



Producción de Biodiésel No Éster Mediante Desoxigenación Catalítica de Aceite de Palma con Generación de Hidrógeno In Situ

Manuel Alejandro Mayorga Betancourt

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá, Colombia
2023

Producción de Biodiésel No Éster Mediante Desoxigenación Catalítica de Aceite de Palma con Generación de Hidrógeno In Situ

Manuel Alejandro Mayorga Betancourt

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Doctor en Ingeniería Química

Director:

Ingeniero Químico, M.Sc. Ing., Ph.D. Ing. Juan Guillermo Cadavid Estrada
Codirector:

Ingeniero Químico, M.Sc. Ing., Ph.D. Ing. Paulo César Narváez Rincón

Línea de Investigación:

Biorrefinerías y Biocombustibles

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Procesos Químicos y Bioquímicos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá, Colombia

2023

La voluntad de Dios padre y la inspiración del Espíritu Santo fueron la fuente para lograr culminar este trabajo, por lo que este esfuerzo es una ofrenda en el nombre de mi Señor Jesucristo para los seres que mas amo de corazón: mi esposa Luisa, mi hijo Nicolas, mi madre Carmen, mi padre Manuel, mis suegros Dora y Carlos, mis hermanos Gigliola, Jonanthan y Cesar, mis primos y tíos, y el resto de mi familia extendida, así como aquel que me brindó un aliento sincero en este arduo proceso. También, en memoria de las personas queridas que ya no comparten este plano material entre nosotros, y que fueron importantes en algún momento de mi vida. Y finalmente, dedico esta investigación al pueblo colombiano, que gracias a su trabajo y lucha, fue posible contar con los recursos necesarios para desarrollar el proyecto a través de la Universidad Nacional de Colombia y MinCiencias.

Declaración de obra original

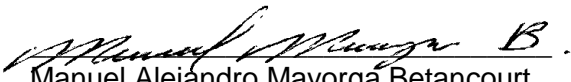
Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.


Manuel Alejandro Mayorga Betancourt

Fecha 31/01/2023

Agradecimientos

Esta tesis no se hubiera podido desarrollar sin la colaboración y apoyo de muchos actores y personas, a quienes agradezco profundamente de todo corazón. Al Señor Jesucristo, que con su infinito amor y perdón, permitió solventar los momentos más complejos de esta etapa. A mi núcleo familiar conformado por mi amada esposa y precioso hijo, a quienes robé tiempo valioso, y que con su amor, compañía y motivación en la cotidianidad durante estos años, fueron el motor de este logro. A mis padres, que por sus oraciones, amor incondicional y disposición, claves para mi los éxitos de mi vida. A mis suegros por el apoyo logístico durante mis ausencias, así como por el cariño brindado.

A los profesores de la Universidad Nacional de Colombia cuyos aportes que fueron fundamentales para la consecución de los resultados alcanzados: M.Sc. Ing., Ph.D. Juan Guillermo Cadavid Estrada por su paciencia y orientación como mi director; Ing. M.Sc. Ing., Ph.D. Paulo César Narváez Rincón por sus consejos, recomendaciones y apoyo como mi codirector; M.Sc. Ing., Ph.D. Julio Cesar Vargas Saenz por la conceptualización de la idea respecto al uso de donantes de hidrógeno; M.Sc. Ing., Ph.D. Oscar Yesid Suárez Palacios por su atención y colaboración en la consecución de recursos a partir de la Convocatoria Interna; M.Sc. Ing., Ph.D. Luis Ignacio Rodríguez Varela por su vital cooperación en los aspectos técnicos relacionados con la presurización del sistema reactivo, así como su incondicionalidad para ayudar a solucionar inconvenientes; M.Sc. Ing., Ph.D. Gerardo Rodríguez Niño y M.Sc. Ing., Ph.D. Iván Dario Gil Chaves por permitir trabajar en el laboratorio de Instrumental; M.Sc. Ing., Ph.D. Juan Carlos Serrato Bermúdez por el préstamo del equipo HPLC; M.Sc. Ing. Héctor Armando Duran Peralta por su aliento en esta etapa; M.Sc. Ing., Ph.D. Mario Enrique Velásquez Lozona por el préstamo de materiales y Ph.D. Carlos Alexander Trujillo por facilitar de equipos y espacios necesarios.

A los trabajadores del Laboratorio de Ingeniería Química (LIQ) por su servicio a cada instante para poder llevar a cabo la fase experimental, en especial: Ricardo Cortes Segura

del Laboratorio de Catálisis; Edgar Alfonso Martínez Ramírez del Laboratorio de Combustibles y Lubricantes; Oscar Camelo del Laboratorio de Termodinámica; Jaime Pineda y Alexander Nieves de Planta Piloto. De igual manera a los diferentes jefes del LIQ M.Sc. Ing., Ph.D. Nestor Ariel Algecira, Esp. Ing. Jorge Orlando Manrique Perdomo, M.Sc. M.Sc. Ing., Ph.D. Jaime León Aguilar Arias, M.Sc. Ing., Ph.D. Luis Fernando Cordoba Castrillón y M.Sc. Ing. Ph.D. Jairo Ernesto Perilla Perilla.

A los compañeros de posgrado que compartieron sus conocimientos y experiencia conmigo para poder desarrollar la parte experimental: M.Sc. Ing., Ph.D. María Fernanda Gutiérrez Sánchez por sus asesorías en el HPLC; Ing., Ph.D. José Mateo Martínez por su colaboración en los montajes, los ensayos STA y manejo del hidrógeno; Jesús David Quintero Arias por su instrucción en la cromatografía de gases; M.Sc. Ing. Luz Adriana Suárez Suárez por su donación en las caracterizaciones XPS y DRX; M.Sc. Ing. Leonardo Parada Cuervo por su innegable colaboración en lo metalmecánico; M.Sc. Ing. José David Barón Pinilla por su ayuda en lo que se necesitara; y M.Sc. Ing., Ph.D. Cesar Augusto Sanchez Correa por sus profundas discusiones en las temáticas relacionadas. También a los que estuvieron vinculados en el proyecto como estudiantes de pregrado, ahora ya ingenieros químicos: Ana María Albarracín Noreña, Laura Daniela Perdomo Morales, María Daniela González, Carlos Julio Castellano Niño y Jair Orlando González Carmona.

Al Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE, de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) de Santa Fe, Argentina, en donde realicé la pasantía y fue crucial para la caracterización de catalizadores, en especial al Dr. Ulises Sedran director del instituto y al investigador Dr. Juan Rafael García por sus importantes aportes y gran acogida. A la Universidad Nacional de Colombia, mi alma mater por la formación brindada y los recursos recibidos. A la Universidad ECCI por su apoyo económico, en especial a la alta directiva M.Sc. María Lucero Soler López por la confianza depositada. Al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación por el financiamiento y a Colfuturo por la gestión del crédito-beca.

A los jurados cuyos valiosos comentarios y discusiones durante la evaluación y sustentación permitieron mejorar la calidad de este documento: M.Sc. Ing., Ph.D. Laura Rosa Conde Rivera y M.Sc. Ing., Ph.D. Hugo Martín Galindo Valbuena de la Universidad Nacional; M.Sc. Ing., Ph.D. Marcía Carolina Araque Marin de Centrale Lille, Francia; y Ing., Ph.D. Juan Rafael García de la Universidad Nacional del Litoral e INCAPE, Argentina.

Resumen

El desarrollo de biocombustibles avanzados es una opción que contribuye a la transición energética a corto y mediano plazo. Así, en esta investigación se verificó experimentalmente la obtención de biodiésel no éster por desoxigenación catalítica de aceite de palma con hidrógeno generado in situ en lugar de alimentarlo. Entonces se definieron dos sistemas catalíticos capaces de generarlo, por transferencia catalítica y/o reformado en fase acuosa, a partir de donantes como ácido fórmico y etanol, para luego hidrotratar los triglicéridos. Se seleccionaron como fases activas platino y paladio soportadas al 5% en carbono, así como su mezcla equimásica. Para estudiar primordialmente el rendimiento de hidrocarburos y la selectividad hacia hidrodesoxigenación, se evaluó el proceso con exceso hidrógeno del 50% y 100%, a 250 °C y 300 °C. El sistema 5% Pt/C con ácido fórmico en un exceso del 50% a 300 °C presentó el mejor desempeño en la producción de hidrocarburos, pues se obtuvo un producto líquido con 94% principalmente de n-pentadecano y n-heptadecano, por lo que favoreció la descarbonilación-descarboxilación, minimizando la selectividad. La temperatura es la variable de mayor incidencia en la producción de hidrocarburos, tal que para el mismo sistema de platino con 100% de exceso de fórmico a 250 °C se obtuvieron menos hidrocarburos aunque se maximizó la selectividad. Mientras que el sistema platino-paladio con un exceso del 50% de ácido fórmico a 300 °C fue el más equilibrado en rendimiento y selectividad. Las diferencias observadas en la actividad de ambos catalizadores, se explican en parte por la mayor mesoporosidad y dispersión del platino.

Palabras clave: diésel renovable, donante, desoxigenación catalítica, generación de hidrógeno in situ, aceite de palma, hidrogenación por transferencia catalítica, reformado en fase acuosa.

Abstract

The development of advanced biofuels is an option that contributes to the energy transition in the short and medium term. Thus, in this research, the obtaining of non-ester biodiesel by catalytic deoxygenation of palm oil with hydrogen generated in situ instead of feeding it was experimentally verified. Two catalytic systems capable of generating it were then defined, by catalytic transfer and/or reforming in the aqueous phase, from donors such as formic acid and ethanol, to then hydrotreat the triglycerides. Platinum and palladium supported at 5% on carbon were selected as active phases, as well as their of equal mass mixture. To primarily study the yield of hydrocarbons and the selectivity towards hydrodeoxygenation, the process was evaluated with excess hydrogen of 50% and 100%, at 250 °C and 300 °C. The 5% Pt/C system with formic acid in excess of 50% at 300 °C presented the best performance in the production of hydrocarbons, since a liquid product with 94% mainly n-pentadecane and n-heptadecane was obtained, for which favored decarbonylation-decarboxylation, minimizing selectivity. Temperature is the variable with the highest incidence in the production of hydrocarbons, such that for the same platinum system with 100% excess formic at 250 °C, the less hydrocarbons were obtained, although selectivity was maximized. While the platinum-palladium system with a 50% excess of formic acid at 300 °C was the most balanced in yield and selectivity. The differences observed in the activity of both catalysts are partly explained by the higher mesoporosity and dispersion of platinum.

Keywords: green diesel, donor, catalytic deoxygenation, on-site hydrogen generation, palm oil, catalytic transfer hydrogenation (CTH), aqueous phase reforming (APR).

Contenido

	<u>Pág.</u>
Resumen	I
Lista de Figuras	V
Lista de Tablas	VIII
Lista de Anexos	XI
Lista de Símbolos y Abreviaturas	XII
Introducción	1
1. Generalidades	13
1.1 Biodiésel No Éster	13
1.1.1 Procesos de Desoxigenación	15
1.1.2 Hidroprocesamiento	16
1.1.3 Hidrotratamiento de Triglicéridos	17
1.1.4 Hidrodesoxigenación	20
1.1.5 Producción	21
1.1.5.1 Proceso Industrial	21
1.1.5.2 Escala Comercial	23
1.2 Generación de Hidrógeno In Situ	29
1.2.1 Rutas	30
1.2.1.1 Transferencia Catalítica de Hidrógeno	35
1.2.1.2 Reformado en Fase Acuosa	36
1.2.2 Donantes de Hidrógeno	39
1.3 Sistema Catalítico	44
1.3.1 Desoxigenación	45
1.3.2 Generación de Hidrógeno	49
1.3.3 Hidroprocesamiento con Generación In situ	53
1.4 Mecanismo	57
2. Planteamiento del Problema de Investigación	59
2.1 Tendencias	59
2.1.1 Materias Primas	62
2.1.2 Procesos y Rutas	63
2.1.3 Catalizadores	64
2.1.4 Optimización	66
2.1.5 Fuentes y Donantes de Hidrógeno	67

2.2	Estado Actual del Tema de Investigación	68
2.3	Preguntas de Investigación	72
2.4	Hipótesis	74
2.5	Objetivos.....	76
2.5.1	General	76
2.5.2	Específicos.....	76
2.6	Estrategia	77
3.	Metodología.....	79
3.1	Definiciones Generales.....	79
3.1.1	Decisión Multicriterio – Método MACBETH	80
3.1.2	Análisis Termodinámico	85
3.1.2.1	Generación de Hidrógeno	86
3.1.2.2	Hidroprocesamiento de Aceite de Palma.....	88
3.2	Requerimientos Experimentales	91
3.2.1	Materiales.....	91
3.2.2	Sistema Reactivo	92
3.2.3	Técnicas de Caracterización	94
3.2.4	Métodos de Análisis	97
3.3	Ensayos Exploratorios	100
3.3.1	Selección de Catalizadores	101
3.3.2	Evaluación en el Tiempo	115
3.3.3	Delimitación de la Relación Catalizador-Donante-Sustrato.....	119
3.4	Diseño de Experimentos.....	126
3.4.1	Parámetros o Factores Fijos.....	126
3.4.2	Variables de Entrada o Factores	128
3.4.3	Tipo de Diseño	130
3.4.4	Ejecución.....	133
4.	Análisis de Resultados.....	135
4.1	Resultados Diseño de Experimentos	135
4.2	Análisis de Varianza	143
4.2.1	Producción de Hidrocarburos	146
4.2.2	Selectividad hacia la Hidrodesoxigenación.....	156
4.2.3	Concentración de Hidrógeno	166
4.3	Ensayos de Referencia	175
4.3.1	Fuentes de hidrógeno.....	175
4.3.2	Hidrotratamientos Convencionales.....	177
4.3.3	Desoxigenación con Generación In Situ.....	178
4.3.4	Hidrotratamiento Convencional Vs. Generación In Situ	180
4.4	Ensayos de Interés Vs. Resultados de otros Trabajos	182
4.5	Caracterización de Catalizadores	191
4.5.1	Catalizadores Frescos.....	191
4.5.2	Catalizadores Usados	200
5.	Conclusiones y Recomendaciones	210
5.1	Conclusiones	210
5.2	Recomendaciones	213
	Referencias	319

Lista de Figuras

	<u>Pág.</u>
Figura 1-1. Comparación entre los productos de una biorrefinería y una refinería convencional.....	15
Figura 1-2. Mecanismo para el hidrot ratamiento de un triglicérido.....	18
Figura 1-3. Rutas de desoxigenación para el ácido esteárico.....	21
Figura 1-4. Diagrama de flujo para la producción de diésel renovable.....	21
Figura 1-5. Diagrama de proceso Ecofining.....	24
Figura 1-6. Producción y consumo de diésel renovable.....	28
Figura 1-7. Propiedades químicas del ácido fórmico.....	43
Figura 1-8. Catalizadores para desoxigenación.	46
Figura 1-9. Distribución de productos para el hid roprocesamiento de aceites vegetales.....	47
Figura 1-10. Sistema catalítico para generación In Situ de hidrógeno.....	49
Figura 1-11. Diagrama de Volcano para la descomposición del ácido fórmico por descarboxilación sobre metales de transición.....	52
Figura 3-1. Perfil térmico de la constante de equilibrio en las reacciones de descomposición para ácido fórmico (izq.) y etanol (der.).....	87
Figura 3-2. Análisis termodinámico de la hidrogenación-hidrogenólisis de triglicéridos.....	89
Figura 3-3. Análisis termodinámico de la desoxigenación de los ácidos palmítico (C16:0) y esteárico (C18:0). Reacciones principales (izq.) y secundarias (der.).....	90
Figura 3-4. Sistema de reacción empleado.....	93
Figura 3-5. Diagrama de flujo para la selección del catalizador.....	102
Figura 3-6. Evolución de la concentración de hidrógeno en la fase gaseosa para los ensayos de larga duración (16 h): ácido fórmico (izq.), etanol (der.).....	116
Figura 3-7. Evolución de la concentración de hidrocarburos en la fase líquida para los ensayos de larga duración (16 h): ácido fórmico (izq.) y etanol (der.).....	118

Figura 3-8.	Efecto de la relación másica catalizador-sustrato en la conversión de aceite de palma a hidrocarburos.....	121
Figura 3-9.	Efecto de la relación másica donante-aceite en la conversión de aceite de palma a hidrocarburos.....	122
Figura 3.10.	Diagrama de estructuras del modelo para el diseño de experimentos...	131
Figura 4-1.	Producción de hidrocarburos del bloque Pt-AF respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).....	149
Figura 4-2.	Producción de hidrocarburos del bloque Pt-EtOH respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).....	150
Figura 4-3.	Producción de hidrocarburos del bloque Pd-AF respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).....	152
Figura 4-4.	Producción de hidrocarburos del bloque Pd-EtOH respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).....	153
Figura 4-5.	Producción de hidrocarburos del bloque (Pt-Pd)-AF respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).....	154
Figura 4-6.	Producción de hidrocarburos de (Pt-Pd)-EtOH respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).....	156
Figura 4-7.	Selectividad a HDO del bloque Pt-AF respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).....	159
Figura 4-8.	Selectividad a HDO del bloque Pt-EtOH respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).....	160
Figura 4-9.	Selectividad a HDO del bloque Pd-AF respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).....	162
Figura 4-10.	Selectividad a HDO del bloque Pd-EtOH respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).....	163
Figura 4-11.	Selectividad a HDO del bloque (Pt-Pd)-AF respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).....	164
Figura 4-12.	Selectividad a HDO del bloque (Pt-Pd)-EtOH respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).....	166
Figura 4-13.	Concentración de hidrógeno del bloque Pt-AF respecto a la	

temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).....	168
Figura 4-14. Concentración de hidrógeno del bloque Pt-EtOH respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).....	170
Figura 4-15. Concentración de hidrógeno del bloque Pd-AF respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).....	171
Figura 4-16. Concentración de hidrógeno del bloque Pd-EtOH respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).....	172
Figura 4-17. Concentración de hidrógeno de (Pt-Pd)-AF respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).....	173
Figura 4-18. Concentración de hidrógeno de (Pt-Pd)-EtOH respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).....	175
Figura 4-19. Hidrotratamiento (HT) Convencional Vs. HT In Situ.....	181
Figura 4-20. Ensayos de interés Vs. Reportes de la literatura.....	190
Figura 4-21. FTIR para ambos catalizadores.....	191
Figura 4-22. XRD para ambos catalizadores.....	193
Figura 4-23. SEM para ambos catalizadores. 5% Pt/C (izq.) y 5% Pd/C (der.).....	195
Figura 4-24. TEM para ambos catalizadores. 5% Pt/C (izq.) y 5% Pd/C (der.).....	195
Figura 4-25. Distribución de tamaño de partícula. 5% Pt/C (izq.) y 5% Pd/C (der.).....	196
Figura 4-26. Isotherma de fisisorción de N ₂ para ambos catalizadores.....	198
Figura 4-27. Distribución de tamaño de poro para ambos catalizadores.....	199
Figura 4-28. Termogramas para ambos catalizadores. TGA (izq.) y DSC (der.).....	200
Figura 4-29. Termogramas STA-HP: TGA (izq.) y DSC (der.). 50 bar H ₂	201
Figura 4-30. Termogramas DSC-HP. 50 bar N ₂	201
Figura 4-31. Espectros IR de los catalizadores con mejor desempeño.....	202
Figura 4-32. XRD para catalizadores usado respecto a los frescos: Pt/C con exceso de AF (izq.), y Pt/C-Pd/C con 50% de exceso de AF a 300 °C (der.).....	203
Figura 4-33. TEM y distribución de tamaño de partícula catalizador 5% Pd/C usado.....	204
Figura 4-34. Isothermas de fisisorción (izq.) y distribución de tamaño de poro (der.) para Pt/C: fresco (activado) y usado (con 50% de exceso de AF a 300 °C).....	207
Figura 4-35. Perfil de TPR-H ₂ para los catalizadores empleados.....	208

Lista de Tablas

	<u>Pág.</u>
Tabla 1-1. Tecnologías para biodiésel.....	14
Tabla 1-2. Comparación entre las rutas de producción de biodiésel no éster.....	16
Tabla 1-3. Reacciones del hidrot ratamiento de trioleína ($C_{57}H_{104}O_6$), triestearina ($C_{57}H_{110}O_6$) y tripalmitina ($C_{51}H_{98}O_6$) hacia ácido palmítico ($C_{16}H_{32}O_2$) y ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$), y la posterior desoxigenación de estos.....	19
Tabla 1-4. Procesos de obtención de parafinas combustibles.....	23
Tabla 1-5. Plantas para diésel renovable.	26
Tabla 1-6. Casos de hidrot ratamiento de biomasa con generación In Situ.....	31
Tabla 1-7. Reacciones de descomposición para donantes promisorios.....	44
Tabla 1-8. Comparación entre fases activas.....	53
Tabla 2-1. Casos de generación de hidrógeno in situ para la desoxigenación de ácidos grasos, ésteres grasos y triglicéridos.....	69
Tabla 3-1. Calificación de diferencias entre criterios.....	81
Tabla 3-2. Catalizador/Donante y otras condiciones para la generación de hidrógeno.....	103
Tabla 3-3. Resultados de ensayos exploratorios para la generación de hidrógeno.....	105
Tabla 3-4. Ensayos exploratorios en el STA para el hidrot ratamiento de aceite de palma a 50 bar, 25-290°C, 10 °C/min.....	109
Tabla 3-5. Análisis de la fase gaseosa en exploración de la desoxigenación catalítica de AP con generación de hidrógeno In Situ, con 5% Pd/C y 5% Pt/C a 625 rpm, 200 °C.....	112
Tabla 3-6. Carga para los ensayos de larga duración /16 h). 625 rpm, 200 °C.....	116
Tabla 3-7. Ensayos para el hidrot ratamiento in situ de aceite de palma. 300 °C, 500 rpm.....	120
Tabla 3-8. Resultados de ensayos para el hidrot ratamiento in situ de aceite de palma para el aumento de la producción de hidrocarburos. 300 °C, 500 rpm.....	123
Tabla 3-9. Factores del diseño de experimentos.....	129

Tabla 3-10. Ensayos del diseño de experimentos.....	130
Tabla 3-11. Tabla ANOVA para el diseño de experimentos.....	132
Tabla 3-12. Formulación del lote para cada ensayo del diseño de experimentos.....	133
Tabla 3-13. Especificaciones de los ensayos de referencia.....	134
Tabla 4-1. Presiones autógenas y distribución de fases obtenidas en cada ensayo.....	137
Tabla 4-2. Composición de la fase líquida orgánica de los ensayos del diseño de exp.....	139
Tabla 4-3. Composición molar de la fase gaseosa en los ensayos del diseño de exp.....	142
Tabla 4-4. Resultados del diseño de experimentos.....	144
Tabla 4-5. ANOVA para la producción de hidrocarburos.....	146
Tabla 4-6. ANOVA para la producción de hidrocarburos en el bloque Pt-AF.....	147
Tabla 4-7. ANOVA para la producción de hidrocarburos en el bloque Pt-EtOH.....	149
Tabla 4-8. ANOVA para la producción de hidrocarburos en el bloque Pd-AF.....	151
Tabla 4-9. ANOVA para la producción de hidrocarburos en el bloque Pd-EtOH.....	152
Tabla 4-10. ANOVA para la producción de hidrocarburos en el bloque (Pt-Pd)-AF.....	153
Tabla 4-11. ANOVA para la producción de hidrocarburos en el bloque (Pt-Pd)-EtOH.....	155
Tabla 4-12. ANOVA para la selectividad HDO/DCNX.....	157
Tabla 4-13. ANOVA para la selectividad en el sistema Pt-AF.....	158
Tabla 4-14. ANOVA para la selectividad hacia HDO en el bloque Pt-EtOH.....	159
Tabla 4-15. ANOVA para la selectividad a HDO en el bloque Pd-AF.....	161
Tabla 4-16. ANOVA para la selectividad en el bloque Pd-EtOH.....	162
Tabla 4-17. ANOVA para la selectividad en el bloque (Pt-Pd)-AF.....	164
Tabla 4-18. ANOVA para la selectividad a HDO en el bloque (Pt-Pd)-EtOH.....	165
Tabla 4-19. ANOVA para la concentración de %H ₂ (mol).....	166
Tabla 4-20. ANOVA para la concentración de hidrógeno en el sistema Pt-AF.....	167
Tabla 4-21. ANOVA para la concentración de hidrógeno en el bloque Pt-EtOH.....	169
Tabla 4-22. ANOVA para la concentración de hidrógeno a HDO en el bloque Pd-AF.....	170
Tabla 4-23. ANOVA para la concentración de hidrógeno en el bloque Pd-EtOH.....	171
Tabla 4-24. ANOVA para la concentración de hidrógeno en el bloque (Pt-Pd)-AF.....	173
Tabla 4-25. ANOVA para la concentración de hidrógeno a HDO en el bloque (Pt-Pd)-EtOH.....	174
Tabla 4-26. Composición de la fase gaseosa para detectar fuentes de hidrógeno.....	175
Tabla 4-27. Análisis de ensayos de referencia didrotratamiento convencional.....	177
Tabla 4-28. Ensayos con generación de H ₂ in situ con mejores resultados.....	179

