh, M., Zhang, S., Ho Lam, C., Xiong, Z., & Wang, Y. (2020). *Coke Formation during Thermal Treatment of Bio-oil*. . *Energy Fuels* 34, 7863–7914.
- International Energy Agency. (2017). *Key world energy STATISTICS*. 5-40.

International Energy Agency. (2021). *Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector*.

Jiménez Favio Yovany Estudio, Modelamiento y Simulación de los Procesos Simultáneos de Hidrodesulfurización, Hidrodesnitrogenación e Hidrodesaromatización en Gasóleos de Vacío. Disertación Doctoral Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander. 2007.

Kaiser, S., Gold, S., & Bringezu, S. (2022). *Environmental and economic assessment of CO<sub>2</sub>-based value chains for a circular carbon use in consumer products*. . Resources, Conservation & Recycling 184. 106422.

Kalgo, A. S. Aston University *The development and optimization of a fast pyrolysis process for bio-oil production*. 2011.

Kanda W, Siu I, Adjaye J, Nelson A, Gray M. Inhibition and Deactivation of Hydrodenitrogenation (HDN) Catalysts by Narrow-Boiling Fractions of Athabasca Coker Gas Oil. *Energy & Fuels* 2004, 18, 539-546.

Katritzky, A. R., Ramsden, C. A., Joule, J. A. & Zhdankin, V. V. *Handbook of Heterocyclic Chemistry*. (Elsevier, 2010).

Katzer, J., & Sivasubramanian, R. (1979). *Process and Catalyst Needs for Hydrodenitrogenation*. . Catal. Rev. 20, 155–208.

Kekäläinen, T., Pakarinen, J., Kim Wickström, K., & Vainiotalo, P. (2009). *Compositional Study of Polar Species in Untreated and Hydrotreated Gas Oil Samples by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (ESI FTICR-MS)*. *Energy Fuels*, 23, 6055–6061.

Kendrick, E. (1963). *A Mass Scale Based on CH<sub>2</sub> = 14.0000 for High Resolution Mass Spectrometry of Organic Compounds*. *Anal. Chem.* 35, 2146–2154.

- Kim, J., Ma, X., & Song, C. (2005). *Kinetics of Two Pathways for 4,6-Dimethyldibenzothiophene Hydrodesulfurization over NiMo, CoMo Sulfide, and Nickel Phosphide Catalysts*. . Energy & Fuels, 19, 353-364.
- Kopyscinski, J., Choi, J., & Hill, J. (2012). *Comprehensive kinetic study for pyridine hydrodenitrogenation on (Ni)WP/SiO<sub>2</sub> catalysts*. . Appl. Catal., A, 445–446, 50–60.
- Kumar, H., & Froment, G. F. (2007). *Mechanistic kinetic modeling of the hydrocracking of complex feedstocks, such as vacuum gas oils*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(18), 5881–5897. . Obtenido de <https://doi.org/10.1021/ie0704290>
- Lappas. (2008). *Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes*, . Catalysis Today.
- Lee, H., Kim, Y., Lee, I., Jeon, J., Jung, S., Chung, J., . . . Park, Y. (2016). *Recent advances in the catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil*. . Korean J. Chem. Eng. 33, 3299–3315.
- Lehto, J., Oasmaa, A., Solantausta, Y., Kyto, M., & Chiaramonti, D. (2014). *Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass*. *Appl. Energy*, 116, 178–190.
- Leyva, C., Ancheyta, J., Travert, A., Maugé, F., Mariey, L., Ramírez, J., & Rana, M. S. (2012). *Activity and surface properties of NiMo/SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydroprocessing of heavy oils*. . Appl. Catal., A, 425–426, 1–12.
- Li Y, Guan Y, Liu M, Yuan S, Zhang C, Song Y. Transformation of Basic and Non-basic Nitrogen Compounds during Heavy Oil Hydrotreating on Two Typical Catalyst Gradations. Energy Fuels 2021, 35, 2826–2837.
- Lobodin, V., Rodgers, R., & Marshall, A. (2012). *Petroleomics and the analysis of complex organic mixtures with Fourier transform ion cyclotron resonance*. In *Comprehensive*