Tabla 4-29. Características de los ensayos de interés.....	183
Tabla 4-30. Resultados de ensayos de interés Vs. ensayos de literatura con similitud.....	188
Tabla 4-31. Propiedades texturales (sortometría) para ambos catalizadores frescos.....	197
Tabla 4-32. Diámetro de partícula medio y dispersión metálica de los catalizadores.....	205
Tabla 4-33. Resultados de sortometría para propiedades texturales de los catalizadores.....	206

Lista de Anexos

	<u>Pág.</u>
Anexo A. Mecanismo de Reacción.....	216
Anexo B. Estudios en las Tendencias de Investigación.....	247
Anexo C. Publicaciones & Trabajos Derivados.....	264
Anexo D. Preparación de Catalizador.....	268
Anexo E. Protocolo de Operación Sistema Reactivo.....	271
Anexo F. Protocolos para Operación de Cromatógrafos.....	276
Anexo G. Cálculo de la Relación Estequiométrica H ₂ /AP.....	286
Anexo H. Fenómenos de Transporte.....	293
Anexo I. Estructura del Diseño de Experimentos.....	300
Anexo J. Diseño Factorial 2 ²	307
Anexo K. Formato Seguimiento a Ensayos.....	310
Anexo L. Protocolo para la Recuperación de Catalizadores.....	311
Anexo M. Producción Global de Hidrocarburos.....	314
Anexo N. Distribuciones de Tamaño de Grano por TEM.....	318

Lista de Símbolos y Abreviaturas

Símbolos

a_i :	Coeficiente superf. de respuesta
a_{jk} :	Diferencia entre los criterios j y k
D :	Donante
D, d :	Diámetro (de poros, de partícula)
Di :	Dispersión
C :	Catalizador
CM :	Cuadrado Medio del Error
c_p :	Calor específico
E :	Exceso de Donante
ϵ :	Error
F :	Estadístico de Prueba
F_c :	Valor crítico del estadístico F
G :	Energía Libre de Gibbs
H :	Entalpía
HC :	Fracción másica de Hidrocarburo
GL :	Grados de Libertad
K :	Constante de Equilibrio
k :	Número de factores
M :	Masa molar
N :	Número de Avogadro
n :	Número de mediciones o criterios
P :	Presión
R :	Constante universal de los gases
R^2 :	Coeficiente de determinación
S :	Cantidad de sustrato o Superficie
s :	Desviación estándar muestral
SC :	Suma de Cuadrados del Error
T :	Temperatura
t :	Tiempo
TOF :	Frecuencia de Recambio
U_i :	Utilidad de la alternativa i
V :	Volumen

Abreviaturas

ac:	Acuoso
ACPM:	Aceite Combustible Para Motores
AF:	Ácido fórmico
AG:	Ácidos Grasos
AP:	Aceite de Palma
APR:	Reformado en Fase Acuosa
BnE:	Biodiésel No éster
BTL:	Biomasa a Líquido
GEI:	Gases de Efecto Invernadero
CTH:	Hidrogenación por Transf. Catalítica
DCN:	Descarbonilación
DCX:	Descarboxilación
DCNX:	Descarbonilación-Descarboxilación
Der.:	Derecha
DH:	Deshidrogenación
DNX:	DCNX/HDO (%)
DRX:	Difracción de Rayos X
DSC:	Calorimetría Diferencial de Barrido
DW:	Deshidratación
E:	Eterificación
ECH:	Hidrogenación Electrocatalítica
EtOH:	Etanol
Exp.:	Experimento(s)
FRX:	Fluorescencia de Rayos X
FAEE:	Esteres Etílicos de Ácidos Grasos
FAME:	Esteres Metílicos de Ácidos Grasos
FT:	Fischer-Tropsch
FTIR:	IR por Transformada de Fourier
Gas.:	Gaseosa
GC:	Cromatografía de Gases
HP:	Hidrogenación de Propileno
HPLC:	Cromatografía Líq. de Alta Resolución

Símbolos

W :	Masa (peso)
w_j :	Peso del criterio j
X :	Conversión
Y :	Rendimiento molar
Y' :	Rendimiento másico
α :	Nivel de significancia
θ :	Ángulo incidente (DRX)
ρ :	Densidad
σ :	Número de átomos

Subíndices

a :	Actual
BET :	Modelo de adsorción B-E-T
i :	Contador, inicial
j :	Contador
k :	Contador
$Lang.$:	Modelo de adsorción de Langmuir
$máx.$:	Máximo(a)
$micro$:	microporos
$meso$:	mesoporos
p :	Partícula
TP :	Total poros
0 :	Inicial

Abreviaturas

HT:	Hidrotratamiento
HVO:	Aceite Vegetal Hidrotratado
IR:	Infrarrojo
Izq.:	Izquierda
HDO:	Hidrodeshidrogenación
HLE:	Hidrogenólisis de estearina
HLP:	Hidrogenólisis de la palmitina
HSO:	Hidrogenación de oleína
IR:	Infrarrojo
Liq.	Líquida
M:	Metanación
R:	Réplica
RBD:	Refinado, Blanqueado y Desodorizado
SEM:	Microscopia Electrónica de Barrido
SPR:	Reformado en Fase Vapor
STA:	Análisis Térmico Simultáneo
STR:	Reactor de Tanque Agitado
TEM:	Microscopia Electrón. de Transmisión
TG:	Triglicéridos
TGA:	Análisis Termogravimétrico
TPR:	Test de Reducción Programada
u.a.:	Unidades Arbitrarias
USY:	Ultraestabilizada tipo Y
WGS:	Desplazamiento de agua por gas

Introducción

La sociedad moderna enfrenta problemas y desafíos cada vez más críticos debidos al aumento de la población, la industrialización, las guerras, la generación de residuos contaminantes, la crisis energética y la dependencia de recursos fósiles que se agotan día a día. Si no se ejecutan inmediatamente medidas efectivas, el panorama para 2030 no es nada alentador, ya que respecto al 2015, se tendría un aumento importante en la demanda de recursos: 60% más de alimentos, 30% más de agua potable, 40% más de vivienda, el doble de electricidad, 45% más de energía, 60% de crecimiento del parque automotor, y 40% de aumento de las emisiones de Gases de Efecto Invernadero, GEI¹ (UNEP, 2017), (IRP-ONU, 2018).

De esta forma, en 2015 la Asamblea General de las Naciones Unidas adopta un “*Plan para Lograr un Mundo Mejor y Más Sostenible para Todos*” a través del establecimiento de los Objetivos de Desarrollo Sostenible, ODS, cada uno con metas que se pretenden alcanzar en 2030, por lo que se conoce también como Agenda 2030. Dentro de los 17 ODS se han priorizado 5: No. 3-Salud y Bienestar (caso pandemia COVID-19), No. 7-Energía Asequible y No Contaminante, No. 8-Trabajo Decente y Crecimiento Económico, No. 13-Acción por el Clima y No. 17-Alianzas para Lograr los Objetivos (IRP-ONU, 2018).

A finales de 2015, la COP-21, realizada en París, ratifica varios de los indicadores del ODS relacionados con Cambio Climático²; sin embargo, en la COP-26, realizada en Glasgow a finales de 2021, se evidencia que aún son insuficientes los esfuerzos para alcanzar lo prometido 6 años atrás en materia de reducciones de emisiones GEI (ONU, 2021).

¹ En 2020 las concentraciones (mol) de los principales GEI en la atmósfera fueron 413,2±0,2 ppm de CO₂, 1889±2 ppb de CH₄ y 333,2±0,1 ppb de N₂O, lo que representa incrementos de 149%, 262% y 123% respectivamente frente a los niveles pre-industriales (1750) (WMO, 2022).

² El aumento de la temperatura global debe ser muy por debajo de 2°C respecto a los niveles preindustriales, apuntando a 1,5 °C.

Entonces, ahora las crisis progresivas e interrelacionadas que son catalizadas por pandemias (COVID-19), conflictos armados (Ucrania), y otros factores, es acompañada con la incertidumbre de las consecuencias del cambio climático³ (incremento de incendios forestales, temperaturas record, etc.), llevando a que el balance en progreso del cumplimiento de los ODS no sea para nada esperanzador, exacerbando los problemas y desafíos de la especie humana (ONU, 2022).

Así, queda en entredicho la sostenibilidad del desarrollo actual, donde se avizora una mayor crisis a todo nivel (humanitario, alimentario, energético, etc.), controlada por la limitación de recursos, donde los pronósticos para 2030 ya se quedaron cortos. El escenario para 2050 de cero emisiones GEI y carbono neutro, con apenas 1,5 °C de aumento en la temperatura media global, parece alejarse⁴, de continuar con la tendencia actual, sin tomar acciones radicales, inmediatas y efectivas. Se vislumbra un panorama aún más desolador para ese 2050 respecto a 2015, ya que con por lo menos 9,7 mil millones de habitantes⁵ se requerirán mínimamente los siguientes recursos que desbordarían claramente la capacidad del planeta para generarlos: el doble de materias primas, la mitad adicional de tierras de cultivo, 80% más en alimentos, 55% más de agua y 80% más de energía (IRP-ONU, 2018), (UNEP, 2017), (OECD, 2012), (FAO, 2011).

Para reducir la probabilidad de que acontezca el anterior escenario, se hace necesario seguir implementando estrategias, programas y proyectos mancomunados que busquen el cumplimiento de los ODS, por lo que, desde cada uno de los sectores implicados, se debe diagnosticar el impacto de los procesos de transformación en dicha problemática. Los ODS 7 y 13 están íntimamente relacionadas ya que la energía es el principal factor que contribuye al cambio climático representando alrededor del 60% de todas las emisiones mundiales de GEI (ONU, 2015). Actualmente, casi dos tercios del consumo energético se concentra en el sector transporte e industrial, donde prevalecen los combustibles de tipo fósil, (Kunze et al., 2020), (IEA, 2022).

³ Para 2021, el incremento de la temperatura media global fue de $1,11 \pm 0,13$ °C respecto al promedio del periodo 1850–1900, siendo 2015-2021 los 7 años más cálidos registrados (WMO, 2022).

⁴ Las emisiones GEI tendrían que llegar en 2025 a un máximo y en 2030 reducirse en un 43%, pero está pasando todo lo contrario, en 2030 crecerán un 14% (ONU, 2022).

⁵ De los cuales, alrededor del 70% vivirían en áreas urbanas (OECD, 2012).

En Colombia, el sector transporte consume alrededor del 40% de la energía (UPME, 2019), (DNP, 2017). Los combustibles fósiles aportan significativamente a la contaminación del aire y en el incremento del calentamiento global⁶. Se estima que en el país el transporte es el responsable del 44% de las emisiones de CO₂ equivalentes dentro del sector energético⁷ (IEA, 2022). Se espera que para el año 2050, las emisiones de CO₂ se incrementen 140% respecto a las del año 2000 a nivel mundial, y que, éstas sean aproximadamente cuatro veces las del año 2010 a nivel nacional, es decir de 23 Mte (Millones de toneladas equivalentes) a 97 Mte (IDEAM, 2012).

En la búsqueda de una energía sostenible, es decir asequible, segura, limpia y moderna, siendo parte de la solución, en muchos países se ha implementado como política de estado el incentivar la producción de biocombustibles, justificados como una posibilidad para disminuir las emisiones de GEI, principales causantes del cambio climático. De esta forma, la tendencia a nivel mundial es la de establecer condiciones para que se incremente la participación en el uso de biocombustibles en el sector transporte y a que la producción de los mismos sea sostenible. Aunque la participación de los biocarburantes en el mercado global de combustibles para el transporte aún no tiene mayor importancia⁸, los pronósticos realizados permiten ver que en los próximos decenios la producción de biocombustibles continuará en aumento, sin embargo, todavía rezagados frente a los carburantes fósiles. A nivel nacional, desde hace casi 20 años, las políticas han llevado a una importante participación de los biocombustibles convencionales en el mercado, actualmente se tiene una capacidad instalada anual de 520.740 t de bioetanol en siete plantas y 770.120 t de biodiésel en doce plantas⁹.

⁶ El 55% de las emisiones de gases de efecto invernadero, GEI, corresponde a CO₂.

⁷ En 2018, de las 302974 Gg de CO₂ equivalentes emitidos contabilizados en Colombia, alrededor del 31% correspondían al sector energético (el uso de la tierra aporta el 59%), donde es necesario aclarar que no solo el sector transporte quema combustibles, sino también el industrial, residencial, comercial, agrícola y forestal (IDEAM, Fundación Natura, PNUD, MADS, DNP, 2021).

⁸ En 2019, la participación de biocombustibles y residuos en la matriz energética del transporte fue de apenas 3%, 9% y 5% a nivel mundial, latinoamericano y nacional respectivamente (UPME, 2019). Durante 2020, en Colombia se consumieron 10,26 kBPD de alcohol carburante (bioetanol) y 9,97 kBPD de biodiésel; mientras que el consumo de los fósiles análogos fue de 92,34 kBPD de gasolina y de 89,73 kBPD de ACPM respectivamente (IEA, 2021c).

⁹ En 2021 se utilizó el 60,2 % y el 80,0% de la capacidad instalada, respectivamente (USDA, 2020).

Para la sustitución parcial o total del diésel, conocido en Colombia como ACPM¹⁰, se han probado varias alternativas empleando aceite vegetales como combustible en motores: su uso directo, la mezcla directa con el ACPM, la formación de microemulsiones, la ruptura por vía térmica o catalítica, o finalmente la transesterificación (Nigam & Singh, 2011; Vallinayagam et al., 2014). Esta última, produce biodiésel FAME (sigla en inglés de Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos) y ha prevalecido, debido a que las otras alternativas reducen en mayor medida las propiedades funcionales (como viscosidad y poder calorífico) y aumentan la suciedad (Idesh et al., 2013). Así, hasta ahora, la opción más usada mundialmente ha sido la mezcla de ésteres metílicos con diésel fósil.

El biodiésel FAME (éster), a pesar de reducir notablemente las emisiones de CO y CO₂, hidrocarburos, óxidos de azufre y material particulado (Suresh et al., 2018), y a su notorio incremento en la participación en el mercado de combustibles, no se considera que sea sostenible, ya que se han estudiado efectos negativos y adversos en diferentes ámbitos: medioambientales, como el uso intensivo del suelo, la producción de compuestos oxigenados hacia el aire y la baja tasa de absorción de carbono en el ciclo (Wilches Flórez, 2011; García Lozada, 2006), (De Oliveira & Coelho, 2016)¹¹; sociales, como el aumento en el precio de ciertos alimentos, desplazamiento y concentración de la propiedad (Bezergianni et al., 2018); económicos, ya que son procesos poco rentables y sus productos no presentan la mejor calidad y eficiencia energética en su uso; y tecnológicos, debido a que las propiedades de la gran mayoría de estos biocarburantes no están dentro de los estándares de sus homólogos fósiles, lo que repercute en el funcionamiento, compatibilidad y mantenimiento (vida útil) de los equipos y máquinas que los emplean (Pérez-cisneros, Sales-cruz, & Ochoa-tapia, 2016; Viêgas et al., 2015). Mayores detalles de los efectos adversos del biodiésel éster sobre los sistemas de combustión interna convencionales han sido reportados (Szeto & Leung, 2022).

¹⁰ A pesar del ruido, las emisiones de material particulado y NO_x, los motores diésel vienen desplazando a los de gasolina por las mayores eficiencias térmicas y el menor costo del ACPM, (Aceite Combustible Para Motores), ya que de la canasta energética del sector transporte a nivel nacional, las mezclas de Diésel ya alcanzaron el 40,09% de la participación respecto al 45,45% de las mezclas de gasolina (UPME, 2019).

¹¹ En 2018, el Documento CONPES 3943 “*Política para el mejoramiento de la calidad del aire*” establece mejorar la calidad tanto de los combustibles como de los biocombustibles, como una de las acciones para reducir las emisiones GEI generadas por las fuentes móviles (DNP, 2022).

Hoy, las mezclas ACPM con biodiésel FAME usadas no son los combustibles más apropiados para una adecuada operación de las máquinas, esto se refleja en la disminución de la potencia, afectación del encendido, inestabilidad del combustible por oxidación, formación de sólidos a bajas temperaturas y aumento de la viscosidad, afectando notoriamente no sólo el motor sino también los inyectores, la bomba y los filtros (Bernard, 2014; Wang, Ge, Yu, & Feng, 2013), sin mencionar los depósitos generados en el almacenamiento o HAZE (esterilglucósidos) (Szeto & Leung, 2022). La razón de esto, es que la presencia de oxígeno en la composición química del biodiésel FAME lleva a que las propiedades funcionales como índice de cetano, viscosidad y poder calorífico sean muy diferentes a las de su análogo fósil (Hoekman, Broch, Robbins, Ceniceros, & Natarajan, 2012; Jutglar & Galán, 2014). Así, el biodiésel éster sólo puede sustituir en baja proporción al ACPM, máximo alrededor del 20% varios estudios (Hasan & Rahman, 2017), sin mencionar que muchas industrias automotrices han concluido que el FAME se debe limitar a 5-7% en volumen de diésel (B5-B7), y que, si se supera este límite, estos fabricantes de motores no ofrecen garantías (Honeywell UOP, 2016), (Bockey, 2019), (IEA, 2021b).

Como una alternativa de solución a las desventajas ambientales, sociales y técnicas de los biocombustibles de primera generación, y partiendo del concepto de biorrefinería, se han realizado un buen número de investigaciones en la producción de otros biocombustibles alternativos, no convencionales y/o avanzados, que hasta el momento se encuentran en fase de investigación y desarrollo en la mayoría de casos (Oh et al., 2018), (Dabros et al., 2018), (Bhaskar & Pandey, 2015), (Mardhiah et al., 2017), (Bezergianni & Dimitriadis, 2013), (Calero et al., 2015), (Patel & Kumar, 2016), (Furimsky, 2013a) y (Sawangkeaw & Ngamprasertsith, 2013); estos combustibles avanzados, en cuya producción se usan procesos como el hidrot ratamiento, la síntesis Fisher-Tropsch, la ruptura térmica o catalítica, entre otros, pueden presentar propiedades funcionales superiores a las de los carburantes fósiles, lo que contribuiría a la eficiencia energética (Szeto & Leung, 2022).

Aunque estos “nuevos” biocombustibles están todavía lejos de alcanzar el nivel comercial de los convencionales, son considerados como promisorios en los lineamientos políticos de las potencias industriales como se puede ver en las iniciativas contenidas en el *Estándar de Combustibles Renovables* o RFS2 (EPA, 2010), (U.S. Government Accountability Office, 2016) y el *Energy Independence and Security Act* de 2007 de Estados Unidos (U.S. Congress, 2007), además del conjunto de *Directivas de Energías Renovables (RED)* de la

Unión Europea conocidos como *RED I: 28/2009* (The European Parliament and the Council of the European Union, 2009), *RED II: 2018/2001* (The European Parliament and the Council of the European Union, 2018) y *2021/1119*¹² (The European Parliament and the Council of the European Union, 2021); también cabe mencionar el 40° Comité de Seguridad Alimentaria (CFS) de la FAO (FAO, 2013).

Respecto a la Unión Europea, el mayor productor y consumidor de biodiésel en el mundo, se resalta que a partir de la Regulación 2021/1119, a mediados de 2021, se adopta un paquete de medidas conocido como “*Fit for 55*” u “Objetivo 55”, que es un plan de contingencia que fija la meta de reducir las emisiones de GEI para 2030 en por lo menos 55%¹³ como requisito que permita alcanzar la neutralidad de carbono en 2050. Antes de la aparición de estas medidas, se había fijado que la participación de los biocombustibles avanzados en el sector transporte debería ser de al menos un 0,2% en 2022, un 1% en 2025 y un 3,5% en 2030; pero para este último año, el *Objetivo 55* lo reduce a 2,2%, lo que pareciera un retroceso, sin embargo, al colocar un mayor factor de crecimiento en el tiempo, hace que el objetivo sea aún más ambicioso que el propuesto en RED II. Además en este paquete de medidas, se destaca que para combustibles sintéticos, como el hidrógeno verde para el transporte, la exigencia para 2030 será de por los menos 2,6% (Abdelkareem & Olabi, 2022).

Por todo lo anterior, desde hace algo de más de 10 años, en varios de estos países, se han venido construyendo plantas industriales para producir biodiésel no éster, conocido popularmente como Diésel Renovable, *Green Diesel* o HVO (aceite vegetal hidrotratado, por sus siglas en inglés), generado primordialmente por hidrotratamiento de aceites vegetales, debido a que este proceso presenta un equilibrio más razonable respecto a las materias primas, calidad del producto e inversión en la planta industrial. Este tipo de biodiésel al ser una mezcla de hidrocarburos puede sustituir completamente al diésel¹⁴ (USDA, 2022b). Además que a través de operaciones posteriores en este proceso también

¹² También conocida como *European Climate Law* (USDA, 2022b), incluso algunos la han llamado RED III (Abdelkareem & Olabi, 2022), fue precedida por la Comunicación *European Green Deal* de la Comisión Europea a finales de 2019, fijando el objetivo de neutralidad climática para 2050.

¹³ Con respecto a las de 1990.

¹⁴ Incluso con propiedades tecnológicas superiores a los destilados fósiles (USDA, 2022b).

se genera bioqueroseno, siendo una de las tecnologías base en la obtención de biocombustibles proyectados para emplear en aviación, conocidos como *Sustainable Aviation Fuels*, SAF¹⁵.

La producción mundial de HVO se cuadruplicó entre 2011 a 2014 llegando a 1,2 mil millones de galones (3,63 mil millones de toneladas) (EIA, U.S., 2015); en 10 años, de 2010 hasta 2020 el consumo anual aumentó alrededor de 92 veces, hasta un valor de 7,56 GL, mientras que en 2026 se espera que la demanda sea cercana al triple de la de 2021, es decir 33,22 GL (IEA, 2021c). Esto debido al aumento de plantas de producción de diésel renovable, la gran mayoría ubicadas en Europa y Estados Unidos, impulsadas por las políticas gubernamentales para reducción de emisiones GEI. Aunque la producción de Diésel Renovable es aún inferior que la Biodiésel FAME, se observa un mayor crecimiento, ya que la proporción de producción de diésel renovable a biodiésel que en 2020 fue de menos de la quinta parte, se espera que para 2026 suba a casi la mitad¹⁶ (IEA, 2021d).

A nivel regional, es aún muy incipiente la producción de diésel renovable, ya que solamente se observa una producción sostenida (caso principal) de 635 MI por cada año entre 2023 y 2026, con un posible aumento (caso acelerado) de 464 MI en 2023 hasta de 1290 MI en 2026, lo cual sería soportado solo por dos países en América Latina: Paraguay y Brasil (IEA, 2021b). Mientras tanto, en Colombia para cumplir con los acuerdos internacionales de reducción de emisiones GEI, a pesar que desde 2008 se trazaron lineamientos para la producción sostenible de biocombustibles¹⁷, y que se tiene un marco legal que abarca la leyes 1715 de 2014, 1931 de 2018, 2099 de 2021 y 2169 de 2021, es a partir del CONPES 4075¹⁸ “*Política de Transición Energética*” (2022-2028), que se buscará promover -desde 2023- proyectos piloto de biocombustibles de última generación (diésel renovable, biojet,

¹⁵ Para el uso comercial en el sector aeronáutico se espera llevar SAF al mercado, el cual para lograr la neutralidad de carbono en 2050, debe tener una participación del 65% (IATA, 2018).

¹⁶ Para 2018, en el Estado de California (USA), el consumo de HVO dobló prácticamente al FAME (85% fósil); para 2030, se proyecta que el HVO cuadruple al FAME (0% fósil) (CABA, 2019). Mientras que en Europa, entre 2018 y 2019, el consumo de HVO fue alrededor de la quinta parte del FAME (92,5% fósil) (The European Parliament and the Council of the European Union, 2019), (EEA, 2022).

¹⁷ CONPES 3510 (DNP, 2022).

¹⁸ Además del *Plan Energético Nacional* (PEN) 2020-2050 (UPME, 2019).

SAF u otros combustibles sostenibles) para su implementación transitoria en el país (DNP, 2022).

Además de impulsar y promover la producción a escala industrial de Diésel Renovable mediante políticas y leyes, también se hace indispensable hacerla más competitiva y rentable, por lo que es necesario que desde los procesos de investigación y desarrollo se aborden soluciones a las limitaciones que padecen las tecnologías comerciales actuales como las de Neste Oil (NEXBTL), UOP/Eni (Ecofinin) y ExxonMobil (EMRD™), entre otras, sin olvidar el hito de la incursión del SAF en el mercado. Estas limitaciones, que afectan notablemente el precio final del producto, se engloban en los siguientes desafíos: i) Reducir costos en la adquisición y pretratamiento de las materias primas; ii) Simplificar el proceso respecto a etapas de separación; y iii) Disminuir el uso de grandes cantidades de hidrógeno¹⁹ requerido (Choi et al., 2018).

Hasta el momento se han llevado a cabo un gran número de investigaciones en torno al proceso de hidrotratamiento, pero la gran mayoría se han enfocado en el efecto de nuevos catalizadores y parámetros sobre el proceso de desoxigenación (Santillan-Jimenez & Crocker, 2012a), (Janampelli & Darbha, 2017), y muy poca atención se ha puesto en el efecto de los aditivos y solventes sobre la reducción en el consumo de hidrógeno, además de otros aspectos importantes del hidroprocesamiento de aceites en la búsqueda de aumentar la calidad del producto, reducir costos y mejorar la sostenibilidad (Y. Yang et al., 2014).

Más allá de su alto consumo, una de las importantes desventajas del empleo de hidrógeno gaseoso, es que casi la totalidad de su disponibilidad en el mercado proviene de fuentes fósiles²⁰, similar a lo que sucede con el metanol empleado como materia prima en el proceso de transesterificación de aceites. A la vez, en el hidroprocesamiento se requieren altas presiones (5-15 MPa) para solubilizar el hidrógeno en la fase líquida, además de un consumo energético intensivo, ya que se opera a temperaturas entre los 300 a 450 °C; sin mencionar los inconvenientes económicos, logísticos y de seguridad durante el

¹⁹ Una unidad en volumen de aceite requiere de 300 a 420 unidades en volumen de H₂.

²⁰ En 2020, la demanda mundial se cubrió con 90 Mt de H₂ producidas completamente a partir de combustibles fósiles, principalmente gas natural (59%) y carbón (19%) (IEA, 2021a).

almacenamiento, transporte y manipulación del hidrógeno gaseoso, y los problemas asociados a la estabilidad, costo y disponibilidad del catalizador (Gandarias et al., 2013).

En esta lógica, el proceso de producción de biodiésel no éster por hidrotratamiento, a pesar de lograr resolver el problema de las propiedades análogas del diésel y ser una alternativa renovable para sustituirlo completamente, puede mejorar su sostenibilidad si es capaz de sustituir el uso directo de hidrógeno gaseoso (Hollak et al., 2014). Así, se hace necesario reemplazar, total o parcialmente, el manejo de hidrógeno gaseoso y reducir la presión de operación, por lo que se considera como una interesante opción generar el hidrógeno in situ (Ce et al., 2012), (Nakagoe et al., 2012).

La reducción del consumo de hidrógeno gaseoso suministrado externamente, ha sido también una necesidad común en otros procesos de biorrefinería donde para la obtención de productos biobasados, biocombustibles y/o biomateriales se requiere que las plataformas químicas e intermedios se transformen mediante etapas ya sea de reformado, conversión hidrotermal, licuefacción hidrotérmica, hidrogenación, hidrogenólisis, hidrodeshidrogenación, descarbonilación, así como conversiones donde el sustrato requiera un proceso de reducción o de remoción de heteroátomos (desoxigenación, desulfurización, desnitrificación, etc.) (De et al., 2015), (Serrano-Ruiz et al., 2013).

De esta forma, se han generado un interesante número de trabajos donde la fuente de hidrógeno deja de ser el gaseoso (H_2), para ser reemplazado por un donante, generalmente un compuesto orgánico oxigenado, como por ejemplo se puede ver en: el tratamiento de un biocrudo generado durante el aprovechamiento termoquímico de biomasa lignocelulósica (Cheng et al., 2018), (F. Li et al., 2015); la valorización de subproductos como la glicerina (Martin et al., 2013), (Gandarias et al., 2013), (Vasiliadou & Lemonidou, 2014); el proceso Biofine (furfural, ácido levulínico, HMF, ácido succínico, ácido fórmico, etc.) (Simakova & Murzin, 2016); el proceso Fischer-Tropsch (Feng et al., 2017), (Dry, 2002); entre otros procesos más (Furimsky, 2013b). Es evidente el interés que ha propiciado la generación de hidrógeno in situ ya que impulsa el desarrollo de biorrefinerías para el aprovechamiento de biomásas de todo tipo, dentro de un marco de economía circular (Oh et al., 2018).

Sin embargo, en el proceso de obtención de hidrocarburos a partir de lípidos, se observa que aún no ha sido suficientemente estudiada la desventaja del alto consumo de

hidrógeno, lo que se refleja en que respecto al total reportes de investigación en Diésel Renovable, aún muy pocos investigadores han abordado el tema de la generación de hidrógeno in situ para su obtención (Wai et al., 2022).

Dicha generación de hidrógeno, puede lograrse mediante Reformando en Fase Acuosa (APR) o mediante Hidrogenación por Transferencia Catalítica (CTH). La primera opción requiere la presencia de agua en condiciones cercanas al punto crítico (Furimsky, 2013b), (Pipitone et al., 2022); mientras que la segunda requiere una sustancia que “done” hidrógeno, comúnmente un disolvente o un co-reactivo (Gandarias et al., 2011).

En el caso de la CTH, el donante que actúa como una fuente de hidrógeno, debe ser descompuesto catalíticamente y/o térmicamente en hidrógeno molecular, óxidos de carbono e hidrocarburos ligeros. Se busca que el donante sea renovable, es decir que sea plataforma o corriente de biorrefinería, en muchos casos son compuestos oxigenados como alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos (por ejemplo, metanol, etanol, ácido fórmico y glicerol), incluidos los compuestos aromáticos condensados, algunos alcanos y aminas (Ramirez-Corredores, 2013); éstos son relativamente más baratos que el hidrógeno molecular (X. Jin, 2014).

Para el desarrollo de la investigación de la generación de hidrógeno in situ durante el hidroprocesamiento de triglicéridos se observa que en la mayoría de los casos abordados en la literatura, se opera por lotes en un reactor de tanque agitado por para desoxigenar ácidos grasos con catalizadores metálicos nobles, además de Ni y Cu, frecuentemente carbón mesoporoso, empleando reiterativamente como donantes agua, glicerol, metanol, tetralina y decalina (Wai et al., 2022). En estos estudios, es importante señalar que solamente en contados casos se aborda un sustrato real, es decir una mezcla, en lugar de sustancias puras como componentes modelo, y tampoco se analiza y discute el origen renovable del donante empleado.

De las investigaciones revisadas, llaman la atención esencialmente dos, donde parten de sustratos de aceites vegetales, además de presentar otras similitudes con aspectos del presente trabajo. En el primera, se estudió el efecto de la adición de ácido fórmico sobre la generación de hidrógeno durante la obtención de Diésel Renovable a partir de aceite crudo de *Jatropha* (Hwang et al., 2016), empleando como catalizador 5% Pd/C, donde el

mecanismo que gobierna el proceso es una combinación de CTH+APR. En la segunda, se evaluaron los catalizadores PtRe/C y Pt/C con agua subcrítica para la desoxigenación hidrotérmica de aceite de palma a través de APR (M. Jin & Choi, 2019).

Con lo anterior, el objetivo primordial de esta investigación es el estudio de la etapa de reacción de un proceso para la producción a escala de laboratorio de biodiésel no éster por medio de la desoxigenación catalítica de aceite de palma, empleando un biodonante para la generación de hidrógeno *in situ*. Lo que implicó una metodología que condujo en primer lugar, a la selección adecuada de un sistema catalítico apropiado tanto para la desoxigenación del aceite como para la generación de hidrógeno a partir de un biodonante, y en segundo lugar, a la evaluación del efecto de los biodonantes sobre los principales indicadores del proceso.

Este documento se divide en cuatro capítulos. En el primer capítulo se presentan los aspectos teóricos relacionados con la producción de biodiésel no éster y se hace una descripción de los diferentes procesos para lograrlo, haciendo énfasis en el hidrotratamiento; también se aborda la generación de hidrógeno *in situ* principalmente por CTH y APR, se presentan los donantes más utilizados y finalmente se hace una breve descripción de los sistemas catalíticos empleados en la generación de hidrógeno y en la desoxigenación, además de los posibles mecanismos de reacción acontecidos durante este proceso de hidrotratamiento de triglicéridos con generación *in situ*.

En el segundo capítulo se plantea el problema de investigación junto con las áreas temáticas de mayor tendencia a nivel universal en cuanto a I+D+i, así como las preguntas de investigación necesarias para la formulación de la hipótesis, lo que conduce a proponer los objetivos y finalmente se presenta la estrategia empleada para alcanzarlos.

En el tercer capítulo se presenta la Metodología, la cual inicialmente aborda definiciones generales necesarias para el desarrollo metodológico, sección donde se justifica la preselección de sistemas catalíticos, la selección de los biodonantes empleados y un análisis termodinámico de las reacciones involucradas en el proceso, tanto para la generación de hidrógeno a partir de los biodonantes como para la de desoxigenación del aceite de palma, con el objetivo de establecer la ventana de condiciones de operación. Posteriormente se hace una descripción de los requerimientos experimentales, como materiales, sistema de reacción, protocolo de preparación y operación, técnicas de

caracterización y métodos de análisis. Luego, en la sección de pre-experimentación se exponen tanto los procedimientos como los resultados de las pruebas catalíticas preliminares realizadas durante la exploración de la desoxigenación del aceite de palma con hidrógeno generado in situ, lo que permitió la selección de los dos sistemas catalíticos -una vez realizada la definición y obtención de los mismos- y la delimitación de las condiciones de operación, como requisitos para el desarrollo del diseño experimental. En esta última sección, se plantea el diseño de experimentos el cual permite la evaluación de los sistemas catalíticos seleccionados y el estudio del efecto del tipo y cantidad de los donantes empleados.

En el cuarto y último capítulo se exponen los resultados obtenidos junto con un detallado análisis y discusión de los mismos, teniendo en cuenta la comparación de la caracterización entre los catalizadores usados y los catalizadores frescos, adicionalmente del contraste tanto con los ensayos de referencia o “blancos” como con los reportes disponibles en la literatura. Finalmente, se presentan las conclusiones y recomendaciones para futuros trabajos.

El presente documento es el resultado del trabajo desarrollado en el **Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia** y el **Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE, de la Universidad Nacional del Litoral (UNL)** y del **Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)** de Santa Fe, Argentina. Fue financiado por el **Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación, MinCiencias**, mediante el crédito-beca de la Convocatoria Doctorado Nacional 647 de 2014 (asignado mediante la *Resolución 23 de 2015* de la Vicerrectoría Académica de la Universidad Nacional de Colombia), así como la *Convocatoria Nacional de Proyectos para el Fortalecimiento de la Investigación, Creación e Innovación* de la **Universidad Nacional de Colombia 2016-20 (Código Hermes 37622)** y recursos de apoyo de la **Universidad ECCI**.

1. Generalidades

En este Capítulo se exponen los aspectos más relevantes relacionados con el biodiésel no éster, los diferentes procesos para su obtención, haciendo hincapié en el hidroprocesamiento y las principales ventajas que se derivarían de la utilización de este esquema de reacción, así como la presentación del estado actual y prospectivo del escalamiento a nivel industrial y comercial. Una etapa importante del hidrotratamiento del aceite de palma, es su desoxigenación por lo que se presenta el mecanismo de reacción que involucra la competencia entre las reacciones de hidroxigenación, descarboxilación y descarbonilación. De la misma manera, se trata la generación in situ de hidrógeno, principalmente por CTH y APR, así como los donantes más utilizados. Luego se realiza una breve descripción de los sistemas catalíticos empleados tanto en la producción de hidrógeno como en el hidroprocesamiento, describiendo los aspectos tecnológicos para el diseño teórico y conceptual del catalizador. Finalmente se hace un acercamiento al posible mecanismo de reacción para la obtención de hidrocarburos por hidrotratamiento in situ de aceite de palma.

1.1 Biodiésel No Éster

En general se establece que el *Biodiésel No Éster* corresponde a todo biodiésel diferente al FAME. Este tipo de biodiésel es una mezcla de hidrocarburos, principalmente alcanos normales, por lo que es muy parecido al ACPM (diésel convencional) en su naturaleza química²¹. Los ésteres metílicos producidos por transesterificación, tienen desventajas como combustible respecto al diésel, puesto que presentan un alto contenido de enlaces C=C y C=O, lo que ocasiona baja estabilidad térmica y oxidativa, alta viscosidad y bajo

²¹ Salvo que no contiene la fracción de aromáticos, que puede llegar a ser el 20% de la masa.

poder calorífico. Mientras que el biodiésel no éster o diésel renovable presenta estabilidad térmica y reactiva, y no contiene oxígeno. Además, se puede obtener a partir de una amplia gama de materias primas, siendo entonces una alternativa a la transesterificación tradicional (Lindfors, 2010; Aatola, Larmi, Sarjovaara, & Mikkonen, 2008).

Dependiendo de la tecnología de producción y/o de la biomasa empleada como materia prima, el biodiésel no éster se puede conocer con otras denominaciones²²: Diésel Renovable (RD), Diésel Renovable Derivado de Hidrogenación (HDRD), Aceite Vegetal Hidrogenado o Hidrotratado²³ (HVO), Hidrobiodiésel o Hidrodiésel (BHD), Ésteres y Ácidos Grasos Hidroprocesados (HEFA), *Green Diesel* (GD) y *White Diesel*²⁴ (WD). También entrarían en la categoría de biodiésel no éster los combustibles obtenidos mediante procesos de síntesis Fischer-Tropsch, FT, a partir de gas de síntesis obtenido por gasificación de una biomasa, el cual se conoce como FT-BTL (*Biomass To Liquid*).

Así, una ruta para la producción renovable de diésel es la *ruptura y desoxigenación*²⁵ de aceites vegetales o grasas animales. En la Tabla 1-1²⁶ se puede ver una comparación entre los tres tipos principales de biodiésel respecto a: proceso de producción, inicio de implementación en el mercado de la tecnología existente, disponibilidad y costo de las materias primas, calidad del producto, e inversión en la planta de producción. Se observa que el hidrotratamiento es la tecnología más equilibrada en el global de estos aspectos.

Tabla 1-1. Tecnologías para biodiésel (Aatola et al., 2008).

Biodiésel	Proceso	Industrialización	Materias Primas	Producto	Inversión
FAME	Transesterificación	~ 1995...	-	-	+
HVO	Hidrotratamiento	2007	+	+++	-
FT-BTL	Gasificación+FT	~ 2015...	+++	+++	---

²² Los diferentes tipos de diésel renovable han sido estudiados y comparados entre sí y con el diésel fósil (Bezergianni et al., 2014).

²³ Aunque algunos pocos autores lo toman como aceite hidrotratado al vacío (Hydrotreatment Vacuum Oil). La cuestión es que el biodiésel no éster puede ser obtenido incluso de grasas animales o de material lignocelulósico.

²⁴ Cuando se produce a partir de aceite vegetal usado.

²⁵ Consiste en la remoción del oxígeno (causante de muchas de las desventajas del FAME) de las moléculas de triglicéridos mediante alguna ruta química.

²⁶ Donde el (+) es ventajoso y el (-) es desventajoso.

1.1.1 Procesos de Desoxigenación

Debido a que los biocrudos provenientes de tratamientos de biomasa contienen de 20 a 50% (en masa) de oxígeno (H. Wang, Male, et al., 2013) y las moléculas de triglicéridos de aceites vegetales aproximadamente 9-11% (en masa) de oxígeno, lo que, como ya se mencionó, es indeseable en los combustibles para el transporte, es necesario remover estas cantidades considerables de oxígeno, dicho proceso se conoce como desoxigenación (Anand et al., 2016). A partir de la Figura 1-1, se puede inferir que al desoxigenar la biomasa en una biorrefinería se obtienen los mismos combustibles generados en las refinерías del petróleo (Serrano-Ruiz et al., 2013). Los diferentes procesos para la obtención de biodiésel no éster mediante desoxigenación son: hidroprocesamiento, ruptura catalítica, pirólisis rápida (ruptura térmica) e hidroxialquilación.

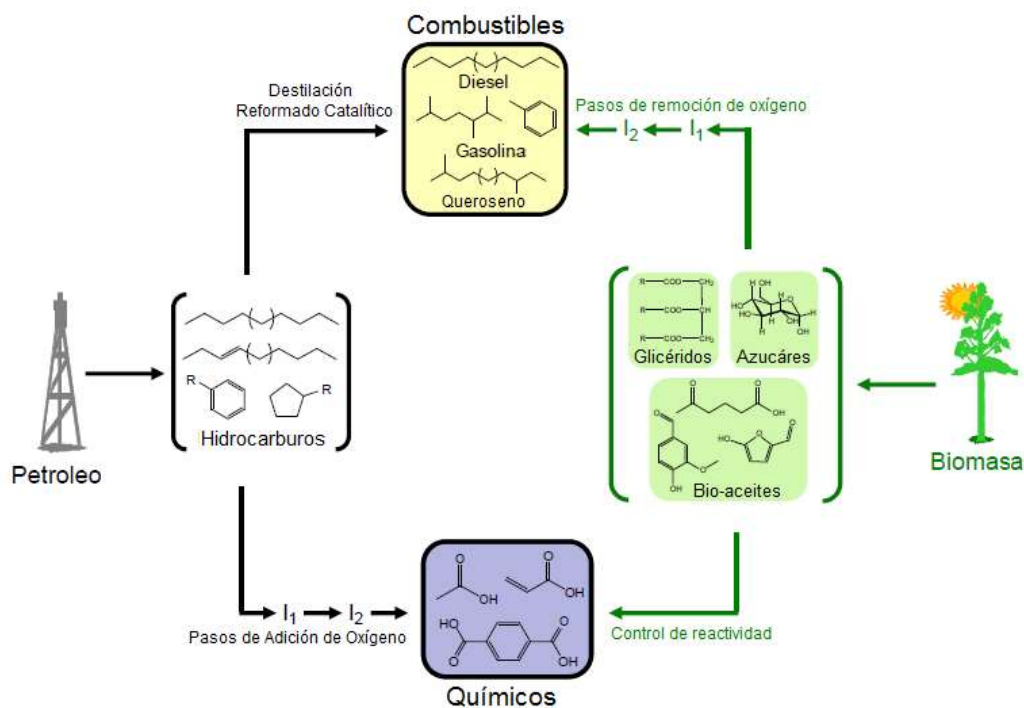


Figura 1-1. Comparación entre los productos de una biorrefinería y una refinерía convencional. Adaptado de Serrano-Ruiz (Serrano-Ruiz et al., 2013).

A manera de resumen, en la Tabla 1-2 se presenta una comparación entre las principales rutas para la producción de biodiésel no éster. El hidroprocesamiento de triglicéridos para obtener biodiésel no éster es la vía más conocida y utilizada a nivel industrial, por lo que

se han estudiado muchas alternativas para aumentar la estabilidad del catalizador y evitar la lixiviación. En contraste, la investigación en las demás rutas es limitada²⁷, por lo que no se ha logrado superar las dificultades operativas y estas tecnologías permanecen aún sin aplicación a gran escala (Ondrey, 2014).

Tabla 1-2. Comparación entre las rutas de producción de biodiésel no éster.

Ruta	Hidroprocesamiento	Ruptura Catalítica	Pirólisis Rápida (Ruptura Térmica)	Hidroxialquilación
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> – Alta conversión y buen rendimiento. – Subproductos valiosos (Propano). – Materias primas con alto contenido de oxígeno. 	<ul style="list-style-type: none"> – Alta estabilidad del catalizador. – Versatilidad de productos. – Alta conversión. 	<ul style="list-style-type: none"> – Simplicidad del proceso. – Obtención de cadenas de alcanos de diferentes longitudes. 	<ul style="list-style-type: none"> – Buen rendimiento a condiciones moderadas de presión y temperatura.
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> – Rápida desactivación del catalizador (lixiviación e inestabilidad). 	<ul style="list-style-type: none"> – Formación de coque sobre el catalizador. 	<ul style="list-style-type: none"> – Complejidad del bioaceite obtenido. – Productos altamente viscosos, corrosivos e inestables. 	<ul style="list-style-type: none"> – Escasez de tecnologías para la obtención de las materias primas.
Referencias	(Srifa et al., 2015) (Miller & Kumar, 2014)	(Hengst et al., 2015) (Yigezu & Muthukumar, 2014)	(M. Zhou et al., 2014) (da Mota et al., 2014)	(S. Li et al., 2015)

1.1.2 Hidroprocesamiento

Conocido también como *hidroconversión*, es la transformación de un sustrato realizada por gas hidrógeno. Para la obtención de combustibles fósiles más limpios en la generación de potencia se realiza la hidrogenación de fracciones de crudo, usando catalizadores generalmente de carácter metálico y ácido (bifuncionales), para remover azufre, nitrógeno y/u oxígeno indeseados en los cortes. Buscando extender el mismo proceso a biomasa como materia prima, desde la década de los 80's del siglo pasado se venía evaluando la posibilidad de retirar como CO₂ el oxígeno de las estructuras de aceites usando catálisis en lecho fluidizado (FCC) atmosféricamente o hidrotratamiento a presiones elevadas, pero los resultados obtenidos mostraban eficiencias muy bajas, de cerca del 20%, debido principalmente a la carbonización de la materia. Las investigaciones actuales indican que

²⁷ Por ejemplo hay exploraciones para la biosíntesis de hidrocarburos a partir de triglicéridos, ácidos grasos y aldehídos grasos empleando microorganismos y enzimas (Monteiro et al., 2022).

las condiciones adecuadas para el hidrotratamiento se encuentran entre 300 y 400°C y tiempos de residencia mayores a 1 hora, así como la presencia de agua desde el inicio para evitar la carbonización y el uso de altas presiones (Harmsen & Powell, 2010). La desoxigenación por hidroprocesamiento consiste en un gran número de reacciones las cuales pueden ser agrupadas ya sea como *hidrorruptura* (hydrocracking) o como *hidrotratamiento* (Sotelo-boyás et al., 2012).