- Environmental Mass Spectrometry*; Lebedev, A. T., Ed. ILM Publications: Herfordshire, UK; Vol. 2, pp 415–442.
- Manaraa, P., Bezergiannia, S., & Pfistererb, U. (2018). *Study on phase behavior and properties of binary blends of bio-oil/fossilbased refinery intermediates: A step toward bio-oil refinery integration*. . *Energy Conversion and Management* 165. 304–315.
- Marafi, M., & Stanislaus, A. (1997). *Effect of initial coking on hydrotreating catalyst functionalities and properties*. *Appl. . Catal. Gen.* 159, 259–267.
- Martins, L., Pudenzi, M., da Cruz, G., Nascimento, H., & Eberlin, M. (2017). *Assessing Biodegradation of Brazilian Crude Oils via Characteristic Profiles of O1 and O2 Compound Classes: Petroleomics by Negative-Ion Mode Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*. Obtenido de *Energy and Fuels*, 31(7), 6649–6657. : <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00109>
- Mercader, F. d. (2010). *Pyrolysis oil upgrading for co-processing in standard refinery units*, . Ph.D. Thesis, University of Twente. © F. de Miguel Mercader, Enschede, The Netherlands.
- Minh Tuan Nguyen. (2016). *Support acidity effects of NiMo sulfide catalysts in hydrodenitrogenation of quinoline, indole and Coker Gas Oil*. *Chemical engineering*. *Université de Lyon*. Obtenido de <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01673792>
- Mohan, D., Pittman, C., & Steele, P. (2006b). *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*. *Energy & Fuels*. 20(3). 848–889.
- Mom, R. v., Louwen, J. N., Frenken, J. W. M., & Groot, I. M. N. (2019). In situ observations of an active MoS<sub>2</sub> model hydrodesulfurization catalyst. *Nature Communications*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10526-0>.

- Morávek, V., Duchet, J.-C., & Cornet, D. (1990). *Kinetic study of pyrrole and pyridine HDN on Ni-W and Ni-Mo catalysts*. . Appl. Catal. 66 (1), 257–266.
- Mullen, C., Strahan, G., & Boateng, A. (2009). *Characterization of various fast-pyrolysis bio-oils by NMR spectroscopy*. *Energy and Fuels*, 23(5), 2707–2718. . Obtenido de <https://doi.org/10.1021/ef801048b>
- Nelson, N., & Levy, R. (1979). *The organic chemistry of hydrodenitrogenation*.J. . Catal, 58, 485–488.
- Nguyen Minh Tuan. (2016). *Support acidity effects of NiMo sulfide catalysts in Hydrodenitrogenation of quinoline, indole and Coker Gas Oil*. Thesis of doctorate Chemical engineering. . Université de Lyon.
- Nguyen, M., Pirngruber, G., Albrieux, F., Chainet, F., Tayakout-Fayolle, M., & Geantet, C. (2019). *How Does an Acidic Support Affect the Hydrotreatment of a Gas Oil with High Nitrogen Content? Energy and Fuels*. Obtenido de <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04116>
- Nguyen, M., Pirngruber, G., Chainet, F., Tayakout-Fayolle, M., & Geantet, C. (2017). *Indole Hydrodenitrogenation over Alumina and Silica–Alumina- Supported Sulfide Catalysts Comparison with Quinoline*. . Ind. Eng. Chem. Res. 56, 11088–11099.
- Niyonsaba, E., Manheim, J. M., Yerabolu, R., & Kenttämä, H. I. (2019). Recent Advances in Petroleum Analysis by Mass Spectrometry. (Vol. 91, Issue 1, pp. 156–177). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b05258>
- Ozagaca, M., Bertino-Gheraa, C., Uzioa, D., Quignarda, A., Laurentib, D., & Geantetb, C. (2018). *Catalytic hydroconversion of pyrolytic bio-oil: Understanding and limiting macromolecules formation*. . Biomass and Bioenergy 108. 501–510.

- Mortensen, P.M. Grunwaldt, J.-D. Jensen, P.A. Knudsen, K.G. Jensen, A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*. G Model APCATA-13317; No. of Pages 19 Accepted 31 August 2011.
- Palacio Lozano, D. C., Ramírez, C. X., Sarmiento Chaparro, J. A., Thomas, M. J., Gavard, R., Jones, H. E., Cabanzo Hernández, R., Mejía-Ospino, E., & Barrow, M. P. (2020). Characterization of bio-crude components derived from pyrolysis of soft wood and its esterified product by ultrahigh resolution mass spectrometry and spectroscopic techniques. *Fuel*, 259. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116085>.
- Perego, C., & Peratello, S. (2009). Experimental methods in catalytic kinetics. In *S. Donato Milanese* (Vol. 26).
- Petrus, L., & Noordermeer, M. (2006). *Biomass to biofuels, a chemical perspective*. *Green Chemistry*, 8(10), 861–867. Obtenido de <https://doi.org/10.1039/b605036k>
- Philippea, M., Richarda, F., Hudebineb, D., & Bruneta, S. (2013). *Transformation of dibenzothiophenes model molecules over CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the presence of oxygenated compounds*. . *Applied catalysis*. 132-133. pp.493-498. .
- Pinheiro, A., Hudebine, D., Dupassieux, N., & Geantet, C. (2011). *Impact of Oxygenated Compounds from Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Oils on Gas Oil Hydrotreatment*. . *Energy and Fuels* 25 () 804–812.
- Pinheiro, A., Hudebine, D., Dupassieux, N., Charon, N., & Geantet, C. (2013). *Membrane Fractionation of Biomass Fast Pyrolysis Oil and Impact of its Presence on a Petroleum Gas Oil Hydrotreatment*. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. . IFP Energies nouvelles*, Vol. 68 No. 5, pp. 815-828.