En la hidrorruptura, al ser una hidrogenólisis, el hidrógeno juega un papel más destructivo, fragmentando las grandes moléculas en otras más pequeñas mediante la ruptura de los enlaces carbono-carbono y la isomerización. Para lograrlo y reducir reacciones secundarias indeseadas, como la polimerización que lleva a la formación de coque, se utilizan condiciones de temperatura y presión elevadas. De acuerdo con las propiedades morfológicas y químicas del catalizador se puede variar la selectividad del proceso (Sahu et al., 2015). Por otra parte, en el hidrotratamiento el papel del hidrógeno no es tan destructivo, ya que lo que se busca es remover elementos indeseados como azufre, nitrógeno y oxígeno, los cuales son retirados como sulfuro de hidrógeno, amoníaco y agua, respectivamente, sin alterar significativamente la longitud de las estructuras moleculares; para reducir el rompimiento indiscriminado de enlaces y promover la ruptura selectiva las condiciones de operación son menos intensas que en el “Hydrocracking”. Tradicionalmente en la industria petroquímica se emplean catalizadores bimetálicos soportados en matrices con algo de acidez, como Ni/Mo, CoMo ó NiW/ γ -Al₂O₃ para el hidrotratamiento de fracciones medianas y pesadas en el refinamiento del crudo; dada su alta actividad, su empleo se ha hecho extensivo al hidrotratamiento de acilglicéridos para la obtención de biodiésel no éster (Speight, 2005).

1.1.3 Hidrotratamiento de Triglicéridos

Con el hidrotratamiento de triglicéridos (aceites o grasas) se busca la producción de biodiésel no éster ya que se obtienen hidrocarburos normales o lineales saturados (n-alcános) desde 14 hasta 20 carbonos, lo más deseable C15 a C18 que representan una mezcla líquida de hidrocarburos con un intervalo de ebullición semejante al del ACPM (Sotelo-boyás et al., 2012); sin embargo, el hidrotratamiento de un aceite involucra un complejo conjunto de reacciones. Comienza con la hidrogenación de las insaturaciones de los triglicéridos, luego tiene lugar la hidrogenólisis de estos compuestos en la que se

obtiene propileno (posteriormente se hidrogena a propano) y ácidos grasos, los cuales pueden ser descarboxilados, descarboxilados o hidrodesoxigenados, lo que implica la remoción de oxígeno y la producción de n-alcenos. La remoción de oxígeno se da mediante la formación de dióxido de carbono en la descarboxilación (DCX), y por monóxido de carbono y agua en la descarbonilación (DCN), por lo que se obtienen cadenas alifáticas con un carbono menos que la cadena del ácido graso original (Arun et al., 2015); mientras que en las reacciones de hidrodesoxigenación (HDO) se remueve el oxígeno en forma de agua. Este mecanismo se puede visualizar en la Figura 1-2. El biodiésel no éster producido en estas reacciones, se puede someter posteriormente a procesos de isomerización, ruptura y fraccionamiento para obtener cadenas iso alifáticas ramificadas de entre 10 y 15 átomos de carbono que poseen las características del combustible deseado. Inclusive con otros catalizadores las moléculas fraccionadas y ramificadas pueden ciclarse para generar fracciones nafténicas y aromáticas.

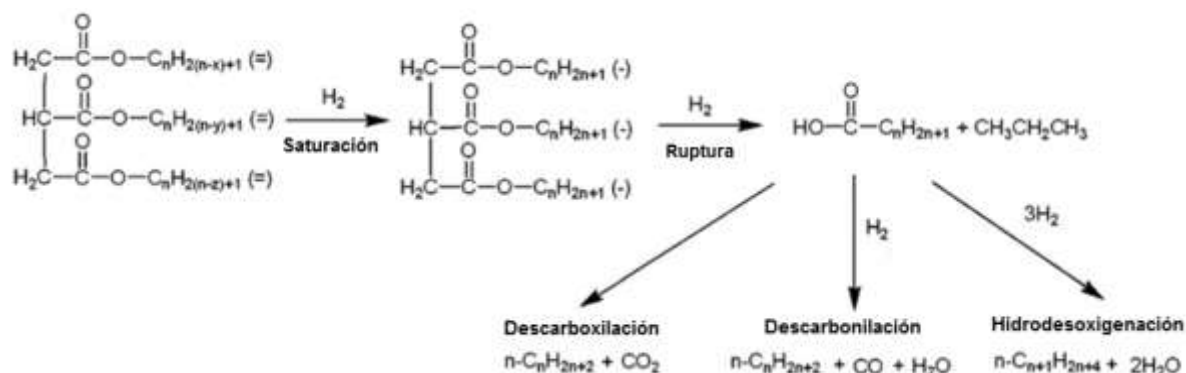


Figura 1-2. Mecanismo para el hidrotreamiento de un triglicérido. Adaptado de Veriansyah (Veriansyah et al., 2012).

Observando el mecanismo anterior para las moléculas del aceite de palma, se tiene que una vez los triacilglicéridos²⁸ interactúan con el hidrógeno molecular, se saturan y se desdoblan por hidrogenólisis en los diferentes ácidos grasos saturados. Considerando el perfil de ácidos grasos del aceite de palma (Lam & Lee, 2011), se tiene que el ácido palmítico (C16:0, 42.8%), el ácido esteárico (C18:0, 4.5%), el ácido oleico (C18:1, 40.5%) y el ácido linoleico (C18:2, 10.1%), conforman prácticamente el 98% (en masa) de los

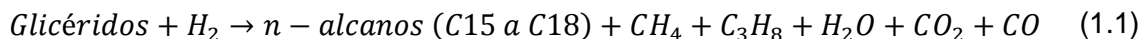
²⁸ De acuerdo a INDUPALMA® la composición típica de glicéridos del aceite de palma colombiano es: PPP (2,0-5,5%), PPE (1,0-3,5%), PPO (16,5-43%), OPE (11-15%), POO (31-51%), O-L (6-14%). P: Palmítico, E: Estearoico, O: Oleico, L: Linoleico (Indupalma, 2012).

componentes de este aceite. Entonces como productos de la hidrogenación e hidrogenólisis de los triglicéridos del aceite de palma se obtendrán ácido palmítico (C16:0) (45% p/p, aproximadamente) y ácido esteárico (C18:0) (55% p/p, aproximadamente). La Tabla 1-3 presenta las reacciones en el hidropocesamiento del aceite de palma: las preliminares de hidrogenación para saturar y desdoblar los triglicéridos, las principales de desoxigenación (HDO, DCX y DCN) y las secundarias o colaterales de metanación, (M), desplazamiento de agua, (WGS por sus iniciales en inglés), e hidrogenación del propileno (HP). Las reacciones principales son las ocurridas durante el hidrotatamiento sobre el ácido palmítico y el ácido esteárico, principales componentes obtenidos luego de la hidrogenación e hidrogenólisis del aceite de palma.

Tabla 1-3. Reacciones del hidrotatamiento de trioleína (C₅₇H₁₀₄O₆), triestearina (C₅₇H₁₁₀O₆) y tripalmitina (C₅₁H₉₈O₆) hacia ácido palmítico (C₁₆H₃₂O₂) y ácido esteárico (C₁₈H₃₆O₂), y la posterior desoxigenación de estos.

Clasificación	Nombre	Reacción
Preliminares	Hidrogenación (saturación) de triglicéridos insaturados	$C_{57}H_{104}O_6 + 3H_2 \rightarrow C_{57}H_{110}O_6$
	Hidrogenólisis de triglicéridos saturados	$C_{51}H_{98}O_6 + 2H_2 \rightarrow 3C_{15}H_{31}COOH + CH_2=CH-CH_3$ $C_{57}H_{110}O_6 + 2H_2 \rightarrow 3C_{17}H_{35}COOH + CH_2=CH-CH_3$
Principales	Hidrodesoxigenación (HDO)	$C_{15}H_{31}COOH + 3H_2 \rightarrow C_{16}H_{34} + 2H_2O$ $C_{17}H_{35}COOH + 3H_2 \rightarrow C_{18}H_{38} + 2H_2O$
	Descarboxilación (DCX o DCO ₂)	$C_{15}H_{31}COOH \rightarrow C_{15}H_{32} + CO_2$ $C_{17}H_{35}COOH \rightarrow C_{17}H_{36} + CO_2$
	Descarbonilación (DCN o DCO)	$C_{15}H_{31}COOH + H_2 \rightarrow C_{15}H_{32} + H_2O + CO$ $C_{17}H_{35}COOH + H_2 \rightarrow C_{17}H_{36} + H_2O + CO$
Secundarias	Metanación (M)	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
	Desplazamiento de agua por gas (WGS)	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
	Hidrogenación de propileno (HP)	$CH_2=CH-CH_3 + H_2 \rightarrow C_3H_8$

De acuerdo con lo anterior, en la Ecuación (1.1) se representa la reacción global para el hidrotratamiento del aceite de palma²⁹:



Considerando el concepto de economía atómica, la ruta más deseada en el hidrotratamiento de triglicéridos es la HDO sobre la DCX/DCN como ya se argumentó en párrafos anteriores. De todas maneras aunque no se pueda impedir que se dé eliminación de oxígenos en forma de óxidos de carbono generados por las rutas alternas DCX/DCN, sí se puede minimizar priorizando la HDO, lo cual se logra con la naturaleza de los catalizadores y las condiciones de operación: presión parcial elevada de hidrógeno y temperaturas entre 200 a 400°C (Laurent & Delmon, 1994). Además, es necesario tener en cuenta que una vez son formados el dióxido de carbono por DCX y el monóxido de carbono por DCN, se presentan las reacciones de M y WGS las cuales pueden modificar la conversión y selectividad de la HDO (Donnis et al., 2009). Las condiciones intensivas de presión y temperatura no son los únicos aspectos desfavorables del hidrotratamiento, sino que también se presenta un consumo significativo de hidrógeno, ya que como se indicó anteriormente, éste se requiere en la hidrogenación, la hidrogenólisis y en la desoxigenación por DCX y HDO, en especial esta última etapa (Kumar et al., 2022).

1.1.4 Hidrodesoxigenación

La hidrodesoxigenación busca remover el oxígeno de los ácidos grasos en forma de agua, la descarboxilación en forma de dióxido de carbono y la hidrodicarbonilación lo hace en forma equimolar entre agua y monóxido de carbono. La HDO generalmente se favorece a temperaturas entre 250-400°C y presiones entre 3-10 MPa. La hidrodesoxigenación en realidad es una secuencia de reacciones: inicialmente cada ácido graso puede ser descarboxilado térmicamente o también puede ser reducido por el hidrógeno a un aldehído graso; posteriormente el aldehído graso generado puede sufrir descarbonilación o también puede continuar reduciéndose hasta un alcohol graso primario; finalmente, el alcohol graso se puede esterificar por la acción de un ácido graso presente o también puede

²⁹ Considerando que éste se conforma de glicéridos en general: tri, di y mono, inclusive ácidos grasos libres.

hidrodesoxigenarse para obtener el hidrocarburo lineal de C-14 a C-20. Esto puede visualizarse en la Figura 1-3 donde se presentan las rutas en la desoxigenación del ácido esteárico (Srifa et al., 2015).

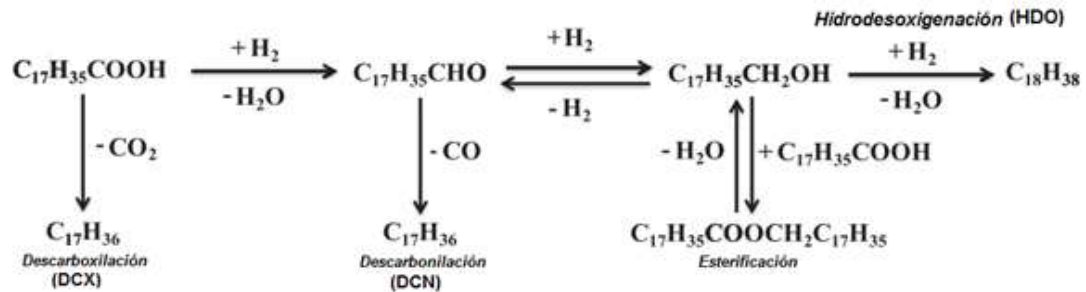


Figura 1-3. Rutas de desoxigenación para el ácido esteárico. Adaptado de (Srifa et al., 2015).

Es importante anotar que durante el proceso de hidrotratamiento orientando hacia la ruta de HDO, las reacciones secundarias y paralelas que se pueden presentar como la DCX y la DCN se presentan a las mismas condiciones de temperatura y presión, por lo que la selección del catalizador es un aspecto muy importante (H. Zhang et al., 2014).

1.1.5 Producción

1.1.5.1 Proceso Industrial

La Figura 1-4 muestra un diagrama de flujo de las etapas principales de la producción de diésel renovable (EPA, 2010).

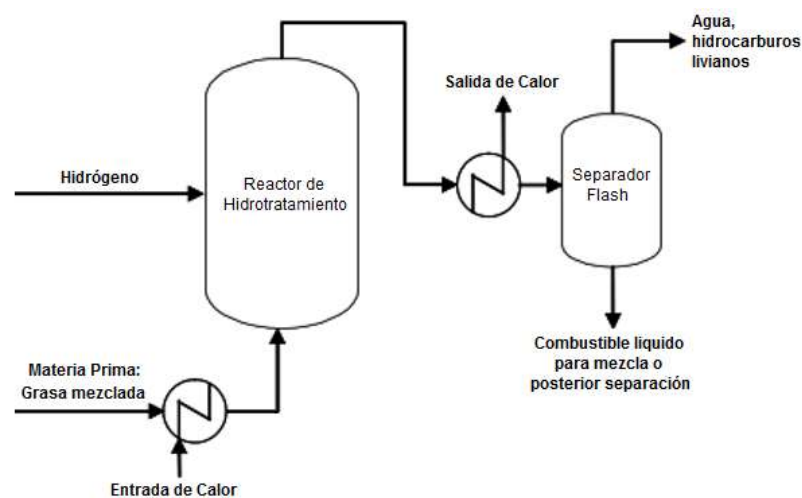


Figura 1-4. Diagrama de flujo para la producción de diésel renovable. Adaptado de EPA (EPA, Environmental Protection Agency, United States, 2010).

En el proceso de producción, la materia prima es hidrogenada (con o sin catalizador) para generar hidrocarburos, principalmente alcanos lineales de cadenas entre 15 y 18 carbonos, los cuales posteriormente son sometidos a procesos de isomerización, ruptura y fraccionamiento para lograr estructuras iso alifáticas ramificadas entre 10 y 15 carbonos que poseen propiedades adecuadas principalmente en cuanto al punto medio de ebullición y cristalización. A escala comercial también se encuentran denominaciones como NExBTL de la empresa Neste Oil que utiliza la hidrogenación catalítica de aceites vegetales mediante un proceso patentado. En el país se ha conocido como “biocetano”, patentado por Ecopetrol y también se habla de “bioqueroseno” cuando la aplicación es para combustible de aviación.

En la Tabla 1-4 se presenta información relacionada con las materias primas, tipo de reactores, condiciones de proceso (temperatura y presión de hidrógeno), catalizadores y cantidad de aceite (como velocidad espacial, tiempo espacial o concentración) para la hidrodeshidrogenación de diferentes biomásas en la obtención de combustibles parafínicos.

Es necesario pretratar la materia prima en una unidad que elimine contaminantes tales como azufre, nitrógeno y trazas de metales que pueden envenenar el catalizador (Sriya et al., 2014). El rendimiento hacia el producto de interés (diésel) depende de las condiciones del proceso, también se puede generar nafta y productos livianos.

Existen dos tipos principales de plantas de hidrotratamiento para la producción de Diésel Renovable: (1) Independientes, en las que el biodiésel producido puede ser mezclado con gasóleo convencional posteriormente en refinería y (2) Co-procesamiento, en las que el aceite vegetal se mezcla con el diésel mineral (pretratado o no) para su tratamiento posterior con hidrógeno, para así producir una única salida de biodiésel combinado (Choudhary & Phillips, 2011). Algunos estudios han efectuado el coprocesamiento de mezclas entre residuos de aceite de soya con gas natural para obtener carburantes (Rana et al., 2013). Respecto a esta última opción, cabe mencionar que en el perfil estratégico de Ecopetrol para el año 2020, el coprocesamiento se encontraba como proceso posterior a la transesterificación y fermentación, pero antes que proyectos para otros procesos de segunda generación (ECOPETROL, 2011).

Tabla 1-4. Procesos de obtención de parafinas combustibles. Adaptado de Mohammad et al. (Mohammad et al., 2013).

Materia Prima	Tipo de Reactor	T (°C)	P _{H2} (MPa)	Catalizador	Velocidad Espacial*
Aceite de girasol + gasóleo	Lecho percolado (banco)	340-360	6-8	Metales de transición sulfurados/Al ₂ O ₃	1-3 h ⁻¹
Aceite de girasol	Tubular de flujo descendente	300-360	2-6	Comercial Ni/Mo/γ- Al ₂ O ₃	0.5-2 h ⁻¹
Aceite de girasol	Flujo (planta)	300-380	4-6	CoMo reducido/ Al ₂ O ₃	1 h ⁻¹
Aceite de girasol	Flujo	300-380	2-8	CoMo no presulfurado/Al ₂ O ₃ y Ni/Mo/Al ₂ O ₃	1-3 h ⁻¹
Aceite de girasol	Autoclave	200	2	Pd/Al-SBA-15	0.5 g
Aceite de girasol	Flujo pistón	340	2-1	Pd/C activado, Pd/Al ₂ O ₃ , Ni/ Al ₂ O ₃	1-3 h ⁻¹
Aceite girasol + diésel viscoso	Lecho fijo	320-350	3-6	Sulfuro NiO(3%)-MoO ₃ (12%)-γ-Al ₂ O ₃ /β-zeolita	1-4 h ⁻¹
Aceite de girasol puro	Lecho fijo (banco)	360-420	18	Sulfuros metálicos soportados	49 g/h ⁻¹
Aceite de girasol + gasóleo	Tubular	300-380	4-8	Ni/Mo/Al ₂ O ₃ /P	0.75-3 h ⁻¹
Aceites de girasol y colza	Lecho fijo con flujo cruzado	360-380	6-8	Reducido CoMo/Al ₂ O ₃ , Ni/Mo/Al ₂ O ₃ y NiW/Al ₂ O ₃	1-1.2 h ⁻¹
Diésel pesado + aceite girasol	Flujo continuo	360-380	6-8	Sulfuro de Ni/Mo/Al ₂ O ₃	1 h ⁻¹
Aceite colza-girasol-palma-pino	Flujo continuo	320-360	3.5-5.5	Sulfuro de Ni/Mo/γ-Al ₂ O ₃ y NiW/γ-Al ₂ O ₃	1 h ⁻¹
Aceite de colza	Lecho fijo	300-320	2-11	Sulfuro de MoO ₃ /CoO/MCM-41	1-4 h ⁻¹
Aceite de colza	Tubular de lecho fijo	350	3.5	Sulfuro de CoMo/γ-Al ₂ O ₃	2 h ⁻¹
Aceite de colza	Lecho fijo	260-280	3.5	Sufuro de Ni/Al ₂ O ₃ , Mo/Al ₂ O ₃ y Ni/Mo/Al ₂ O ₃	0.25-4 h ⁻¹
Aceite de colza	Lecho fijo	250-350	0.7-7	Sulfuro CoMo/OMA	1-5 h ⁻¹
Aceite de colza	Flujo	260-340	7	Sulfuro Ni-Mo/Al ₂ O ₃	1 h ⁻¹
Aceite de colza	Flujo (Banco)	310, 360	7, 15	Ni-Mo/Al ₂ O ₃	1 h ⁻¹
Aceite de colza + gasóleo	Flujo continuo	320-380	6-8	Ni/Mo/Al ₂ O ₃	1 h ⁻¹
Aceite de palma	Lecho percolado	350	1.5-9	Sulfuro de Ni/Mo/γ-Al ₂ O ₃	2 h ⁻¹
Aceite de cocina usado	Lecho fijo con flujo	350	5	Sulfuro Ni/Mo, CoMo, NiW/Al ₂ O ₃ , Ni/Mo/B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	2.8 h ⁻¹
Aceite de soya usado + diésel	Lecho fijo	340-380	5	Sulfuro de Ni-W/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ y Ni-Mo/Al ₂ O ₃	2.4 h ⁻¹
Aceite del frijol de soya	Batch a alta presión	400	9.2	Sulfuro de Ni/Mo, CoMo, Pd, Pt, Ru/γAl ₂ O ₃ , Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	28.1 g
Ácido oleico, aceite de cáñola	Flujo continuo (microreactor)	380-410	7.15	Mo ₂ N/γ-Al ₂ O ₃ , VN/γ-Al ₂ O ₃ , WN/γ-Al ₂ O ₃	0.45 h ⁻¹
Ácidos esteárico y palmítico	Autoclave	300	1.7	Pd reducido/C	0.05 M
Ácido esteárico	Semibatch	300	1.7	Pd/SBA 15	0.05 M

*Para los reactores continuos es (LHSV), mientras que para los reactores por lotes es la masa.

1.1.5.2 Escala Comercial

Además de la tecnología NExBTL®³⁰, el proceso más conocido es el Ecofining™ (Marca de UOP LLC y Eni s.P.a) en el cual se integran dos etapas del proceso de hidrorrefinación

³⁰ Así como Haldor Topsøe, Tyson Foods Inc.-Syntroleum Corporation, Valero Energy Corporation, ConocoPhillips, Toyota Motor Corporation-Hino Motors-Nippon Oil Corporation, Honeywell Green

como se muestra en la Figura 1-5 (Long et al., 2021). El alimento es impulsado hasta la presión del proceso, mezclado con hidrógeno reciclado (proveniente de un separador multietapa adiabático), para ser enviado a un reactor catalítico de HDO (*R1*), donde la biomasa oleaginoso es completamente saturada y desoxigenada. El reciclo de gas a *R1* se configura para que a la salida del reactor la presión parcial de hidrógeno sea mínima. La conversión del alimento es completa, el rendimiento de la desoxigenación para producir los hidrocarburos es muy alto, así como la selectividad hacia parafinas con rango de ebullición del diésel. La reacción primaria de desoxigenación tiene como subproductos propano, agua y dióxido de carbono. El efluente de *R1* es inmediatamente separado a la presión del reactor para remover dióxido de carbono, agua e hidrocarburos de bajo peso molecular. El diésel resultante con exceso de hidrógeno se lleva al reactor de hidroisomerización (*R2*), donde se produce un diésel conformado por alcanos ramificados. La remoción del exceso de hidrógeno para el producto isomerizado se hace en un separador convencional gas-líquido. Después de la purificación el hidrógeno se recircula hacia *R1*. Se añade hidrógeno al proceso para balancear tanto el consumo químico y reponer pérdidas. El producto líquido obtenido se envía a una sección de recuperación que emplea destilación convencional para separar co-productos tales como propano y nafta (Kalnes et al., 2008). Mayores detalles sobre este proceso han sido publicados (Baldiraghi et al., 2009; Lavrenov et al., 2011).