Podgorski, D., Hamdan, R., McKenna, A., Nyadong, L., Rodgers, R., Marshall, A., & Cooper, W.

(2012). *Characterization of pyrogenic black carbon by desorption atmospheric pressure photoionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Analytical Chemistry, 84(3), 1281–1287.* . Obtenido de <https://doi.org/10.1021/ac202166x>

Prado G, Rao Y, De Klerk A. Nitrogen Removal from Oil: A Review. *Energy Fuels* 2017, 31, 14–36.

Prins, R., Jian, M., & Flechsenhar, M. (1997). *Mechanism and kinetics of hydrodenitrogenation.* . *Polyhedron, 16 (18), 3235–3246.*

Purcell, J. M., Merdrignac, I., Rodgers, R. P., Marshall, A. G., Gauthier, T., & Guibard, I. (2010). Stepwise structural characterization of asphaltenes during deep hydroconversion processes determined by atmospheric pressure photoionization (APPI) fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry. *Energy and Fuels, 24(4), 2257–2265.* <https://doi.org/10.1021/ef900897a>.

Putman, J. C., Rowland, S. M., Podgorski, D. C., Robbins, W. K., & Rodgers, R. P. (2017). Dual-Column Aromatic Ring Class Separation with Improved Universal Detection across Mobile-Phase Gradients via Eluate Dilution. *Energy and Fuels, 31(11), 12064–12071.* <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02589>.

Reddy, G. K., & Smirniotis, P. G. (2015). Introduction About WGS Reaction. In *Water Gas Shift Reaction* (pp. 1–20). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-420154-5.00001-2>.

Reddy, G., & Smirniotis, P. G. (2015). *Introduction About WGS Reaction. In Water Gas Shift Reaction* (pp. 1–20). Elsevier. . Obtenido de <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-420154-5.00001-2>

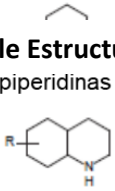
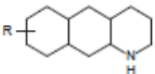
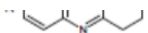

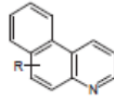


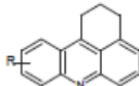


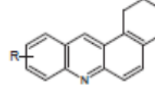
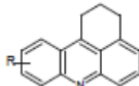
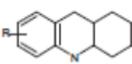
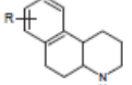
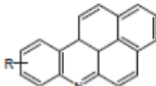

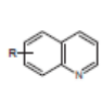
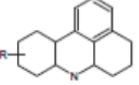
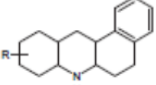
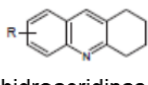
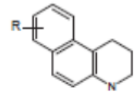

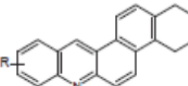
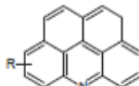
- Rodgers, R. P., & McKenna, A. M. (2011). Petroleum analysis. In *Analytical Chemistry* (Vol. 83, Issue 12, pp. 4665–4687). <https://doi.org/10.1021/ac201080e>.
- Roy, Z. L., & Flora, T. (2006). *Effect of water on HDS of DBT over a dispersed Mo catalyst using in situ generated hydrogen. Catalysis Today 116 505–511.*
- Ruiz, L., Vega, J., Martínez, J., & Erdmann, E. (2013). *VII CAIQ y 2das JASP Diseño del Proceso de Destilación al Vacío.*
- S.D. Sumbogo Murtia, Ki-Hyouk Choia, Kinya Sakanishib, Osamu Okumac,
- Salmolada, M., Baldauf, W., & Vasalos, I. (1998). *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.*
- Sarmiento, J. (2016). *Incorporación del aceite de pirólisis de biomasa lignocelulósica en procesos convencionales de refinación.* Universidad Industrial de Santander. Tesis de Maestría Ingeniería Química.
- Sau, M., Basak, K., Manna, U., Santra, M., & Verma, R. P. (2005). Effects of organic nitrogen compounds on hydrotreating and hydrocracking reactions. *Catalysis Today, 109*(1–4), 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.08.007>.
- Sharifzadeh, M.; Richard, J.; Liu, K.; Hellgardt, K.; Chadwick, D.; Shah, N. An integrated process for biomass pyrolysis oil upgrading: A synergistic approach. *Biomass Bioenergy* 2015, 76, 108–117.
- Sheng, Q., Wang, G., Liu, Y., Husein, M. M., Gao, C., Shi, Q., & Gao, J. (2018). Combined Hydrotreating and Fluid Catalytic Cracking Processing for the Conversion of Inferior Coker Gas Oil: Effect on Nitrogen Compounds and Condensed Aromatics. *Energy and Fuels, 32*(4), 4979–4987. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00436>.