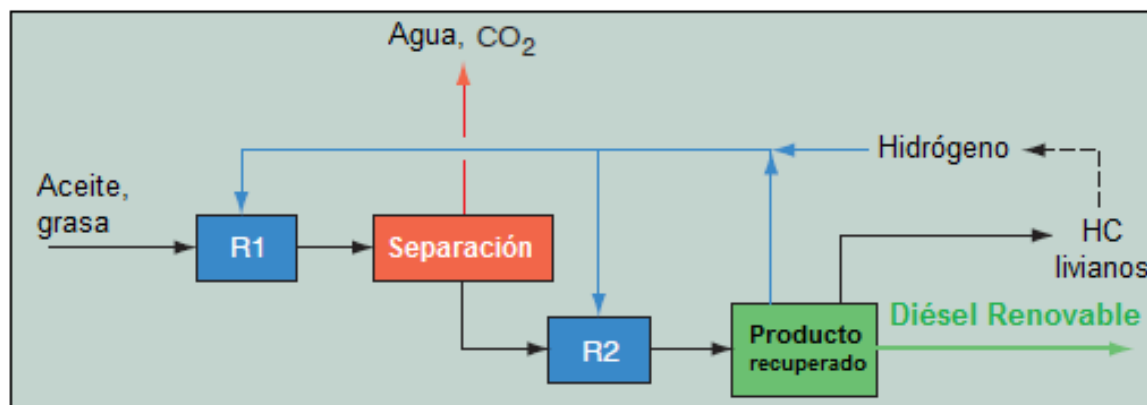


Figura 1-5. Diagrama de proceso Ecofining. Adaptado de (Kalnes et al., 2008).

Diesel™, H-Bio process (Co-procesamiento de Petrobras) (Satyarthi et al., 2013), (Sotelo-boyás et al., 2012).

La principal ventaja del proceso Ecofining es su versatilidad, la cual radica en (Honeywell UOP, 2016):

- Materias primas flexibles permitiendo una amplia gama de aceites y grasas sin limitar la capacidad de abastecimiento de algún tipo.
- Reduce costos y riesgos de cumplimiento, al fabricar los combustibles renovables en vez de comprarlos.
- Altos rendimientos, lo que minimiza el consumo de materias primas.
- Atractivo económicamente y un excelente retorno, pues las TIR son altas con costos de capital moderados.
- Independencia, es posible construir una nueva instalación diferente a las refinerías convencionales.
- Planta integrada, ya que la infraestructura existente reduce los costos operacionales y de capital.

Es importante anotar que los catalizadores comúnmente empleados son los pares Co/Mo y Ni/Mo como sulfuros soportados en alúmina (da Silva & Sousa, 2013); sin embargo, en las plantas independientes de hidrotratamiento estos catalizadores no son recomendados pues se desactivan al presentar lixiviación del azufre³¹, mientras que en las de co-procesamiento podrían operar normalmente sin ningún problema. Por lo anterior, para las plantas independientes se comercializan otros sistemas catalíticos que incorporan metales nobles, como por ejemplo sucede con la diferencia entre las dos referencias del catalizador BIDWTM empleados en la tecnología EMRDTM (ExxonMobil, 2021).

Las primera planta HVO a escala comercial fue la de Neste Oil's ubicada en Porvoo, Finlandia (Timilsina & Shrestha, 2011; ECOPETROL, 2012), además de poseer otras, llaman la atención las de Singapur y Rotterdam, que son las más grandes del mundo y Europa respectivamente (ECOPETROL, 2012; EPA, 2010). Neste Oil siendo el productor más grande, en principio ha utilizado como materia prima las grasas y aceites vegetales tales como los de palma, colza y soja, sin embargo se propuso como meta para 2025, que el 100% de las materias primas de sus plantas sean desperdicios y residuos³², así que en

³¹ Ya que los lípidos de los aceites vegetales o grasas animales carecen de este elemento para reponer la cantidad lixiviada en el catalizador.

³² Básicamente a partir de aceites usados, desechos de la industria del aceite la palma, del maíz y grasas animales.

2020 fue el 85% y en 2021 del 92% (USDA, 2022b). La planta de Rotterdam de 1 Mt/año de volumen de producción, genera una corriente de 30.000 a 40.000 t anuales de biopropano³³ (el cual es separado y purificado para vender a empresas generadoras de la región) y tiene utilidades anuales de € 60 millones (Ondrey, 2014).

En Estados Unidos, Canadá, Brasil y Japón se ha venido gestando iniciativas para la industrialización de este promisorio proceso, la Tabla 1-5 presenta las principales plantas comerciales de diésel renovable en el mundo, donde se observa que las nuevas plantas tienen un aumento bastante notorio en su capacidad instalada respecto a las primeras. Actualmente existen proyectos para construir nuevas plantas, convertir refinerías convencionales en biorrefinerías y ampliar la capacidad instalada (Brown & Radich, 2015).

Tabla 1-5. Plantas para diésel renovable. Adaptado de (Patel & Kumar, 2016).

Compañía	Localización	Inicio	Capacidad [ML/año]	Referencia
CoconoPhilips	Cork, Irlanda	2006	60	(Green Car Congress., 2013)
Neste Oil	Porvoo, Finlandia	2007	150	(Neste Oil, 2013b)
Neste Oil	Porvoo, Finlandia	2009	150	(Neste Oil, 2013b)
Kern Oil & Refining Co.*	Bakersfield, EE.UU.	2009	1300	(EIA, 2022)
Neste Oil	Singapur	2010	1700	(Neste Oil, 2013a)
Preem	Gothenburg, Suecia	2011	220	(Fossil Free Fuels F3, 2016)
Neste Oil	Rotterdam, Holanda	2011	780	(Neste Oil, 2016)
CEPSA*, REPSOL*	España (7 plantas)	2011	945	(USDA, 2022b)
Diamond Green Diesel LLC	Norco, Estados Unidos	2013	1500	(Darpo Bioenergy, 2016), (EIA, 2022)
Eni s.P.a *	Venecia, Italia	2014	325	(USDA, 2022b), (eni, 2014)
UPM	Lappeenranta, Finlandia	2015	115	(USDA, 2022b)
AltAir Paramount LLC	Paramount, EE.UU	2015	175	(Lane, 2016), (EIA, 2022)
East Kansas Agri-Energy LLC	Garnett, EE.UU	2016	11	(EIA, 2022), (Malins & Sandford, 2022)
GALP*	Sines, Portugal	2017	35	(USDA, 2022b)
BP Products North America*	Blaine, EE.UU	2018	250	(EIA, 2022)
Wyoming Renewable Diesel Company LLC	SinClair, EE.UU	2018	465	(EIA, 2022)
Renewable Energy Group (REF)	Geismar, EE.UU	2018	407	(EIA, 2022), (Malins & Sandford, 2022)

³³ También nafta renovable y alcanos (USDA, 2022b).

Compañía	Localización	Inicio	Capacidad [ML/año]	Referencia
Eco Biochemical Technology	Zhangjiagang, China	2018	284	(USDA, 2021a)
Total S.A.*	La Mède, France	2019	640	(Kotrba, 2015),(USDA, 2022b)
Hebi Huashi United Energy Technology	Henan, China	2019	154	(USDA, 2021a)
Green Fuel Nordic Oy	Liekka, Finlandia	2020	25	(USDA, 2022b)
Cheyenne Renewable Diesel Company LLC	Cheyenne. EE.UU	2020	350	(EIA, 2022)
Hainan Huanyu New Energy	Hainan, China	2020	50	(USDA, 2021a)
Eni s.P.a *	Sicilia, Italia	2020	770	(USDA, 2022b)
Jiangsu's Yangzhou Jianyuan Biotechnology	Yizheng, China	2020	159	(USDA, 2021a)
Dakota Prairie Refining LLC	Dickinson, EE.UU	2020	755	(EIA, 2022), (Malins & Sandford, 2022)
Shijiangzhuang Changyou Bioenergy	Hebei, EE.UU	2020	227	(USDA, 2021a)
Indian Institute of Petroleum	Dehradun, India	2020	16	(USDA, 2022c)
Chervron USA Inc*	El Segundo, EE.UU	2021	118	(EIA, 2022)
Phillips 66 Co	Rodeo, EE.UU	2021	465	(EIA, 2022)
Shandong Sanju Bioenergy	Shandong, China	2021	500	(USDA, 2021a)
Fintoil	Hamina, Finlandia	2022	100	(USDA, 2022b)
BioTFuel*	Dunkerque, Francia	2022	230	(USDA, 2022b)
St1	Gothenburg, Suecia	2023	250	(USDA, 2022b)
Omega Green	Paraguay	2024	1160	(USDA, 2022a)
Preem	Lysekil, Suecia	2024	950	(USDA, 2022b)
Pertamina	Cilacap, Indonesia	2024	230	(USDA, 2021b)
Pertamina	Plaju, Indonesia	2024	1150	(USDA, 2021b)
Pertamina	Dumai, Indonesia	2024	58	(USDA, 2021b)
Neste Oil	Rotterdam, Holanda	~2025	2000	(USDA, 2022b)
UPM	Rotterdam, Holanda	~2025	640	(USDA, 2022b)
Shell	Rotterdam, Holanda	~2025	1000	(USDA, 2022b)
GALP	Sines, Portugal	~2025	345	(USDA, 2022b)
Vibra Energia	Manaos, Brasil	~2025	500	(USDA, 2022a)
St1	Suecia	~2026	500	(USDA, 2022b)

*Refinerías tradicionales que se han transformado en biorrefinerías y/o hacen coprocesamiento.

Muchas de las plantas anteriores están dejando de usar aceites vegetales comestibles como el de palma, y más bien se enfocan en emplear residuos tales como aceite de cocina usado, desechos del procesamiento de refinación de aceites, entre otros. Varias de estas

plantas además de planificar la producción de SAF en los próximos años, también tiene proyectado ampliar su capacidad, debido a que gracias a las políticas de Europa y Estados Unidos la demanda de Diésel Renovable se triplicará entre 2020 y 2026 (IEA, 2021b). De acuerdo con la anterior tabla, se espera que para 2026 la capacidad instalada mundial sea cercana a 22,3 mil MI (millones de litros).

Actualmente la capacidad instalada anual de los más grandes productores es de 6624 MI en Estados Unidos, 5175 MI en Europa y 2950 MI Asia (China y Singapur) para un total de 14,75 mil millones de litros aproximadamente; comparando con 2014 donde la capacidad instalada a nivel mundial fue de aproximadamente 3,8 mil millones de litros anuales, se tiene un incremento de casi 4 veces en alrededor 7 años. Esto se puede visualizar en la Figura 1-6, en la cual se evidencia la producción y consumo de Diésel Renovable a nivel mundial desde 2010 con proyecciones 2021-2026, donde se aclara que estos pronósticos presentan dos casos, el principal ubicado en la parte inferior y el acelerado en la superior.

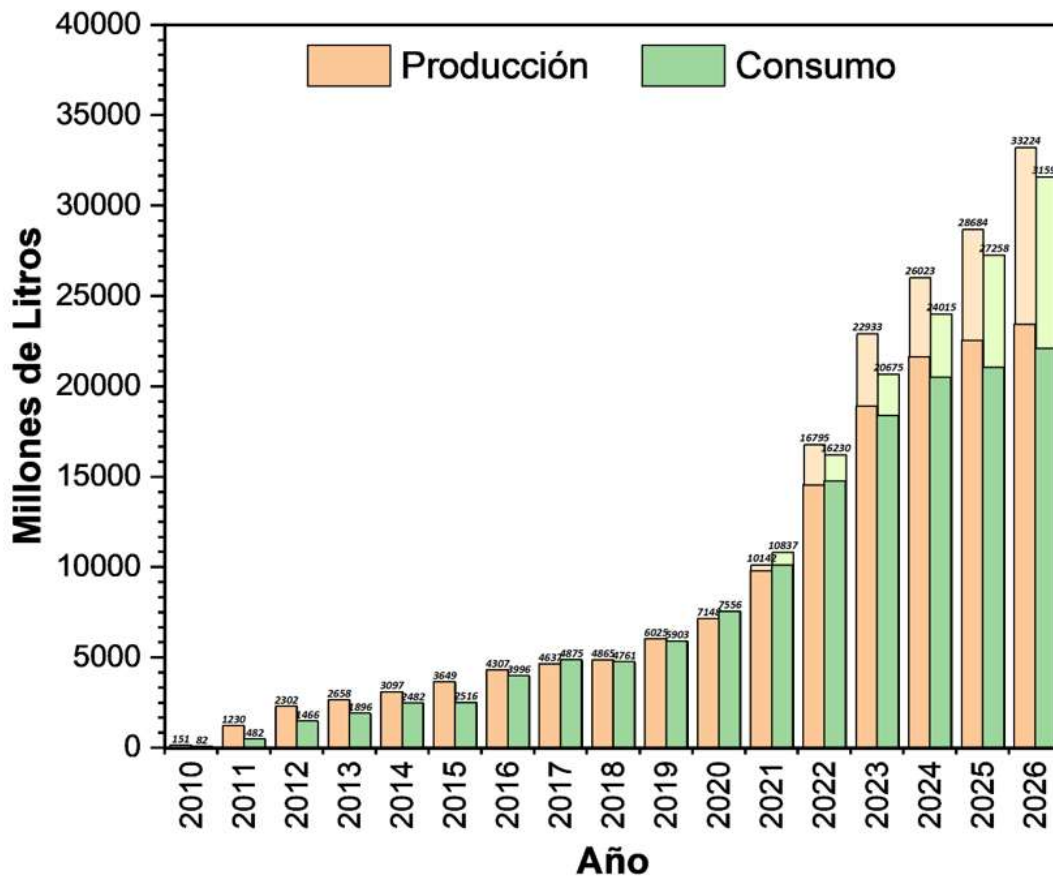


Figura 1-6. Producción y consumo de diésel renovable. Datos de IEA (IEA, 2021b).

1.2 Generación de Hidrógeno In Situ

Uno de los principales aspectos en el hidrogeno procesamiento es proveer el hidrógeno suficiente para llevar a cabo la reacción química. El hidrógeno molecular, es una materia prima muy importante tanto para la industria química como para la del petróleo, principalmente por su economía atómica (Toledano et al., 2013). Éste se obtiene de los materiales carbonáceos, principalmente hidrocarburos y/o del agua, mediante descomposición por la aplicación de energía ya sea térmica (disociación del gas natural), química (reformado de hidrocarburos con vapor) o eléctrica (electrólisis del agua); también se produce por la oxidación parcial de hidrocarburos y otros métodos como el proceso vapor-hierro del gas de agua, del gas pobre, la separación del gas de horno de coque y las corrientes de gas sintético de refinería (Austin, 1988).

Actualmente, el hidrógeno comercial está siendo producido principalmente a partir de materias primas no renovables, alrededor del 90% se obtiene por reformado de gas natural o de fracciones de nafta, el restante se obtiene por gasificación del carbón y electrólisis de agua (Martínez-Merino et al., 2013). Todos los procesos anteriores tienen las desventajas de depender de materias primas fósiles y no renovables, ser ambientalmente perjudiciales o ser altamente intensivos en el consumo de energía. Entonces, considerando la sostenibilidad de los procesos, una ruta alternativa que empieza a ser tenida en cuenta es la obtención de hidrógeno a partir de biomasa, mediante procesos bioquímicos como fermentación y biodigestión (Gandía, Arzamendi, & Diéguez, 2013; L. He, Yang, & Chen, 2013). También se han investigado procesos químicos de reformado de aceites vegetales y biomasa (L. He et al., 2013; Lodeng, Hannevold, Bergem, & Stöcker, 2013); además se han desarrollado procesos fotocatalíticos para la producción de hidrógeno (Kondarides & Verykios, 2013).

El hidrógeno por su alta difusividad tiene como ventaja una gran accesibilidad hacia las estructuras moleculares, pero, por lo mismo, es un gas altamente inflamable y peligroso, por lo que el manejo seguro se convierte en un asunto delicado (Toledano et al., 2013; Raikova, Le, Wagner, Ting, & Chuck, 2016). Debido a la baja solubilidad del hidrógeno gaseoso tanto en fase acuosa como orgánica se requieren altas presiones lo que hace que el proceso sea más intensivo; además de la alta difusividad, la baja densidad conlleva a que los costos de almacenamiento y transporte sean elevados (Gandarias et al., 2013).

Teniendo en cuenta todo lo anterior, los problemas de accesibilidad y solubilidad podrían evitarse si el hidrógeno requerido para el hidrot ratamiento se genera directamente en los sitios activos del catalizador, permitiendo un proceso con una atmósfera inerte y una presión de trabajo más baja. Así, se vislumbra la posibilidad de generar el H₂ in situ, en lugar de alimentarlo externamente al reactor de hidrot ratamiento. En la generación de hidrógeno in situ, el donante, que actúa como fuente de hidrógeno, debe descomponerse catalítica y/o térmicamente en hidrógeno molecular, óxidos de carbono e hidrocarburos ligeros, por lo que no debe confundirse con una simple deshidrogenación de un sustrato.

Es deseable que dicho donante sea renovable, por lo que se emplearían plataformas o corrientes de biorrefinería, en muchos casos compuestos oxigenados como alcoholes, aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos, (p. e. metanol, etanol, ácido fórmico y glicerol), inclusive compuestos aromáticos condensados, algunos alcanos y aminas (Ramirez-Corredores, 2013); estos solventes son relativamente más baratos que el hidrógeno molecular (X. Jin, 2014).

1.2.1 Rutas

Para este caso, en el que se pretende el hidrot ratamiento de triglicéridos en fase líquida, la generación de hidrógeno in situ se puede lograr principalmente por dos rutas: la transferencia catalítica de hidrógeno (CTH) o el reformado en fase acuosa (APR). La primera necesita una sustancia que done el hidrógeno a un aceptor, es decir un donante, generalmente un solvente, que transfiere el hidrógeno (Gandarias et al., 2011); mientras que la segunda, además del sustrato, se requiere la presencia de un solvente³⁴ (por lo general agua) sometido a condiciones intensas de temperatura y presión, referidas a su punto crítico (Lødeng et al., 2013); por lo general, las condiciones de CTH son menos severas que las de APR (Martin et al., 2013). En varios casos se puede presentar simultáneamente ambos mecanismos de producción de hidrógeno in situ, es decir

³⁴ La información disponible acerca de procesos de este tipo, como la licuefacción, usando solventes orgánicos es bastante limitada, a pesar de encontrar una amplia literatura sobre el potencial económico de los mismos (Fraga et al., 2022). Se han estudiado alcoholes como metanol y etanol, ya que tienen puntos críticos y constantes dieléctricas menores al agua, lo que permite moderar las condiciones de reacción (Singh et al., 2015), (Biswas et al., 2019).

CTH+APR (Mao et al., 2017). Otros mecanismos para la generación in situ de hidrógeno que se han abordado son el reformado en fase vapor (SPR), la hidrogenación electrocatalítica (ECH), licuefacción hidrotérmica (HTL) y la reacción de desplazamiento de agua por gas (WGS).

En la Tabla 1-6 se presentan algunos ejemplos de hidroprocesamiento que emplean la generación de hidrógeno in situ con el objetivo de desoxigenar diferentes tipos de biomasa; se observa que en general se parte de moléculas plataformas derivadas de biomasa, las cuales son precursoras en la generación de combustibles hidrocarburos líquidos, por lo que es necesario remover el oxígeno de estas estructuras. Respecto a lo anterior, se tienen las plataformas como 2,5-dimetilfurano (DMF), furfural, ácido levulínico (LA) provenientes de biopolímeros como los carbohidratos y biomasa lignocelulósica, así como los biocrudos³⁵ derivados procesos termoquímicos de lignina (De et al., 2015); además del aprovechamiento del glicerol como subproducto de la industria oleoquímica. No se consideran los casos en los que el H₂, generado in situ, remueve otros heteroátomos como S, N, Cl, etc., es decir solo se consideran los de desoxigenación. Los casos referidos a la obtención de hidrocarburos a partir de lípidos provenientes de biomasa oleaginosa y sus componentes (glicéridos, ésteres y ácidos grasos) se abordan más adelante.

Tabla 1-6. Casos de hidroprocesamiento de biomasa con generación In Situ.

Materia(s) Prima(s)	Producto(s)	Catalizador	Fuente de H ₂	Ruta	Referencia
Glucosa, sorbitol, glicerol, etilenglicol o metanol	Alcanos	Pt/γ-Al ₂ O ₃	Agua	APR	(Cortright et al., 2002)
Glicerol	Hidrógeno	Ni/Al ₂ O ₃	Agua	SPR	(Czernik et al., 2002)
Sorbitol, glicerol o etilenglicol	Hidrocarburos	Pt/Al ₂ O ₃	Agua	APR	(Huber et al., 2003)
Glicerol	Hidrógeno	Ni/Al ₂ O ₃	Agua	SPR	(Iriondo et al., 2008)
Glicerol	Hidrógeno	Pt/Al ₂ O ₃	Agua	SPR	(Sinn et al., 2008) (Lehnert & Claus, 2008)
Guayacol, furfural, ácido acético	Metoxiciclohexanol, ciclohexanol, ciclohexano, metanol, etanol, tetrahidrofurano (THF)	Ru/C Pd/C	Agua	APR	(Elliott & Hart, 2009)
Carbohidratos (celulosa, almidón y azúcares) o hidrolizados a levulínico (LA)	γ-valerolactona (GVL)	RuCl ₃ / PPh ₃ / piridina	Ácido fórmico	CTH	(Deng et al., 2009)
Biocrudo fenólico	Alcanos	Pd/C	Agua	APR	(C. Zhao et al., 2009)
Glicerol	1,2 Propanodiol	Pd/Fe ₂ O ₃	2-propanol, etanol	CTH	(Musolino et al., 2009)
Glicerol	1,3 Propanodiol	Pt/WO ₃ /ZrO ₂	Etanol, agua	CTH APR	(Leifeng et al., 2009)
Fructosa	2,5 Dimetilfurano (DMF)	Pd/C	Ácido fórmico/ Tetrahidrofurano (THF)	CTH	(Thananathanachon & Rauchfuss, 2010)
Ácido levulínico (LA)	γ-valerolactona (GVL)	Ru-P/SiO ₂ +Ru/C	Ácido fórmico	CTH	(Deng et al., 2010)
Fenoles de biocrudos (propil-fenol)	Hidrocarburos - cicloalcanos	Pd/C Ni Raney® Nafion®/SiO ₂	Agua	APR	(C. Zhao et al., 2010)
Fenol	Ciclohexilfenol	Pt/Zeolita HY	Agua	APR	(Hong et al., 2010)
Glicerol	Etilenglicol, hidrógeno	Pt-Re/C	Agua	APR	(King et al., 2010)

³⁵ Los compuestos modelo son: anisol, guayacol, vainillina, eugenol, cresol y fenol.

Materia(s) Prima(s)	Producto(s)	Catalizador	Fuente de H ₂	Ruta	Referencia
Biocrudo refinado de cascarilla de arroz	Ácidos carboxílicos, aldehídos alifáticos	Ni raney, Pd, Ru/zeolitas	Ácido fórmico	CTH	(Xiong et al., 2011)
Ácido levulínico (LA) y sus ésteres	γ-valerolactona (GVL)	ZrO ₂	2-butanol (además etanol, isopropanol, 1-butanol y tetrahidropirano)	CTH	(Chia & Dumesic, 2011)
Fenoles bioderivados	Cicloalcanos	Pd/C	Agua	APR	(C. Zhao et al., 2011)
Fructosa	Dioles	Pt-polietilenimina	Agua	APR	(Kanie et al., 2011)
Glucosa	Glicoles	Pt/C	Agua	APR	(Ohta et al., 2011)
Fenol	Ciclohexanoles	Pt/C	Agua	APR	(Patil et al., 2011)
Lignina	Guayacoles y síringoles	Ru/γ-Al ₂ O ₃ , Ru/Hβ, Pt, Pd, Ni, CoMo, NiMo / γ-Al ₂ O ₃	Etanol / Agua	APR	(Patil et al., 2011)
Aceite de pirólisis	Aromáticos (fenoles), alcanos	NiMo/Al ₂ O ₃	Agua	APR	(French et al., 2011)
Ácido levulínico (LA)	γ-valerolactona (GVL)	Au/ZrO ₂	Ácido Fórmico, Agua	CTH	(X. L. Du et al., 2011)
Glicerol	1,2-propanodiol	Ni/Al ₂ O ₃ , Cu/Al ₂ O ₃	2-propanol	CTH	(Gandarias et al., 2011)
Glicerol	1,2-propanodiol	Pd/CoO, Pd/Fe ₂ O ₃	2-propanol	CTH	(Musolino et al., 2011)
Glicerol	1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol	Pd _{0.04} Cu _{0.4} /Mg _{5.5} Al ₂ O _{8.56}	Metanol, etanol / agua	CTH	(Xia et al., 2011)
Glicerol	1,2-propilenglicol, etilenglicol	Pt-Ni/ Al ₂ O ₃	Agua	APR	(Iriando et al., 2011)
Ácido propanoico	Propanol Propano	Ru/ZrO ₂ Ru-Mo/ZrO ₂	Agua	APR	(L. Chen et al., 2012)
Glicerol	1,2-propanodiol	Ni-Cu/Al ₂ O ₃	Ácido Fórmico/agua	CTH	(Gandarias, Requies, et al., 2012)
Glicerol	1,2-propanodiol	Ni-Cu/Al ₂ O ₃	Metanol, 2-propanol, ácido fórmico/agua	CTH	(Gandarias, Arias, et al., 2012)
Furfural, guayacol	Ciclohexano Metanol	Ru/C Pd/C	Agua	APR	(Wan et al., 2012)
Fructosa, α-celulosa, bagazo de caña de azúcar o biomasa de alga (agar)	2,5 Dimetilfurano (DMF)	Ru/C	Ácido Fórmico/ Tetrahidrofurano (THF)	CTH	(De et al., 2012)
5-Hidroximetilfurfural (HMF)	Dimetilfurano, dimetil-tetrahidrofurano y 2-hexanol	Cu/MgO-Al ₂ O ₃ (hidrotalcita)	Metanol supercrítico	CTH	(Hansen et al., 2012)
Aril-éteres	Ciclohexanol	Ni/SiO ₂	Agua	APR	(J. He et al., 2012)
p-cresol	Tolueno Metilciclohexano	Pt/C, Pt/Al ₂ O ₃ CoMo/, NiMo/, NiW/ Al ₂ O ₃	Agua n-heptano	APR	(Wan et al., 2012)
2,3-benzofurano	etilfenol, etilbenceno, etilciclohexanona, etilciclohexanol y etilciclohexano	Pt/C	Agua	APR	(Dickinson et al., 2012)
Glicerol	1,2-Propanodiol	Cu-Al	2-propanol/agua	CTH APR	(Mane & Rode, 2012)
Ácido levulínico (LA)	Ácido valérico γ-valerolactona (GVL)	Electrodo de Pb	Agua	ECH	(Bui et al., 2013)
Glicerol	1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol	Metálicos soportados	Agua, metanol, etanol, 2-propanol, ácido fórmico	APR CTH	(Martin et al., 2013)
Glicerol	1,2-propanodiol	Ni-Cu/Al ₂ O ₃	Ácido Fórmico/agua		(Gandarias et al., 2013)
5-Hidroximetilfurfural (HMF)	2,5 Dimetilfurano (DMF)	Ru/C	Isopropanol	CTH	(Jae et al., 2013)
Furfural	γ-valerolactona (GVL)	Zr/Zeolita β	2-butanol	CTH	(Bui et al., 2013)
Etil levunilato	γ-valerolactona (GVL)	Raney® Ni	2-propanol (alcoholes)	CTH	(Z. Yang et al., 2013)
Ácido acético p-cresol	Metano, CO ₂ , etanol etil acetato metilciclohexano	Ru/C Ru/Al ₂ O ₃ Pt/C Pt/Al ₂ O ₃ Pd/C Pd/Al ₂ O ₃ CoMo, NiMo, NiW/Al ₂ O ₃	Agua n-Heptano	APR + CTH	(Wan et al., 2012) (Wan et al., 2013)
Sorbitol	Etilenglicol 1,2-propilenglicol	Ni-MgO	Agua	APR	(X. Chen et al., 2013)
Celulosa	Propano, butano	Pt/Zeolita H-β	Agua	APR	(Kato & Sekine, 2013)
Celulosa	Poliololes	Ni-W/SiO ₂	Agua	APR	(You et al., 2013)
Glicerol	1,3-propanodiol	Pt-HPAs/ZrO ₂	Agua	APR	(Zhu et al., 2013)
Acetaldehído, propanal, acetona, xilosa, furfural, alcohol furfurílico, alcohol tetrahidrofurfurílico (THFA) y xilitol	THF, n-butanol, 1,2-pentanodiol 1,5-pentanodiol	Pd, Pt, Ru, Rh, Ni, Co/Al ₂ O ₃	Agua	APR	(Lee et al., 2013)
Glicerol	1,2-propanodiol	Cu-ZrO ₂	Agua	APR	(Durán-Martín et al., 2013)
Benceno	Ciclohexano	Ru + (Zn, Cr, Mn, Co, Fe ó Ni)	Agua	APR	(Sun et al., 2013)
Biocrudo de Lenteja de agua (<i>Lemna sp.</i>)	Fenoles, hidrocarburos, funciones oxigenadas	Pt/C	Agua	APR	(P. Duan, Xu, et al., 2013)
Ácido levulínico (LA)	γ-valerolactona (GVL)	Cu/ZrO ₂ -OG	Ácido fórmico/agua	CTH	(J. Yuan, Li, Yu, Liu, Cao, et al., 2013)
Glicerol	1,3-propanodiol	Cu/ZrO ₂ -OG	Ácido fórmico/agua	CTH	(J. Yuan, Li, Yu, Liu, & Cao, 2013)
Furfural, 5-Hidroximetilfurfural (HMF)	2-metilfurano 2,5 dimetilfurano (DMF)	Electrodo de Cu	Agua/Solvente: Solución H ₂ SO ₄	ECH	(Scholz et al., 2014)
Furfural, fenol (modelo de biocrudo)	Ciclohexanona, ciclohexanol, benceno, ciclohexeno y/o acetona	Pd/C, Ni	Ácido fórmico, ácido acético	APR + CTH	(Tan et al., 2014)
Policlorobifenilos	Bifenilo	Pd/C	Alcoholes: metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, 2-propanol, 2-butanol, ciclohexanol	CTH	(Mekhaev et al., 2014)
Furfural, 5-Hidroximetilfurfural (HMF)	2-metilfurano 2,5-dimetilfurano (DMF)	Pd/Fe ₂ O ₃	Isopropanol (2-propanol)	CTH	(Scholz et al., 2014)
Furfural	Metilfurano (MF)	Ru/RuO ₂ /C	Alcoholes primarios y secundarios	CTH	(Panagiotopoulou et al., 2014)

Materia(s) Prima(s)	Producto(s)	Catalizador	Fuente de H ₂	Ruta	Referencia
2-metilfurano	Tetrahidrofurano	Pd/CN	Ácido fórmico/agua	CTH	(L.-H. Gong et al., 2014)
HMF	1,6-hexanodiol	Pd/ZrPO ₄	Ácido fórmico/etanol	CTH	(Tuteja et al., 2014)
Etil levulinato	γ-valerolactona (GVL)	Ru(OH)x/TiO ₂	2-propanol	CTH	(Tang et al., 2014)
Ácido levulinico (LA)	γ-valerolactona (GVL)	Ru/ZrO ₂	Ácido fórmico/agua	CTH	(Son et al., 2014)
Biocrudo de cascarilla de arroz	Aromáticos	Co-Ru-Zr/ silica con Pt-ZSM-5	Metanol	SPR	(F. Li et al., 2015)
Bioaceite crudo (Modelo compuesto)	Isopropanol, ciclohexanol y/o ciclohexanona	Ni Raney	Agua, metanol	APR	(Y. Xu et al., 2015)
Furfural	Alcohol furfúrico	Cu/Mg/Al/O	Etanol, propanol, isopropanol	CTH	(Villaverde et al., 2015)
Furfural	2-metilfurano	Ru/C	2-propanol	CTH	(Gilkey et al., 2015)
Hidroxi metilfurfural (HFM)	Furfurilos, DMF, THFs	Pd/C	Ácido fórmico	CTH	(Mitra et al., 2015)
HMF	DMF	Pd/C, Rh/C con ZrCl ₂	Metanol	CTH	(Saha & Abu-Omar, 2015)
HMF	DMF	Ru/hidrotalcitas	2-propanol	CTH	(Nagpure et al., 2015)
3-yodonitrobenzono	3-yodoanilina	Fe ₂ O ₃ /NGr@C	Ácido fórmico/DMF	CTH	(Jagadeesh et al., 2015)
Fenol	Ciclohexano	Pd/SiO ₂	Ácido fórmico	APR	(Zeng et al., 2016)
Furfural	2-metilfurano (2-MF), 2-metil tetrahidrofurano	Cu/Pd	2-propanol	CTH	(Chang et al., 2016)
Furfural	Alcohol furfúrico	Co/Ru/C	Alcohol bencílico	CTH	(Z. Gao et al., 2016)
Fenol	Ciclohexanona, ciclohexanol	Ni/Al ₂ O ₃	Ácido fórmico Metanol	APR	(Z. Wang et al., 2017a)
Fenoles	Ciclohexano, hidrocarburos	Ni Raney	Metanol, agua	APR	(Feng et al., 2017)
Bioaceite crudo (Modelo compuesto)	Metil acetato, etanodiol, combustibles, acético	Ni/CMK-3	Metanol, etanol, ácido fórmico, agua	APR	(Y. Xu et al., 2017)
Furfural	Alcohol furfúrico	Al ₂ O ₃ -C	2-propanol	CTH	(M. S. Kim et al., 2017)
Quinolina	1,2,3,4-tetrahidroquinolina	Au/TiO ₂ -R	Ácido fórmico/DMF	CTH	(X. Wang et al., 2017)
Furfural	Alcohol furfúrico	Cu/AC-SO ₃ H	2-propanol	CTH	(W. Gong et al., 2017)
Furfural	Alcohol furfúrico	γ-Fe ₂ O ₃ @HAP	2-propanol	CTH	(F. Wang & Zhang, 2017)
HMF	DMF	NiCo/C	Ácido fórmico	CTH	(P. Yang et al., 2017)
HMF	2,5-Bis-(hidroximetil)furano (BHMF)	Ru/Co ₃ O ₄	2-propanol	CTH	(T. Wang et al., 2017)
Vanilina	2-metoxi-4-metileno	Pd/NMC	Ácido fórmico	CTH	(Nie et al., 2017)
p-nitrofenol	p-aminofenol	Pd ₃ Ag ₁ -N-dopado-MOF-C	Ácido fórmico/etanol-agua	CTH	(Z. Liu et al., 2017)
Estireno	Etilbenzono	Pd@CN	Ácido fórmico	CTH	(C. Zhang et al., 2017)
Fenilacetileno	Estireno	Au/Schiff-SiO ₂	Ácido fórmico/n-hexano	CTH	(X. Wang et al., 2017)
Biocrudo de aserrín de pino	Hidrocarburos	Pd/C	Agua, metanol	APR	(Cheng et al., 2018)
Nitrobenzono	Anilina	Pd/g-C ₃ N ₄	Ácido fórmico/agua	CTH	(X. Xu et al., 2018)
Furfural	Alcohol furfúrico	CuO-Pd/C	Ácido fórmico/1,4-dioxano	CTH	(J. Du et al., 2018)
p-cloronitrobenzono	p-cloroanilina	Au/ZrO ₂	Formiato de amonio/o-xileno-etanol	CTH	(Z. Hu et al., 2018)
Ácido levulinico (LA)	γ-valerolactona (GVL)	Ru/ZrO ₂	Ácido fórmico/agua	CTH	(Y. Gao et al., 2018)
Nitrobenzono	Anilina	Co@NC-600	Ácido fórmico/etanol-agua	CTH	(M. Yuan et al., 2018)
Quinolina	1,2,3,4-tetrahidroquinolina	Co@MNCC-700	Ácido fórmico/ agua	CTH	(G. Li et al., 2018)
Ácido acético, guayacol hidroxipropanona, fenol, furfural y ciclohexanona	Hidrocarburos	ZrNi/Ir-ZSM-5 + Pd/C	Metanol	CTH	(L. Wang et al., 2018)
Furfural	Alcohol furfúrico	Co-N-C	Ácido fórmico/1,4-dioxano	CTH	(L. Xu et al., 2020)
Furfural	Alcohol furfúrico	CuCs-MCM	Ácido fórmico/1,4-dioxano	CTH	(T. Wang et al., 2021)
Guayacol	Ciclohexanona, ciclohexanol, fenol	Ni/Al ₂ O ₃	Agua	HTL	(Tai et al., 2021)
Polisacáridos	Biocrudo	-	Agua	HTL	(LeClerc et al., 2022)
Guayacol	Fenol, ciclohexeno	NiMoS	Agua	WGS	(Vutolkina et al., 2022)
Residuos de Alimentos	Biocrudo	Hidroxiapatita	Agua	HTL	(LeClerc et al., 2022)

Más trabajos adicionales de generación in situ por CTH se pueden encontrar empleando como donantes alcoholes, principalmente secundarios ya que son más activos que los primarios para la transferencia catalítica (Mekhaev et al., 2014). Por ejemplo, para la desoxigenación de furfural hacia 2-metilfurano (2-MF) se evaluaron como donantes 2-propanol (con Pd/Fe₂O₃, Cu/Fe₂O₃, Ru/RuO_x/C), y 2-butanol (con Ru/RuO_x/C); también en la conversión del 5-hidroxi metilfurfural (HMF) a 2,5-dimetilfurano (DMF) se usó como donantes metanol (con Cu-PMO) y 2-propanol con (Pd/Fe₂O₃ y Ru/RuO_x/C), así como en la transformación de glicerol a 1,2-propanodiol (1,2-PDO) usando 2-propanol (con Cu-Al, Ni-Cu/Al₂O₃, Pd/Fe₂O₃) (Gilkey & Xu, 2016), (Tang et al., 2014).

Por otro lado, el ácido fórmico como fuente de hidrógeno fue empleado en las siguientes conversiones: de HMF a DMF (con Pd/C), de fructosa a HMF (con Pd/C), de glucosa a GVL (con Au/ZrO₂), de fructosa a GVL (con Ru/C), de butil levulinato (BL) a GVL (con Au/ZrO₂), de LA a GVL (con AgNi/ZrO₂, Ru NPs, Au/ZrO₂, Cu/ZrO₂, Pd/ZrO₂), de glicerol a 1,2-PDO (con Ni-Cu/Al₂O₃), de 1-hidroxietilbenceno (1-HB) a etilbenceno (con Pd/C) y de HMF a 1,6 hexanodiol (con Pd/ZrP) (Gilkey & Xu, 2016), (Deng et al., 2010).

Comparando el empleo del ácido fórmico con respecto a los alcoholes como el metanol y el 2-propanol, por ejemplo, para la obtención de 1,2-propanodiol a partir de glicerina se obtiene en términos generales, mejores resultados en la conversión y selectividad al usar el ácido, relativamente similar al tener una atmósfera de 45 bar de H₂ (Gilkey & Xu, 2016). Una revisión más detallada del uso del ácido fórmico como donante en procesos de hidrotratamiento de compuestos orgánicos usando metales de transición como catalizadores heterogéneos fue abordada por (Nie et al., 2021).

Referente a la generación de hidrógeno vía Reformado en Fase Acuosa (APR), además de las presentadas en la Tabla 1-6, se han abordado más investigaciones de procesos hidrotermales o hidrotérmicos que se puede clasificar en condiciones moderadas (hasta 300 °C) que coinciden con APR; subcríticas (300-374 °C) y supercríticas (desde 374°C) que se pueden considerar como licuefacción hidrotérmica siempre y cuando el sustrato sea susceptible de depolimerizarse, tal como la biomasa lignocelulósica.

En todos los trabajos citados relacionados con el hidroprocesamiento en fase acuosa, se emplean catalizadores soportados cuya fase activa, por lo general, son metales de transición, principalmente nobles (Furimsky, 2013b) en forma monometálica o bimetálica. También una amplia revisión del uso de procesos de APR con biomasa acuática se han efectuado debido a su alta humedad (Yeh et al., 2013). Una recopilación más extensa de la hidrogenólisis de glicerol tanto por APR como por CTH (con alcoholes y ácido fórmico como donantes) fue desarrollada por (Martin et al., 2013). Se han realizado un importante número de investigaciones de valorización por APR de aguas residuales provenientes de industria de alimentos, evaluando de forma prospectiva el potencial comercial de esta aplicación (Zoppi et al., 2022).

1.2.1.1 Transferencia Catalítica de Hidrógeno

Los procesos de hidrogenación en los que el hidrógeno es transferido desde un donador a un aceptor, son una alternativa interesante para la hidrogenación de compuestos orgánicos, con ventajas significativas respecto a los procesos que emplean hidrógeno gaseoso (Gandarias et al., 2011), adicionalmente a las condiciones más moderadas y menos peligrosas de proceso, se mejora la homogeneidad de la biomasa alimentada al disolverse en solventes próticos polares (p.e. metanol, etanol, dietilenglicol) (Furimsky, 2013a), señalando también que la mayor parte de subproductos se pueden reciclar (D. Wang & Astruc, 2015).

El principio fundamental para la reducción del donante de hidrógeno (DH_2), es que éste transfiera un hidruro y un protón a un aceptor (R), tal como se muestra en la Ecuación (1.2) (Brieger & Nestruck, 1974), (Y. Zhang et al., 2019a). Generalmente, se asume que en los mismos sitios activos del catalizador, ocurre tanto la liberación de hidrógeno del donante como el consumo de este hidrógeno por el aceptor (Cheah, Taylor, et al., 2020).



Este proceso se puede dar por dos rutas, la directa y la del hidruro³⁶. La ruta directa es gobernada por el mecanismo Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), el cual implica la transferencia del hidrógeno del donante (generalmente un alcohol) al grupo carbonilo, lo que se favorece con un catalizador heterogéneo ácido de Lewis, que tendría un sitio ácido desbalanceado deficiente de electrones y un sitio básico vecino; dada la reversibilidad de esta reacción, se emplea un exceso de donante de H_2 , que por lo general también actúa como solvente (Y. Zhang et al., 2019b).

Por el lado de la ruta del hidruro, se requiere de un catalizador metálico de transición, llevando a que en primera instancia se genere un hidruro metálico debido a la interacción entre el donante y la fase activa del sistema catalítico, para que posteriormente este hidrógeno removido sea transferido desde el metal al grupo carbonilo del aceptor, sin embargo debido a la dificultad de la formación de hidruros en los sitios ácidos y básicos

³⁶ Otros autores han clasificado la hidrogenación catalítica en otros tipos, considerando los tipos de moléculas que son donantes y aceptoras, así como también al tipo de catalizador (D. Wang & Astruc, 2015).

del catalizador, el mecanismo que favorece la CTH es a través de la ruta directa entre los pares ácido-base y el grupo carbonilo (Gilkey & Xu, 2016).

El centro metálico del catalizador, deficiente en electrones, va a ser afín con el oxígeno, rico en electrones, correspondiente al grupo hidroxilo del donante, o al grupo carbonilo del receptor, lo cual es favorecido por la acidez; mientras que el sitio básico vecino atrae los protones del hidroxilo, debilitando este grupo, entre más intenso sea el carácter básico se favorece la formación de hidruro, así la presencia de ambos tipos de sitios es indispensable para completar el ciclo catalítico (Y. Zhang et al., 2019b), (Gilkey & Xu, 2016).

1.2.1.2 Reformado en Fase Acuosa

La acción del agua sobre sustratos se favorece por el efecto de la temperatura y la presión, promoviendo la hidrólisis y descomposición de macromoléculas. El APR es un proceso catalítico llevado a cabo a temperaturas entre los 220 °C y 270 °C y presiones entre los 30-60 bar³⁷. Como el reformado convencional, en fase vapor (SPR), se da alrededor de los 800 °C, entonces el APR tiene un menor consumo energético, que además no requiere la generación del vapor (Pipitone et al., 2022).

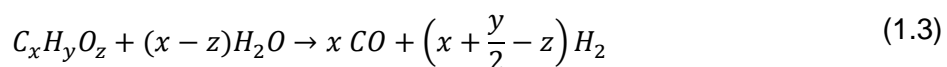
El fenómeno se da por el cambio en la estructura molecular que sufre el agua líquida, ya que al aumentar la temperatura, las interacciones debidas a los puentes de hidrógeno se debilitan, llevando a una disminución significativa de la polaridad del agua como se puede observar en la notable reducción de algunas propiedades (constante dieléctrica, tensión superficial y viscosidad) (Singh et al., 2015). Así, al acercarse al punto crítico, el agua en fase líquida es capaz de disolver sustancias orgánicas, mejorando la transferencia de masa, por lo que mejoran la solubilidad y la difusividad de gases como el hidrógeno, aumentando la miscibilidad y homogenización de especies hidrófobas, como lípidos e hidrocarburos, en agua (Fraga et al., 2022), (Raikova et al., 2016), (Idesh et al., 2013), (C. Zhao et al., 2009).

³⁷ Algunos autores han revisado los procesos hidrotérmicos o hidrotermales bajo la severidad de las condiciones, de acuerdo rangos de temperaturas empleados: moderados (menor de 300 °C), subcríticos (300-374 °C) y supercríticos (mayor a 374 °C) (Furimsky, 2013b). De esta forma, el APR se puede considerar como un proceso hidrotérmico moderado. En el rango de temperaturas, 250-300 °C, coincide a su vez con al licuefacción hidrotermal (también llamada directa), sino que en ésta se asume la generación de un residuo carbonoso en fase sólida (Matsumura, 2015).

Además de lo anterior, la constante de disociación del agua aumenta con el incremento de la temperatura, lo que significa una mayor ionización del agua que le permite promover la conversión del sustrato debido a que actúa como un catalizador ácido y básico (Fraga et al., 2022), (Gundupalli et al., 2022). En los procesos hidrotermales, como el APR, el agua además se comporta como captador de radicales libres y donante de hidrógeno; gracias a todo esto, el hidrógeno generado in situ a través de reformado parcial y la reacción WGS, es mucho más reactivo que el hidrógeno alimentado externamente (Furimsky, 2013b).

Entonces se ha estudiado el uso del agua bajo condiciones subcríticas y supercríticas para reducir el consumo de hidrógeno durante el hidroprocesamiento convencional buscando mejorar la economía del proceso catalítico. Así, el APR puede ser usado para el tratamiento de sustratos³⁸ con alto contenido de heteroátomos, como el oxígeno, y con cadenas largas de hidrocarburos; este proceso es también denominado desoxigenación hidrotermal, hidroprocesamiento en fase acuosa³⁹ o descarboxilación hidrotermal.

La reacción de reformado para un compuesto orgánico oxigenado⁴⁰ ($C_xH_yO_z$) puede representarse mediante la Ecuación 1.3:



En estas condiciones también se favorece la generación de hidrógeno en la reacción reversible de desplazamiento de agua por gas (WGS⁴¹), expresada en la Ecuación 1.4:



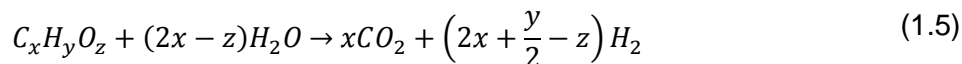
³⁸ Se han explorado condiciones entre 200 a 500 °C y 1 a 30 MPa. Para un estado subcrítico se debe trabajar condiciones con una presión suficiente que garantice que el agua se encuentre en fase líquida (Furimsky, 2013b), (Chheda et al., 2007).

³⁹ Se pueden aprovechar subproductos biobasados en fase acuosa como metanol, etanol y glicerina (Lødeng et al., 2013).