- Si, Z., Zhang, X., Wang, C., Ma, L., & Dong, R. (2017). *An overview on catalytic hydrodeoxygenation of pyrolysis oil and its model compounds*. *Catalysts*, 7, 1–22.
- Solantausta, Y. (2006). *Publishable Final Activity Report Co-processing of upgraded bio-liquids in standard units*. . BIOCOUP. Contract Number 518312. 10-20.
- Staš, M., Chudoba, J., Kubička, D., & Pospíšil, M. (2015). *Chemical characterization of pyrolysis bio-oil: Application of orbitrap mass spectrometry*. *Energy and Fuels*, 29(5), 3233–3240. . Obtenido de <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00407>
- Staš, M., Chudoba, J., Kubička, D., Blažek, J., & Pospíšil, M. (2017). *Petroleomic Characterization of Pyrolysis Bio-oils: A Review*. In *Energy and Fuels*. American Chemical Society. . Obtenido de <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00826>
- Sugumaran, V., Biswas, H., Yadav, A., Christopher, J., Kagdiyal, V., Patel, M. B., & Basu, B. (2015). Molecular-level characterization of refinery streams by high-resolution mass spectrometry. *Energy and Fuels*, 29(5), 2940–2950. <https://doi.org/10.1021/ef5017279>.
- UOP – A Honeywell Company Hydrotreating . (sf). *Refining 160*. Obtenido de <http://www.uop.com/refining/160.html>
- Valavarasu, G., Bhaskar, M., & Balaraman, K. (2003). *Mild hydrocracking - A review of the process, catalysts, reactions, kinetics, and advantages*. *Petroleum Science and Technology*, 21(7–8), 1185–1205. . Obtenido de <https://doi.org/10.1081/LFT-120017883>
- Vanrysselberghe, V., & Froment, G. F. (1998). *Kinetic modeling of hydrodesulfurization of oil fractions: Light cycle oil*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37(11), 4231–4240. . Obtenido de <https://doi.org/10.1021/ie970895x>
- Vasudevan, P., & Fierro, J. (1996). *Review of Deep Hydrodesulfurization Catalysis*. *Catal. . Rev. Sci. Eng*, 38 161–188.

- Venderbosch, R., Ardiyanti, A., Wildschut, J., Oasmaa, A., & Heeres, H. (2010). *Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils Chemical Technology and . Biotechnology*. 85. 674–686.
- Yozo Koraia, Isao Mochidaa. Analysis and removal of heteroatom containing species in coal liquid distillate over NiMo catalysts. *Fuel* 84 (2005) 135–142.
- Yu, Y., Chua, Y., & Wu, H. (2016). *Characterization of pyrolytic sugars in bio-oil produced from biomass fast pyrolysis*. . *Energy Fuels*, 30, 4145–4149.
- Zhang, M., & Wu, H. (2014). *Phase Behavior and Fuel Properties of Bio-Oil/Glycerol/Methanol Blends*. . *Energy Fuels*, 28, 4650–4656.
- Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., & Xu, Y. (2007). *Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research Energy Convers. . Manage*. 48. 87–92

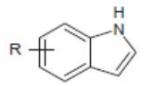
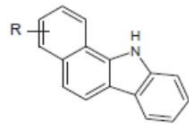
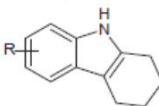
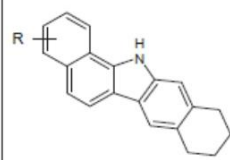
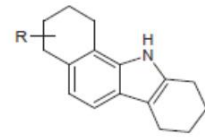
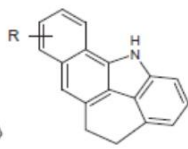
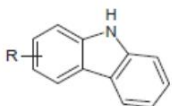
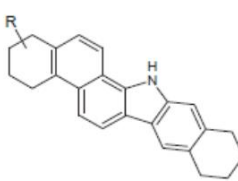
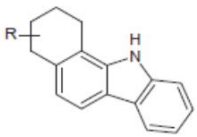
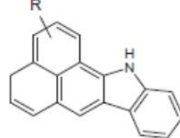
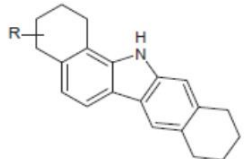
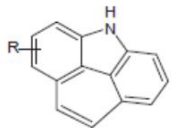
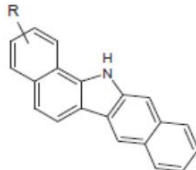
## Apéndices