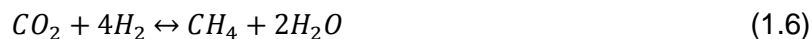
⁴⁰ Por la termodinámica, la generación de hidrógeno por reformado de compuestos oxigenados se favorece respecto a la de hidrocarburos, ya que se produce a menor temperatura si se observa una gráfica de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura para distintos sustratos (Pipitone et al., 2022) (Davda et al., 2005). Sin embargo, al ser el reformado una conversión endotérmica, la generación de hidrógeno se favorece al aumentar la temperatura (Lemonidou et al., 2013).

⁴¹ Reacción exotérmica, que al igual que el reformado de compuestos oxigenados, se favorece a bajas temperaturas (Jęczmionek & Porzycka-Semczuk, 2014), (Davda et al., 2005).

Combinando las dos ecuaciones anteriores se llega a una expresión generalizada para la estequiometría del APR de un sustrato oxigenado, como se ve en la Ecuación 1.5:



El rendimiento de la generación de hidrógeno está limitado por la estequiometría de la anterior ecuación a un máximo teórico molar de $2x + y/2 - z$, el cual a su vez depende de la composición del compuesto oxigenado. Pero el rendimiento real, siempre será menor a este valor, pues depende de la temperatura, la presión y la relación agua/sustrato, porque está limitado por el equilibrio de las reacciones WGS y de metanación (Lemonidou et al., 2013); esta última reacción, que se aprecia en la Ecuación 1.6 se convierte en una desventaja ya que al ser promovida, involucra el consumo de hidrógeno para generar metano (reacción que junto con la WGS fueron presentadas en la Sección 1.1.3 “Hidrotratamiento de Triglicéridos”).



Por todo lo anterior, debido a que en realidad la APR es una conversión que engloba un set de reacciones, el papel del catalizador es fundamental para favorecer la selectividad hacia la generación de hidrógeno. Entonces, para el diseño es importante comprender que el mecanismo del APR se conforma por diferentes etapas donde las interacciones de la molécula con los sitios activos juegan un papel fundamental para determinar la distribución de productos. Considerando que el tipo de catalizador puede promover rompimiento de los enlaces C-C o C-O en sustratos oxigenados, además de favorecer la reacciones de reformado y desplazamiento de agua por gas, sobre la de metanación. Así para estos procesos hidrotermales, se requiere un catalizador activo y estable.

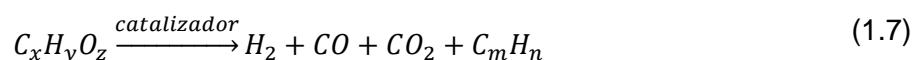
Así, es importante tener en cuenta que durante el APR de sustratos oxigenados, dependiendo el catalizador, se pueden producir también hidrocarburos livianos, lo cual sería una competencia para la generación de hidrógeno, aunque para este trabajo sería favorable (Balagurumurthy et al., 2015). Sabiendo que las condiciones de proceso afectan notoriamente el APR, entonces para maximizar la generación de hidrógeno por esta ruta es necesario alcanzar un adecuado balance entre los diferentes parámetros de operación, tales como la naturaleza y concentración del sustrato, la temperatura y presión, el tipo y

cantidad de catalizador, y la configuración del reactor (Pipitone et al., 2022), (Coronado et al., 2016), (Furimsky, 2013b), (Chheda et al., 2007), (Davda et al., 2005).

1.2.2 Donantes de Hidrógeno

Muchos de los solventes que pueden ser donantes de hidrógeno se producen en mayor medida a partir de rutas que emplean como materias primas recursos fósiles como es el caso del metanol y el ácido fórmico, sin embargo, en principio pueden ser generados en biorrefinerías, por ejemplo desde la descomposición de azúcares obtenidos de biomasa o por la misma conversión termoquímica o bioquímica de biomasa lignocelulósicas (Kleinert, Gasson, & Barth, 2009; Kleinert & Barth, 2008a). El glicerol y el isopropanol han sido recomendados como donantes de hidrógeno y solventes verdes para hidrogenar compuestos orgánicos insaturados bajo condiciones moderadas de reacción.

La energía de enlace en los C-H (415 kJ/mol), presentes en los donantes de hidrógeno, es menor que en los H-H (436 kJ/mol), presente en el hidrógeno molecular, lo que se deriva en una ventaja (Isa et al., 2018). Como se había dicho anteriormente, las reacciones de transferencia catalítica del donante no deben confundirse con una simple deshidrogenación, ya que son reacciones para la generación de hidrógeno y otros subproductos más estables, como los óxidos de carbono e incluso hidrocarburos ligeros (C_mH_n), como el metano. En este sentido, la generación de hidrógeno a partir de un donante oxigenado ($C_xH_yO_z$) se escribe en la Ecuación (1.7):



Después de la deshidrogenación y descomposición, los solventes donantes de hidrógeno fácilmente transfieren esta molécula “in situ”. Sin embargo, estos procesos de deshidrogenación/descomposición conducen, por lo general, a la obtención de subproductos indeseables como dióxido de carbono, como en el caso de la descomposición del ácido fórmico, lo cual puede llevar a un incremento importante en la presión del sistema si no se controla dicha descomposición (Toledano et al., 2013).

Varios autores para las reacciones de CTH han prestado mayor atención principalmente en dos moléculas modelo como donantes: el ácido fórmico y el 2-propanol, logrando interesantes resultados (Vasiliadou & Lemonidou, 2014). Como en este caso, donde los donantes sean compuestos oxigenados, los catalizadores deben ser diseñados con una

actividad que favorezca las rupturas de los enlaces C-O sobre los C-C, siendo el sistema catalítico muy activo en la deshidrogenación y transferencia de átomos de hidrógeno desde el donante hacia el sustrato (Martin et al., 2013).

Claramente se puede observar que en un APR el donante es generalmente agua sometida a condiciones cercanas al punto crítico. El uso de un donante en la CTH implica someter el sistema a condiciones menos severas que en el APR. Respecto al rendimiento, se han reportado altos valores en el APR operando por lotes con tiempos de reacción bastante largos, mientras que en la CTH operando de manera semicontinua. Adicionalmente se debe observar que durante el reformado se puede consumir una parte del sustrato que se pretende desoxigenar (Martin et al., 2013).

El involucrar donantes de hidrógeno durante el hidrotratamiento parece tener un efecto notable en la remoción de oxígeno y, de esta forma, representa mejoras en la HDO (Furimsky, 2000). Además, las reacciones de transferencia de hidrógeno juegan un papel en el equilibrio entre varios tipos de hidrocarburos en el rango de las fracciones de la gasolina porque los donantes de hidrógeno, así como los compuestos nafténicos, consumen olefinas para producir parafinas y aromáticos (Bertero & Sedran, 2015).

Hay que resaltar que han sido ampliamente usados donantes de hidrógeno para mejorar el proceso de hidrogenación en el tratamiento de carbón y la licuefacción de la lignina. Una serie de solventes donantes de hidrógeno (tetralina, isopropanol, glicerol y ácido fórmico) han sido investigados y han mostrado un efecto notable sobre la distribución de productos. En el proceso de desulfurización de la gasolina se ha observado que el ciclohexano es el mejor donador de hidrógeno, ya que permite una adsorción más selectiva sobre la zeolita, logrando una reducción en los costos del proceso (Jaimes, 2008).

También se ha investigado el uso de solventes donantes de hidrógeno en la depolimerización asistida por microondas con catalizador de níquel soportado en nanopartículas de aluminio (Toledano et al., 2013), los solventes empleados fueron tetralina (que mostró mayor rendimiento), isopropanol, glicerol y ácido fórmico; los productos obtenidos fueron bioaceite, biocarbón y lignina residual. En general, hay evidencia de muchas investigaciones relacionadas con el uso de solventes donantes de hidrógeno en la depolimerización y desoxigenación de la lignina (C. Zhao & Lercher, 2013).

Además de lo enlistado en la Tabla 1-6, otros procesos en los que se ha estudiado el uso de donantes de hidrógeno son: (1) conversión selectiva de 5-hidroximetilfurfural (HMF) a dimetilfurano (DMF), empleando metanol supercrítico, isopropanol, agua y ácido fórmico, mediante el uso de catalizadores metálicos (Cu, Ru, Pd) soportados en carbono. (2) Conversión selectiva de ácido levulínico a γ -valerolactona (GVL), empleando 2-butanol, agua y ácido fórmico, con el sistema catalítico de cloruro de rutenio ligado con trifetilfosfina disuelto en piridina (De et al., 2015), (Deng et al., 2009). (3) Hidrotratamiento de cetonas hasta n-alcanos (Simakova & Murzin, 2016). (4) Producción de biodiésel no éster a partir de la lignina precipitada del licor negro generado en la elaboración de pasta de papel por el método Kraft, usando isopropanol como donante de hidrógeno con catalizador de níquel (Löfstedt et al., 2016). (5) Pirolisis de aserrín en una unidad de lecho fluidizado con posterior hidrotratamiento usando tetralina y aceite de alquitrán como donantes de hidrógeno y catalizador de sulfuro de Co-Mo-P (S. Zhang, Yan, Li, & Ren, 2005; Su-Ping, Yong-Jie, Zhengwei, & Tingchen, 2003).

Al igual que para las fracciones de petróleo, el rendimiento hacia los productos deseados en la ruptura catalítica de biomasa residual puede ser incrementado co-alimentando donantes de hidrógeno como metanol, tetralina y decalina, permitiendo reducir la indeseable deposición de carbón sobre el catalizador que generalmente lleva a su inactivación por la formación de coque. Estos donantes no solo promueven las reacciones de ruptura e hidrogenación, sino que también sirven para diluir la lignina e inhibir las reacciones de polimerización que pueden ocurrir a altas temperaturas, así como contribuir a la reducción de la volatilidad del bioaceite obtenido. De esta manera se puede reducir la formación de depósitos de carbón y coque en los reactores de lecho fijo en la pirolisis de la madera para producir bioaceites como resultado de las bajas relaciones H/C y a la naturaleza fenólica de la lignina (Jacobson et al., 2013).

Dado que en el hidroprocesamiento de la biomasa se emplean altas presiones, una gran ventaja de usar solventes donantes de hidrógeno es operar a presiones mucho más bajas. Adicionalmente el donante hace más efectiva la estabilización de la descomposición primaria de los productos, previniendo carbonización y coquización, resultando así en altas eficiencias. De esta manera la selección del solvente puede tener un gran efecto sobre el rendimiento del líquido producido.

Para seleccionar un buen donante se debe considerar que el compuesto contenga enlaces móviles carbono-hidrógeno, deshidrogene fácilmente, tenga alta capacidad de solvatación, además de poseer aceptables propiedades físicas, altos rendimientos de licuefacción y reducción en la formación de carbón y coque; por ejemplo, la tetralina ha mostrado que posee excepcionalmente estas propiedades tanto en los procesos de carbón como en los de biomasa para obtener productos líquidos (Jacobson et al., 2013).

Adicionalmente, se debe considerar que el donante de hidrógeno, además de su origen renovable y biobasado, sea de bajo costo y tenga alta disponibilidad, debe estar en fase líquida a las condiciones de operación (de acuerdo con su diagrama de fase), tener una viscosidad adecuada, y la ventana termodinámica en presión y temperatura, para su deshidrogenación y descomposición, debe coincidir con la de las condiciones cinéticas. De acuerdo con lo anterior se tienen en cuenta como primeros candidatos solventes orgánicos, próticos con algo de polaridad, que generalmente corresponde a las funciones oxigenadas.

La deshidrogenación y descomposición de estas moléculas, además de generar hidrógeno, también conlleva a otros subproductos de esta manera: si son alcoholes y polioles se produce monóxido de carbono y alcanos, mientras si son aldehídos y cetonas liberan monóxido y alquenos, y si son ácidos carboxílicos se descompone en dióxido de carbono y alquenos. Considerando que la producción de alquenos es indeseable, pues efectivamente consumen hidrógeno para saturarse a alcanos, se vislumbran como donantes promisorios los alcoholes y el ácido fórmico, único ácido orgánico que no se descompone en alquenos, sino en H_2 y CO_2 . Respecto a los alcoholes, se dispone ampliamente de etanol obtenido por vía biotecnológica a partir de la fermentación de carbohidratos.

El ácido fórmico es uno de los mayores subproductos del proceso de biorrefinería, además de sus propiedades únicas como la densidad energética favorable, y biodegradable, es un reactivo económicamente atractivo y seguro para el almacenamiento de energía y la síntesis química; de esta manera, actualmente, en muchas transformaciones catalíticas verdes, el ácido fórmico de origen biotecnológico, es un reactivo eficiente y versátil, que se viene investigando en numerosas aplicaciones como fuente donadora de hidrógeno en procesos de hidredesoxigenación (X. Liu et al., 2015).

Las propiedades químicas del ácido fórmico se pueden observar en la Figura 1-7. En la parte superior se observa la versatilidad química, puede comportarse como un ácido, un agente reductor o un aldehído. En la parte inferior izquierda se observa que a una temperatura elevada suceden las dos rutas de descomposición: descarboxilación y deshidratación, junto con los productos de ambas descomposiciones. En la parte inferior derecha se observa el ciclo catalítico ácido fórmico/dióxido de carbono para el almacenamiento y la donación de hidrógeno (Acid, 1960; Goddard et al., 1992; B. Wang et al., 2000; Yu & Savage, 1998). El ácido fórmico puede obtenerse en biorrefinería de muchas formas, no sólo por el tratamiento de la lignina o por gas de síntesis, otra opción es por ejemplo la conversión hidrotérmica de carbohidratos a temperaturas moderadas (F. Jin et al., 2008).

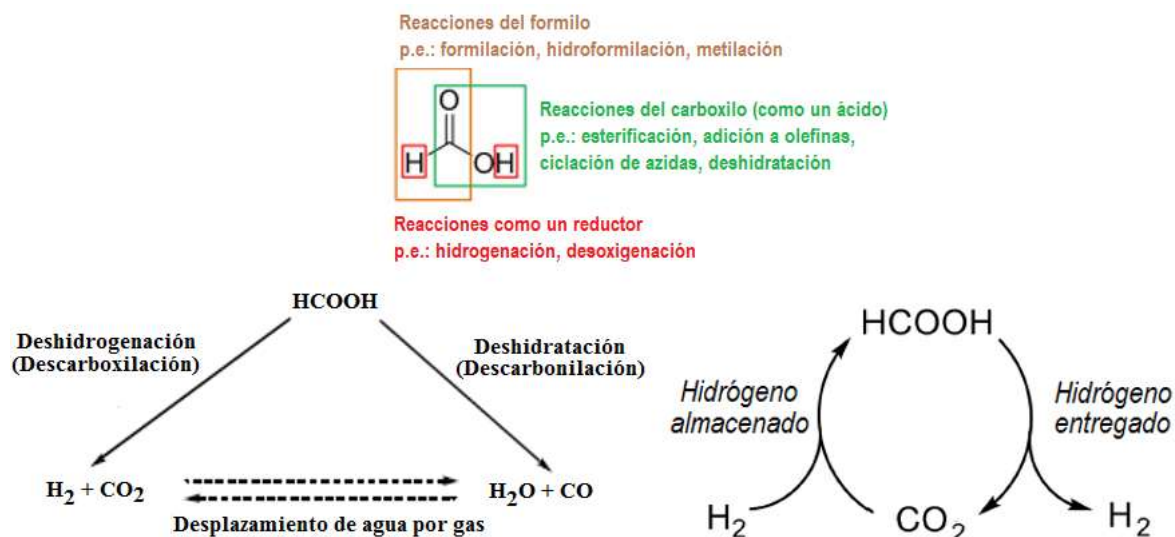


Figura 1-7. Propiedades químicas del ácido fórmico.

En varios trabajos no se adiciona un donante de hidrógeno, sino que la generación del mismo se da desde el sustrato, por la deshidrogenación del ácido graso (Dragu et al., 2015), (Tian et al., 2016), (Oi et al., 2020), (Oi et al., 2020) acompañado incluso de una atmósfera reductora pero con menor presión de hidrógeno (Ahmadi et al., 2014), (G. Li et al., 2015). Otra posibilidad ocurre durante la descomposición por hidrólisis de un triglicérido o por transesterificación del mismo se genera glicerol, que será el donante que no se añadiría externamente sino que fue obtenido in situ, el cual luego se reforma para la producción de hidrógeno, donde la presencia de un alcohol, como metanol o etanol es favorable (Hollak et al., 2014).

Las posibles reacciones de descomposición tanto del ácido fórmico como del etanol se encuentran enlistadas en la Tabla 1-7:

Tabla 1-7. Reacciones de descomposición para donantes promisorios.

Reacción	Ecuación Química
Descarboxilación (deshidrogenación) de ácido fórmico (DCXAF)	$HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$
Descarbonilación (deshidratación) de ácido fórmico (DCNAF)	$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$
Deshidratación de etanol (DWE)	$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2O$
Deshidrogenación de etanol (DHE)	$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$
Metanación de etanol (ME)	$CH_3CH_2OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$
Eterificación del etanol (EE)	$2CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$

1.3 Sistema Catalítico

Tanto para las reacciones de desoxigenación del donante por hidrotratamiento como de generación de hidrógeno ya sea a través de un donante por CTH y/o por APR, el sistema catalítico juega un papel fundamental. El adecuado diseño de un catalizador, así como el ajuste de sus propiedades estructurales, morfológicas y texturales para favorecer una ruta sobre la otra, requiere el conocimiento de los posibles pasos en los que están involucrada las especies reactivas.

Ya que en ambas conversiones está involucrado el hidrógeno: mientras que en las de CTH y/o APR es generado, en las de desoxigenación es consumido, por lo que se requiere un catalizador heterogéneo cuya fase activa favorezca la hidrogenación, como pueden ser metales u óxidos metálicos semiconductores⁴² (Bond, 1987). El componente activo para una reacción redox de hidrogenación debe ser conductivo como un metal (por ejemplo Fe, Ni

⁴² Aunque para éstos es la función menos importante.

o Pt), mientras que para una hidrogenación selectiva (redox) debe ser semiconductor como un óxido o un sulfuro (p. e. NiO, ZnO, CuO) y para una hidrogenólisis redox el componente activo puede ser un conductor como un metal (p. e. Pd, Cu, Ag) o un semiconductor como un óxido o sulfuro (Cr₂O₃, MoS₂) (Richardson, 1992). Para las reacciones que involucran hidrógeno se recomiendan también catalizadores metálicos (Trimm, 1980). Por otro lado, el soporte en las reacciones de desoxigenación puede brindar acidez como en el caso de las zeolitas y de la alúmina, mientras que en la generación de hidrógeno debe ser más bien neutro e inerte ante el donante. Puede adicionalmente existir la posibilidad de que el sistema catalítico tenga un promotor, el cual generalmente puede ser otro metal u óxido.

1.3.1 Desoxigenación

Tradicionalmente en el proceso de hidrodesulfuración del crudo⁴³, se han usado catalizadores que favorecen la ruptura de los enlaces azufre-carbono, con el fin de minimizar el consumo de hidrógeno y por ende el costo del proceso. Los catalizadores que primero se consideraron fueron metálicos, efectivos para la activación de la molécula de hidrógeno (Bond, 1987), también se usan mezclas de óxidos de molibdeno o cobalto o mezclas de óxidos de níquel y tungsteno soportados sobre alúmina (Thomas & Thomas, 1997). El máximo de actividad catalítica en las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación ocurre cuando hay aproximadamente un orbital *d* vacante por cada átomo, por eso los metales del grupo del Pt, junto con el Co y el Ni, son los más activos en estas transformaciones químicas cuando participan como catalizadores (Scott Fogler, 2021).

En la Figura 1-8 se presenta un esquema donde se resumen los sistemas catalíticos más empleados en el proceso de desoxigenación.

⁴³ Mayor información acerca de los catalizadores comerciales, así como sus propiedades y características, se puede encontrar en algunos manuales (United Nations Industrial Development Organization, 1976).

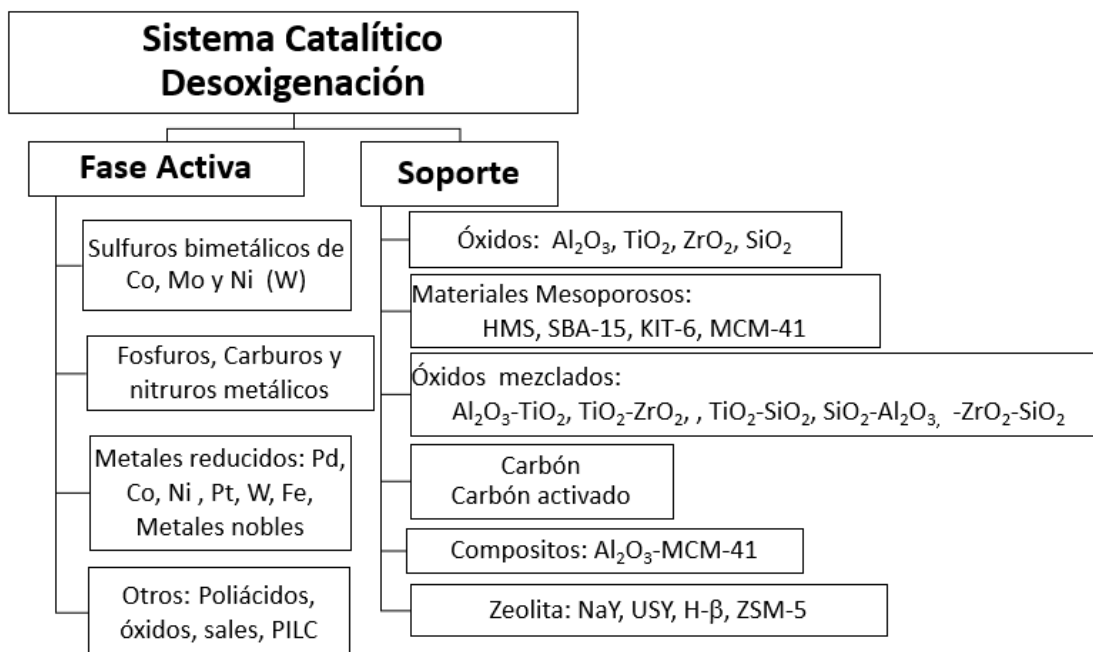


Figura 1-8. Catalizadores para desoxigenación. Adaptado de Arun (Arun et al., 2015).

Los catalizadores utilizados en la producción de biodiésel no éster mediante hidrotratamiento son principalmente metales y compuestos bimetálicos sulfurados, que pueden estar o no soportados. El principal factor a considerar para el diseño del catalizador es cuál de las dos reacciones (HDO o DCN/DCX) se desea priorizar. Las reacciones DCN/DCX se ven favorecidas por catalizadores metálicos como Co, Pd, Pt, Ni, Rh, Mo y Ru, siendo el cobalto el compuesto que presenta la mayor actividad catalítica. Se ha observado que el uso de Pd, Pt y Ni, promueve fuertemente la reacción de metanación, aumentando el consumo de hidrógeno.

Por otra parte, la HDO se ve favorecida principalmente por metales como V, Fe y W que presentan una especial afinidad ya que reducen las condiciones de temperatura, aumentando la conversión y mejorando la selectividad hacia los alcanos saturados que constituyen el producto final. Para la HDO también se tiene preferencia por compuestos bimetálicos sulfurados, como Ni/MoS₂, CoMoS₂ y NiWS₂. El principal problema de estos catalizadores es su inestabilidad en el medio reactivo y la lixiviación del azufre, por lo que una de las alternativas más comúnmente empleadas es usar como soportes matrices de γ -Al₂O₃, aumentando así la estabilidad del catalizador. Dentro de estos catalizadores, los

complejos Ni/MoS₂ y CoMoS₂ son especialmente importantes pues presentan una alta selectividad hacia la HDO (Sriya et al., 2014).