**Apéndice A.** Posibles Estructuras de los Compuestos Nitrogenados Básicos para Diferentes Valores DBE.

DBE	Possible Estructura	DBE
	<p>Possible Estructura</p> <p>piperidinas</p> 	
2	<p>decahidroquinolinas</p> 	<p>octahidrobenzacridinas</p> 
3		<p>acridinas</p> 
4	<p>anilinas</p>  <p>piridinas</p> 	<p>benzoquinolinas</p> 
5	<p>tetrahidroquinolinas</p>  	<p>tetrahidrobenzacridinas</p>  
6	<p>octahidroacridinas</p>  	<p>benzacridinas</p>  
7	<p>quinolinas</p>   	
8	<p>tetrahidroacridinas</p>  <p>tetrahidrobenzoquinolinas</p>  	<p>tetrahidrodibenzacridinas</p>  

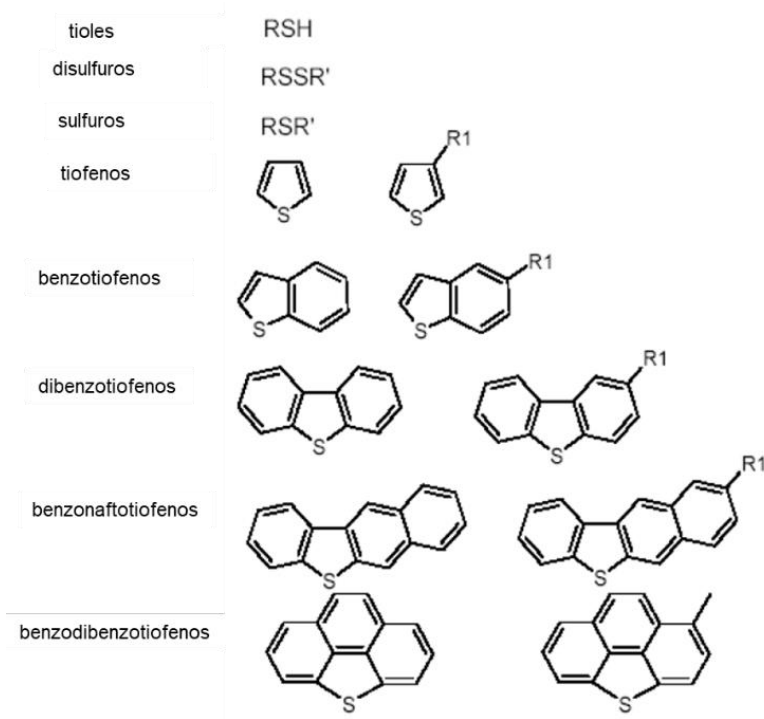
*Nota:* Minh Tuan Nguyen. Support acidity effects of NiMo sulfide catalysts in hydrodenitrogenation of quinoline, indole and Coker Gas Oil. Chemical engineering. Université de Lyon, 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01673792>

**Apéndice B.** Posibles Estructuras de los Compuestos Nitrogenados Neutros para Diferentes Valores DBE.

Posible Estructura	DBE	Posible Estructura
 indoles	6	 benzocarbazoles <b>2</b>
	7	 <b>13</b>
	8	
 carbazoles	9	 <b>14</b>
	10	
 	11	 dibenzocarbazoles <b>15</b>

*Nota:* Minh Tuan Nguyen. Support acidity effects of NiMo sulfide catalysts in hydrodenitrogenation of quinoline, indole and Coker Gas Oil. Chemical engineering. Université de Lyon, 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01673792>

## Apéndice C. Posibles Estructuras Compuestos Azufrados Identificados por APPI.



*Nota:* Jiménez Favio Yovany Estudio, Modelamiento y Simulación de los Procesos Simultáneos de Hidrodesulfurización, Hidrodesnitrogenación e Hidrodesaromatización en Gasóleos de Vacío. Disertación Doctoral Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander. 2007

**Apéndice D.** *Condiciones de la Caracterización del Aceite de Pirólisis y VGO mediante FT-ICR MS*

**Caracterización Aceite de Pirólisis.** Se realizó a través de una cooperación académica con la universidad de Warwick -UK. Se utilizó un espectrómetro de masas (Bruker Daltonik, Alemania) de 12 T, acoplado a una fuente de ionización ESI (Apollo II) en modo positivo y negativo. Las muestras fueron diluidas en una mezcla tolueno/metanol 1:1 a 0,05 mg/ml. Las muestras diluidas se inyectaron en la fuente de ionización a un flujo de 300  $\mu$ l/h, se mantuvieron en la celda de colisión entre 0,06 – 0,35 s, previo a incorporarlo en la celda ICR. El espectro fue adquirido colectando 200 scans, usando un rango de detección de m/q entre 100 – 2000.

Los espectros de masas fueron calibrados usando el software “ESI Tuning Mix” (Agilent Technologies, Milton Keynes, UK), seguida por una calibración interna con compuestos de la serie homóloga alquímica con un contenido de átomos de oxígeno O3, O4 y O6, para los modo ESI(+) y ESI(-). El poder de resolución fue de 520000 FWHM a una relación m/q de 300 y la precisión fue < 1 ppm (Error RMS 0.43 ppm). Se utilizó el software Composer V-1.5.7 (sierra Analytics, Modesto, CA, USA) para asignar las fórmulas moleculares de los cientos de compuestos identificados en los espectros de masas. Cada ion fue asignado a una composición elemental con máximos C<sub>200</sub>,H<sub>1000</sub>,N<sub>3</sub>,O<sub>20</sub>,S<sub>1</sub>,B<sub>1</sub>,Na<sub>1</sub>. El número de DBE asociado para cada formula molecular asignada se realizó según la Ecuación 1.

**Caracterización VGO y productos de hidrotratamiento.** La composición molecular del gasóleo de vacío, sus productos de reacción durante el hidrotratamiento y los productos de reacción de las mezclas VGO-aceite de pirólisis, se estudiaron en el Instituto Colombiano del Petróleo de Ecopetrol. Se utilizó un espectrómetro de masas de resonancia de ion ciclotrón por transformada de Fourier de 15T SolariX (Bruker Daltonics Billerica,MA). Como gas de nebulización se utilizó nitrógeno, como gas en la celda de colisión argón. Las muestras una vez preparadas se inyectaron directamente a la cámara de ionización a través de una jeringa (Harvard, Holliston,MA). Muestras patrón se prepararon por dilución de las muestras en análisis hasta una concentración de 10 mg/mL

en tolueno. Se utilizaron como fuentes de ionización las técnicas de Electrospray (ESI) en los modos positivo y negativo y Foto Ionización a Presión Atmosférica (APPI) en modo positivo.

Para los análisis por ESI, a partir de la cada muestra patrón, se prepararon soluciones en metanol al 0.2 mg/mL las cuales se doparon con ácido fórmico y amoniaco al 1% v/v para aumentar la eficiencia de la ionización en los modos ESI (+) y ESI (-) respectivamente. El metanol y el tolueno utilizados fueron de grado HPLC (Merk, Gibbstown, NJ). Como parámetros de operación del modo ESI (+) se utilizó un flujo de inyección de la muestra de 250  $\mu$ l/h, temperatura del gas nebulizante de 150 °C, voltaje de spray de -5000 V, el voltaje skimmer fue de 70 V para minimizar la fragmentación. La muestra ionizada se mantuvo en la celda de colisión durante 0.05 s y se transfirió a la celda ciclotrónica con 0.87 ms de tiempo de vuelo. En el modo ESI (-) se utilizó un flujo de inyección de muestra de 450  $\mu$ l/h, temperatura del gas nebulizante de 200 °C, voltaje de spray de 4500 V, voltaje skimmer fue de -60 V y 0.7 ms de tiempo de vuelo. Para los análisis por APPI (+) las soluciones patrón se diluyeron con tolueno hasta una concentración de 0.2 mg/mL. La muestra se inyectó a un flujo de 200  $\mu$ l/h, temperatura del gas nebulizante de 200 °C, voltaje de spray de -2500 V, voltaje skimmer fue de 25 V y 0.8 ms de tiempo de vuelo.

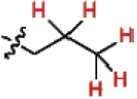
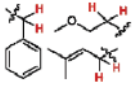
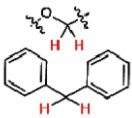
Cada espectro se tomó como promedio de 100 scans. La calibración espectral se realizó usando una serie homóloga de  $C_xH_yO_2$  DBE 12 para el modo ESI (-),  $C_xH_yN$  DBE 11 para el modo ESI (+) y  $C_xH_y$  DBE 8 for APPI (+), se utilizó *Data Analysis versión 4.0* (Bruker Daltonics). Las señales con abundancia relativa superior a 10 veces la relación señal-ruido se exportaron un archivo Excel. Las asignaciones moleculares se utilizaron mediante el software Composer versión 1.0.6 (Sierra Analytics, Modesto, CA, USA) con una tolerancia de 1 ppm.

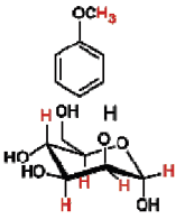

Apéndice E. *Tabla de Interpretación Espectros IR.*

Grupo Funcional	Longitud de Onda (cm <sup>-1</sup> )
<b>O–H stretching</b>	3000 - 3700
<b>C–H asymmetric stretching, CH<sub>3</sub></b>	2958
<b>C–H asymmetric stretching, CH<sub>3</sub>–aromatic, –CH<sub>2</sub>–alkanes</b>	2933
<b>C–H symmetric stretching, CH<sub>3</sub>, –CH<sub>2</sub>–alkanes</b>	2873
<b>C=O stretching aryl esters, C=O stretching, saturated aliphatic carboxylic acids dimers</b>	1720
<b>N–H deformation primary amines, C=C stretching, aromatic–C=C–</b>	1613
<b>C=C aromatic stretching</b>	1515
<b>–CH<sub>2</sub>–scissoring alkanes, CH<sub>3</sub> asymmetric</b>	1464
<b>C–O stretching and OH deformation, carboxylic acids</b>	1433
<b>SO<sub>2</sub> asymmetric stretching, C–H symmetric deformation –CH<sub>3</sub></b>	1378
<b>C–O stretching</b>	1366
<b>C–O carboxylic acids dimers, C–O–C asymmetric stretching, saturated aliphatic esters</b>	1243
<b>C–O stretching, saturated aliphatic tertiary alcohols, SO<sub>2</sub> symmetric stretching, C=O stretching</b>	1156
<b>C–O–C symmetric and asymmetric stretching, esters of aromatic acids, saturated aliphatic ethers, C–O stretching, aliphatic secondary alcohols</b>	1112
<b>C–O stretching, saturated aliphatic primary alcohols</b>	1069, 1041, 1029
<b>C–H out of plane bending</b>	989
<b>N–O stretching, CH out of plane bending, vinyl esters</b>	950.9
<b>C–H out of plane bending</b>	846
<b>C–C stretching</b>	738
<b>Ring out of plane vibration o-substituted benzenes</b>	506-450

*Nota:* Palacio Lozano, D. C., Ramírez, C. X., Sarmiento Chaparro, J. A., Thomas, M. J., Gavard, R., Jones, H. E., Cabanzo Hernández, R., Mejía-Ospino, E., & Barrow, M. P. (2020). Characterization of bio-crude components derived from pyrolysis of soft wood and its esterified product by ultrahigh resolution mass spectrometry and spectroscopic techniques. *Fuel*, 259. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116085>

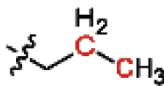
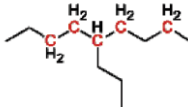
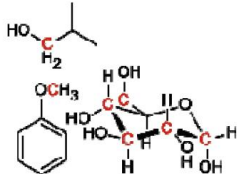
Apéndice F. *Corrimientos Químicos Interpretación Espectros RMN H<sup>+</sup>*.

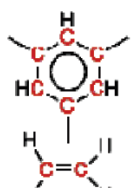
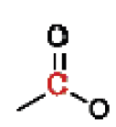
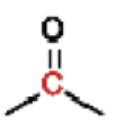
Corrimientos Químicos (ppm)	Asignación Protones	Descripción
0.5-1.5	Alcanos	Protones enlazados con átomos de carbono alifáticos.
		
1.5-3.0	Alifáticos $\alpha$ Heteroátomos Insaturaciones	Protones unidos a átomos de carbono alifáticos el cual puede estar enlazado a un átomo de carbono de un doble enlace (aromático u olefínico) o a un átomo de carbono que esta enlazado a un heteroátomo.
		
3.0-4.4	Alcoholes// Dibencenos	Protones sobre un átomo de carbón átomos de carbono junto a un alcohol o éter alifático o un grupo metileno que une dos anillos aromáticos (lignina parcialmente descompuesta)
		
4.4-6.0	Methoxy // Carbohidratos	Protones de éteres aromáticos (metoxifenoles derivados de lignina) y de átomos de hidrógeno de moléculas tipo carbohidratos.

Corrimientos Químicos (ppm)	Asignación Protones	Descripción
6.0-8.5	 Aromáticos Heterocíclicos	Átomos de hidrógeno en derivados de benceno con heteroátomos en el anillo aromático.
9.5-10.1	 Aldehídos	Protones de aldehídos y de ácidos carboxílicos

*Nota:* Adaptado de referencia (Mullen, Strahan, & Boateng, 2009).

Apéndice G. *Corrimientos Químicos Interpretación Espectros RMN C<sup>13</sup>.*

Corrimientos Químicos (ppm)	Asignación Carbonos	Descripción
0 - 28	Carbón Alifático cadena corta	Carbón asociado a grupos metilo -CH <sub>2</sub> .
		
28 - 55	Carbón alifático ramificado	Región considerada como continuidad de la anterior, relacionada con las cadenas hidrocarbonadas ramificadas.
		
55 - 95	Carbón alcoholes Eteres, fenoles, carbohidratos y azúcares.	Región que representa átomos de carbono enlazados a un átomo de oxígeno.
		

Corrimientos Químicos (ppm)	Asignación Carbonos	Descripción
95 - 165	Carbón Aromático y olefínico.	Región que representa la región aromática. 
165 - 180	Carbón Esteres y Ácidos Carboxílicos.	
180 - 215	Carbón cetonas y aldehídos.	

*Nota:* Adaptado de referencia (Mullen, Strahan, & Boateng, 2009).

**Apéndice H. Caracterización del Sistema Catalítico Previo Corridas Experimentales y Posterior a Hidrotratamiento del VGO Base y las Mezclas con Aceite de Pirólisis.**

Método	Componente	Unidad	Sistema catalítico previo corridas de coprocesamiento NiMo-CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sistema catalítico gastado corridas VGO + Bio-Oil 1%	Sistema catalítico gastado corridas VGO + Bio-Oil 2% VGO + Bio-Oil 3%
Área superficial Distribución volumen de poro	AREA TOTAL	m <sup>2</sup> /g	192,7	133,6	160,0
	AREA EXTERNA	m <sup>2</sup> /g	167,5	107,4	160,6
	DIAMETRO PROMEDIO DE PORO	Angstrom	90,0	76,7	88,8
	VOLUMEN TOTAL DE PORO	cm <sup>3</sup> /g	0,434	0,256	0,358
Análisis cuantitativo Catalizadores ICP-OES	ALUMINIO	% Peso	30,5	36,0	27,0
	ARSENICO	mg/kg	831,2	1.129	1.156
	COBALTO	% Peso	1,8	1,9	1,6
	HIERRO	mg/kg	804,7	2.221	1.966
	POTASIO	mg/kg	604,9	1.001	1.067
	MOLIBDENO	% Peso	13,3	13,17	12,4
	SODIO	% Peso			
	SODIO	mg/kg	5.490	5.756	4.246
	NIQUEL	% Peso	1,5	1,7	1,4
	FOSFORO	% Peso	1,7	2,0	2,5
	SILICIO	% Peso	3,0	2,4	2,9
	VANADIO	mg/kg	<77,2	<81,1	<73,7
WOLFRAMIO	mg/kg	363,1	229,7	359,8	



% Carbon, ASTM D5291

17.2 %

6.42 %

**Apéndice I.** *Concentraciones Medidas de para el Contenido de Azufre y de Nitrógeno de las Cargas de Hidrotratamiento y sus Productos de Reacción.*

<b>Contenido de azufre total, ppm. Hidrotratamiento del VGO base Método ASTM D5453</b>					
<b>Carga a la unidad</b>	<b>1,8 LHSV</b>	<b>1,6 LHSV</b>	<b>1,2 LHSV</b>	<b>1,0 LHSV</b>	<b>1,8 LHSV</b>
10650	595	510	425	342	627
<b>Contenido de azufre total, ppm. Hidrotratamiento del VGO + Bio-OIL 1% v/v Método ASTM D5453</b>					
<b>Carga a la unidad</b>	<b>1,8 LHSV</b>	<b>1,6 LHSV</b>	<b>1,2 LHSV</b>	<b>1,0 LHSV</b>	<b>1,8 LHSV</b>
10544	687	565	379	304	647
<b>Contenido de azufre total, ppm. Hidrotratamiento del VGO + Bio-OIL 2% v/v Método ASTM D5453</b>					
<b>Carga a la unidad</b>	<b>1,8 LHSV</b>	<b>1,6 LHSV</b>	<b>1,2 LHSV</b>	<b>1,0 LHSV</b>	<b>1,8 LHSV</b>
10437	551	476	297	216	585
<b>Contenido de azufre total, ppm. Hidrotratamiento del VGO + Bio-OIL 3% v/v Método ASTM D5453</b>					
<b>Carga a la unidad</b>	<b>1,8 LHSV</b>	<b>1,6 LHSV</b>	<b>1,2 LHSV</b>	<b>1,0 LHSV</b>	<b>1,8 LHSV</b>
10331	491	434	238	220	476
<b>Contenido de nitrógeno total, ppm. Hidrotratamiento del VGO base Método ASTM D4629</b>					
<b>Carga a la unidad</b>	<b>1,8 LHSV</b>	<b>1,6 LHSV</b>	<b>1,2 LHSV</b>	<b>1,0 LHSV</b>	<b>1,8 LHSV</b>
1704	587	499	347	177	581
<b>Contenido de nitrógeno total, ppm. Hidrotratamiento del VGO + Bio-OIL 1% v/v Método ASTM D4629</b>					
<b>Carga a la unidad</b>	<b>1,8 LHSV</b>	<b>1,6 LHSV</b>	<b>1,2 LHSV</b>	<b>1,0 LHSV</b>	<b>1,8 LHSV</b>
1687	628	560	397	308	674
<b>Contenido de nitrógeno total, ppm. Hidrotratamiento del VGO + Bio-OIL 2% v/v Método ASTM D4629</b>					
<b>Carga a la unidad</b>	<b>1,8 LHSV</b>	<b>1,6 LHSV</b>	<b>1,2 LHSV</b>	<b>1,0 LHSV</b>	<b>1,8 LHSV</b>
1670	537	495	322	184	594
<b>Contenido de nitrógeno total, ppm. Hidrotratamiento del VGO + Bio-OIL 3% v/v Método ASTM D4629</b>					
<b>Carga a la unidad</b>	<b>1,8 LHSV</b>	<b>1,6 LHSV</b>	<b>1,2 LHSV</b>	<b>1,0 LHSV</b>	<b>1,8 LHSV</b>
1670	528	475	287	171	520