Se han estudiado diferentes catalizadores para HDO con una gran variedad de materias primas: aceite de girasol, de colza, de palma, de soya, ácido esteárico, oleico y palmítico, cuya fase activa son complejos bimetálicos que pueden o no ser sulfurados, soportados en γ -Al₂O₃ y zeolitas. Considerando algunos aceites vegetales, ciertas condiciones de operación y productos obtenidos se ven en la Figura 1-9 para diferentes catalizadores (Sinha et al., 2016). El rendimiento hacia productos medios (análogos al diésel) es mayor en las situaciones en recuadros en esta Figura, notando que se emplean catalizadores de Ni o NiMo soportados en carbono, zeolitas o materiales mesoporosos, ya sea en aceite de algas, aceite de soya, triestearina, trioleina o aceite de ricino.

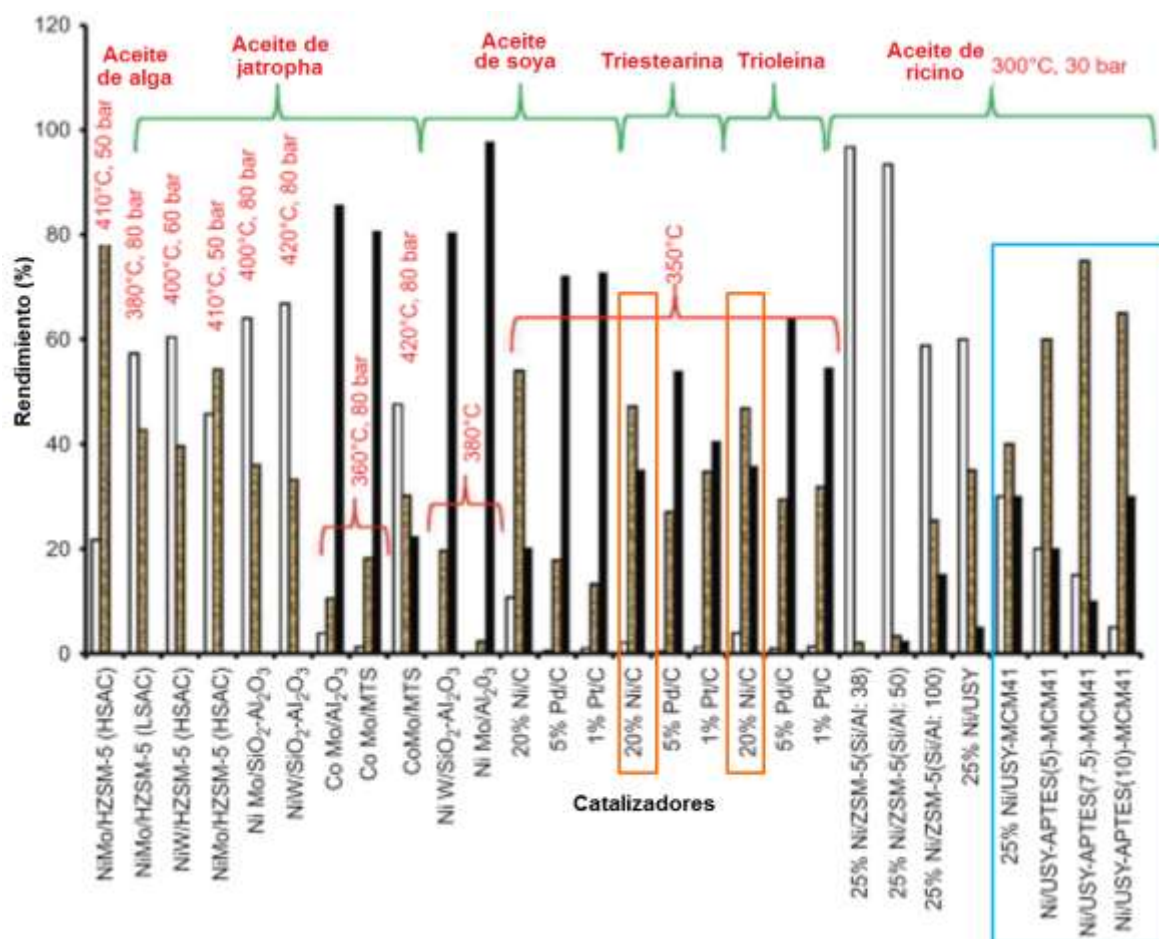


Figura 1-9. Distribución de productos para el hidroprocesamiento de aceites vegetales. □ Ligeros; ■ Medios; ■ Pesados. Adaptado de Sinha (Sinha et al., 2016).

En la selección y evaluación del sistema catalítico es importante tener en cuenta la materia prima, por ejemplo en el caso del efecto de diferentes catalizadores soportados usados para el hidroprocesamiento de aceite de soya, considerando varios parámetros para la evaluación de los productos obtenidos como conversión, selectividad, contenido de ácidos grasos libres, eliminación de oxígeno y saturación de los dobles enlaces, se encontró que la mayor conversión se logró con el sulfuro de Ni/Mo/ γ -Al₂O₃, seguido de Pd/ γ -Al₂O₃, sulfuro de CoMo/ γ -Al₂O₃, Ni/SiO₂-Al₂O₃, Pt/ γ -Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃; mientras que los catalizadores más selectivos hacia cadenas de alcanos lineales n-C17 y n-C15 fueron con Ni o Pd, la ruptura e isomerización fue promovida por el CoMo, la DCX fue dominante con Pd y la HDO se favoreció con Ni/Mo o CoMo (Veriansyah et al., 2012).

De la misma forma en otro estudio cinético para obtener biodiésel no éster por hidroprocesamiento de microalgas se concluyó que el catalizador de Fe presenta un mayor rendimiento y selectividad hacia la HDO que el catalizador de Ni, aparentemente mucho más prometedor (Kandel et al., 2014).

En resumen, para producir las cadenas alifáticas de los hidrocarburos deseados no sólo se suelen utilizar catalizadores bimetálicos de sulfuro (como Ni/MoS₂, CoMoS₂ y NiWS₂), sino también catalizadores de fosfuro y carburo metálicos, dentro de los cuales están Ni₂P, W₂C y Mo₂C, o catalizadores metálicos en estados reducido como Ni, Co, Pd, Pt y Ru (Sriifa et al., 2015). Para el diseño del catalizador para la HDO es necesario tener en cuenta que se debe activar por completo el hidrógeno y ser adsorbido disociativamente.

Adicionalmente, sobre la superficie del catalizador debe haber interacción con el triglicérido. Identificando que la acidez favorece los mecanismos de reacción, las zeolitas han surgido como una alternativa importante a las fases activas y soportes tradicionales, sin embargo, se debe controlar la ruptura y favorecer la desoxigenación minimizando productos secundarios, por lo que es necesaria la buena interacción tanto del triglicérido como del ácido graso, aumentando así la selectividad hacia los productos deseados.

Con respecto al soporte, en el hidroprocesamiento de crudo en varias plantas se han usado los de carácter ácido, como sólidos amorfos mezclados con óxidos (aluminosilicatos), fosfato modificados, y cristalinos como zeolitas; resulta evidente que en el estudio de catalizadores de tipo metálico hay preferencia por los soportes que tienen este carácter,

como las zeolitas, ZrO_2 y TiO_2 , frente a los de carácter básico o neutro, debido a que favorecen los mecanismos involucrados en el proceso (H. Chen et al., 2015).

El estudio de soportes para la catálisis del proceso abarca el uso de zeolitas, de complejos de óxido de aluminio, nanotubos de titanio, nano partículas de sílice micro poroso, complejos de óxidos de zinc y de vanadio, entre otros, cuya área superficial y la cantidad de sitios ácidos favorecen el rendimiento y la conversión del proceso (Wai et al., 2022).

1.3.2 Generación de Hidrógeno

Para el caso de producción in situ de hidrógeno por APR o CTH a partir de un donante, los sistemas catalíticos pueden ser homogéneos, como complejos metálicos, o heterogéneos, donde los más empleados son muy similares a los de hidroprocesamiento, como se puede ver en la Figura 1-10 si se compara con la Figura 1-9.

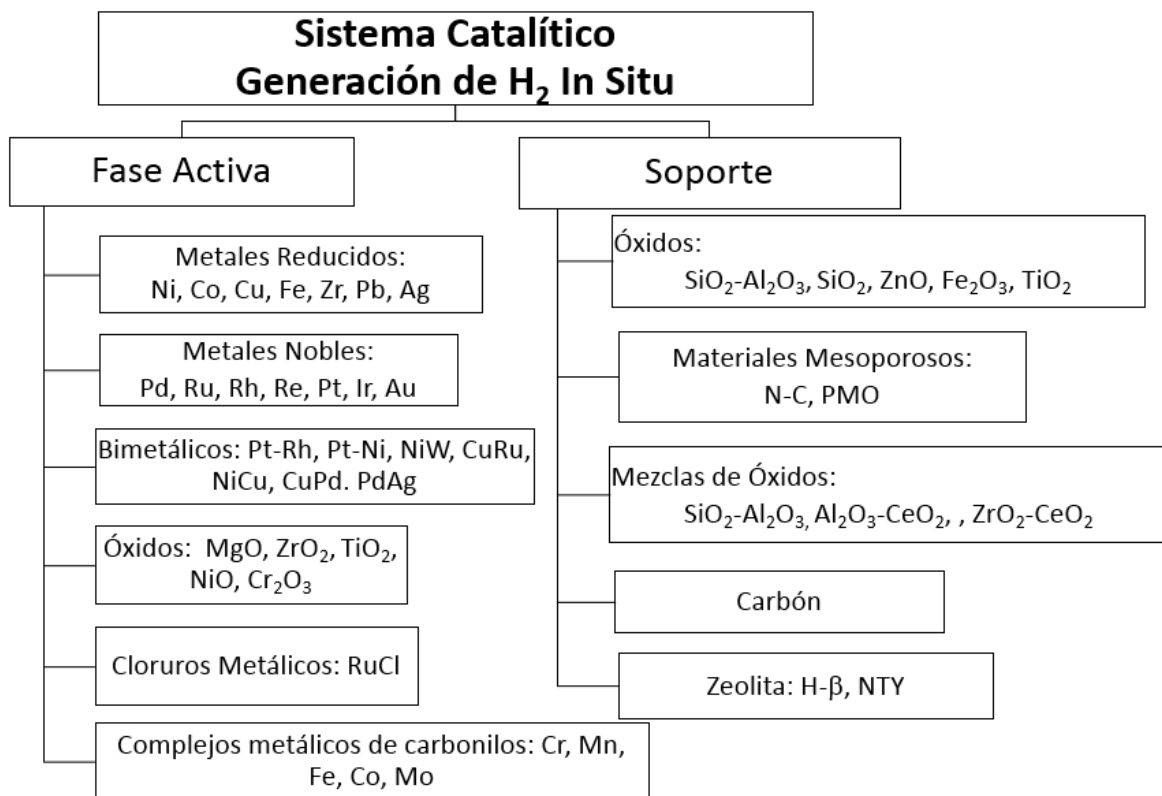


Figura 1-10. Sistema catalítico para generación In Situ de hidrógeno.

En la mayoría de casos, las fases activas más empleadas corresponden a metales nobles, principalmente paladio y platino, los cuales pueden llegar a tener una alta conversión,

rendimiento y selectividad para la producción de hidrógeno desde un donante, pero que tienen un alto costo. Se pueden encontrar catalizadores más económicos como los óxidos metálicos contenidos en las cenizas de los residuos sólidos de procesos termoquímicos de biomasa, sin embargo, su rendimiento no es el esperado. Tanto la velocidad de reacción como la selectividad hacia la producción de hidrógeno, dependen del metal empleado en la fase activa, así como del soporte (Fu, Lu, et al., 2011).

Para el APR de un sustrato, han sido comúnmente empleados y estudiados los catalizadores de Pt debido a una combinación entre su alta actividad y su moderada selectividad. Por ejemplo, el catalizador Pt/C ha generado H₂ in situ a partir del reformado de pequeñas cantidades de ácidos grasos, a través de la ruptura del enlace C-C y la reacción de desplazamiento de agua por gas (Pipitone et al., 2022). Para el APR de etanol con sistemas catalíticos basados en Pt sobre diferentes soportes, se ha presentado una excelente recopilación donde además se indican características propias del catalizador como el método de preparación, la carga de fase activa y el promotor, así como el tipo de reactor, la proporción del sustrato, la temperatura, la presión, y también los indicadores del comportamiento como la conversión, rendimiento y selectividad a H₂ y CH₄ (Coronado et al., 2016).

La selectividad hacia la generación de hidrógeno de los catalizadores basados en Pt, puede ser mejorada si se emplean promotores para operar sinérgicamente con fases activas bimetalicas. Otros metales como el Rh o Re, que doparían el sistema catalítico, ayudarían a la WGS además de mejorar la movilidad y reactividad del oxígeno sobre la superficie del catalizador. Se dispone de una revisión más detallada de como los promotores de Rh, Fe, K, Mn, Ru, Zn, Mo, Co, Ni y Re modifican los catalizadores de Pt (y también Sn, Mg, Co, Ce, Fe, B y Cu sobre los de Ni), así como las principales desventajas y aspectos por resolver de estos sistemas bimetalicos para la generación de H₂ vía APR (Pipitone et al., 2022).

También se ha encontrado que durante el APR de etanol catalizadores soportados de Pt, Ru y Pt-Ru con cargas de fase activa superiores al 5%, y con partículas metálicas de tamaño mayor a 4 nm favorecen la ruptura de los enlaces C-O, promoviendo la formación de metano. Partículas metálicas más pequeñas favorecen la producción de hidrógeno, es

decir el reformado y la reacción WGS sobre la metanación, al tiempo que favorecen las rupturas de los enlaces C-C (Z. Zhao et al., 2019).

Las propiedades del soporte afectan el desempeño en la generación de hidrógeno por APR (Pipitone et al., 2022):

(1) El carácter ácido-base. Un soporte básico (MgO) al polarizar el agua, promueve la reacción de WGS aumentando el rendimiento de H₂, pero si ya es muy ácido (ZrO₂) se da una alta formación de coque; el carácter ácido, afecta la hidrogenación por la electronegatividad, así en catalizadores de Pt, se encontró que las mayores frecuencias de recambio, TOF (Turnover Frequency), de H₂ y selectividades se dieron empleando como soportes carbón negro así como óxidos de Ti, Al y Zr. El problema de estos soportes es la inestabilidad térmica, como el MgO y Al₂O₃, la cual podría corregirse modificando la composición y morfología de la superficie.

(2) El acople redox. Al promover la WGS por este mecanismo de oxidación-reducción, como es el caso de Fe₃O₄ y NiAl₂O₄.

(3) La mesoporosidad. Para facilitar el transporte difusivo de reactivos y productos dentro del catalizador. Respecto a los soportes de carbono, el carbón activo es que el genera mayor cantidad de gas, mientras que el de óxido de grafeno es de mejor selectividad a hidrógeno; adicionalmente, las partículas más pequeñas por su alta área superficial ofrecen mayores ventajas respecto a la actividad. A su vez, la distribución espacial facilita el transporte de especies al interior, así como la resistencia a la sinterización de los sitios activos, en este caso el metal (Pt o Pd).

(4) La movilidad y el almacenamiento de oxígeno. Favorece la reacción WGS, como ocurre con el CeO₂.

Es decir que los catalizadores que optimicen la generación de hidrógeno in situ, por el mecanismo de APR, deben tener las siguientes características: promover la activación del agua, la deshidrogenación, la ruptura de enlaces C-C, y WGS; inhibir la metanación, la ruptura de enlaces C-O y la deshidratación; si esto último no se logra completamente, entonces se debe favorecer el rompimiento de enlaces C-C sobre los de C-O, o favorecer la activación de la disociación del agua hasta donde lo permita la estabilidad del soporte (Pipitone et al., 2022). Para promover la generación de H₂, se requieren entonces catalizadores como Pt, Pd, y Ni-Sn, sobre soportes ácidos (Al₂O₃ o TiO₂), con sustratos

oxigenados, tipo polioliol, es de bajo número de carbonos (relación molar O/C alta) y la fase acuosa neutra, levemente básica, empleando algunos aditivos; el proceso también se favorece con bajas temperaturas, siempre y cuando el sustrato sea oxigenado, sometiendo a altas presiones de agua, con eso se promueve la reacción de WGS (Davda et al., 2005), (Coronado et al., 2016).

Por otro lado, como ya se ha señalado anteriormente, el empleo de donantes además del agua en el proceso, tiene un efecto sinérgico no solo para favorecer la generación de H_2 , sino también en las conversiones del sustrato promovidas por el mismo hidrógeno; la gama de donantes que se puedan llegar a emplear, es reducida por las condiciones de temperatura requeridas en el proceso (200 a 400 °C), ya que se debe asegurar el mantener estos solventes en fase líquida (Perkins et al., 2019). De esta forma, el catalizador que se emplee no solo debe favorecer el APR sino también la CTH para que se presenten altas selectividades hacia la producción de H_2 .

Tomando como ejemplo la descarboxilación del ácido fórmico (DCXAF), la cual permite la generación de hidrógeno por CTH, el Diagrama de Volcano que se muestra en la Figura 1-11 indica que, los catalizadores más apropiados para dicha reacción son los metales nobles como Ru, Rh, Pd, Pt e Ir.

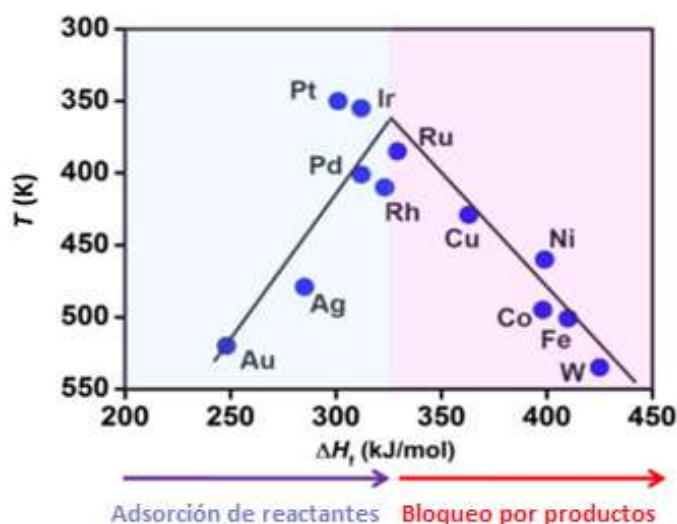


Figura 1-11. Diagrama de Volcano para la descomposición del ácido fórmico por descarboxilación sobre metales de transición. Adaptado de Liu (X. Liu et al., 2015).

1.3.3 Hidroprocesamiento con Generación In situ

Los catalizadores metálicos se han considerado ampliamente no solo por su afinidad para generar hidrógeno, sino también gracias a su alta reactividad para producir alcanos alifáticos a partir de triglicéridos a través de la reacción de desoxigenación. A su vez tienen la ventaja de trabajar bajo condiciones moderadas con respecto a las otras alternativas de catalizadores y usan menos hidrógeno en exceso.

Como el sistema catalítico en este proceso debe generar hidrógeno y desoxigenar⁴⁴, es necesario considerar propiedades adecuadas tanto para la generación de hidrógeno como la bifuncionalidad, alta tasa de producción del gas y estabilidad, así como un adecuado *porcentaje de carácter d* respecto a la ΔH_{ads} , para que las especies queden adsorbidas apropiadamente sobre la superficie (ni poco, ni mucho) y se pueda dar adecuadamente la reacción deseada. En la Tabla 1-8 se pueden observar otros parámetros importantes a tener en cuenta para la selección de la fase activa para procesos de hidrotratamiento.

Tabla 1-8. Comparación entre fases activas. Adaptado de Ruddy (Ruddy et al., 2014).

Parámetro	Tipo de Fase Activa		
	<i>Sulfuros Mono o Bimetálicos</i>	<i>Carburos, Nitruros o Fosfuros Metálicos</i>	<i>Metales Reducidos</i>
Costo	Bajo	Intermedio	Alto
Preparación	Bajo-Intermedio	Intermedio-Alto	Bajo
Selectividad	HDO	HDO	DCX/DCN
Bifuncionalidad	Plano saturado u sitios activos (S-H) para hidrogenación. Sitios vacantes para activación C-O.	Oxígeno modifica sitios (-OH) proporcionando una función ácida. Sitios vacantes para activación C-O.	Sitios metálicos para hidrogenación. Soporte puede introducir sitios ácidos.
Energía para la Disociación de H₂	0.55-0.97 eV MoS _x 0.34-0.52 eV CoMoS _x 0.32-0.74 eV NiMoS _x	0.00 eV MoP (001)	0.19 eV Pt (111) 0.12 eV Pd (111) 0.00 eV Ru (0001)
Rutas de desactivación	Oxidación de la superficie. Generación de coque. Lixiviación de Azufre.	Oxidación superficial. Pérdida de C / N / P. Formación de coque.	Sinterización. Envenenamiento por azufre. Generación de coque.

⁴⁴ Incluso más funciones, en el caso de una desoxigenación con CTH+APR, ya que además del reformado y la transferencia catalítica, debe realizar la ruta del hidrotratamiento (hidrogenación, hidrogenólisis y desoxigenación).

En el desarrollo de catalizadores para hidroprocesamiento con generación in situ vía APR, se ha observado que los sistemas catalíticos que tienen metales nobles reducidos (Pd, Pt, Rh y Ru) como fase activa, empleando diferentes soportes, tienen un alto desempeño y buen comportamiento, el problema es que para escalar industrialmente este proceso, se carece de información acerca de la estabilidad a largo plazo de estos catalizadores (Furimsky, 2013b).

El hidroprocesamiento en fase acuosa es un sistema reactivo múltiple caracterizado por tres tipos de reacciones: no catalíticas, iónicas y catalíticas; el número de reacciones aumenta con la temperatura y suceden en paralelo, serie y serie-paralelo (Furimsky, 2013b). Dentro de las no catalíticas hay que considerar la ruptura de los enlaces C-C, cuando la temperatura alcanza los 300 °C, donde los radicales libres generados son estabilizados por la activación del agua.

En cuanto a las iónicas, al aumentar la temperatura del sistema sobrepresionado por encima de 100 °C, la disociación del agua aumenta llevando a una mayor participación de iones hidronio e hidroxilo en paralelo con los radicales libres, que aunado a la presencia de un catalizador y de hidrógeno, puede promover la hidrogenólisis y la rupturas de enlaces carbono-heteroátomos (O, S, N); también hay que considerar la autocatálisis de los ácidos grasos resultantes de la hidrólisis de los triglicéridos, llevando a una mayor presencia de iones hidronio (Biswas et al., 2019).

Ahora, respecto a las reacciones catalíticas, para sustratos con un alto contenido de oxígeno, como los alcoholes, la deshidratación reversible que conlleva a la generación de alquenos puede regresarse por la alta presencia de agua, pero si se tiene un catalizador altamente hidrogenante, los alquenos formados pueden conllevar a la generación de alcanos; también esto se debe considerar cuando los ácidos grasos se desoxigenan para generar el aldehído graso que puede descarboxilarse hacia un alcano con un carbono menos, o desoxigenarse de nuevo para llegar a un alcohol graso, que puede hidrogenarse para llegar a un alcano por la ruta de la HDO (Furimsky, 2013b).

Para favorecer la generación de hidrocarburos en la desoxigenación acuosa por APR, usar metales nobles como fase activa, preferiblemente Rh y Ru, soportada en óxidos de carácter ácido moderado ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), con sustratos con bajo contenido de oxígeno y de

masa molar alta (relación molar O/C baja), y una fase acuosa con pH ácido (Coronado et al., 2016), (Davda et al., 2005).

Se ha observado que al emplear catalizadores de Pt/C y Pd/C para el hidrotreatmento en fase acuosa (solamente APR) de aceites vegetales se promueve la DCX de los ácidos grasos, sin requerir fuentes externas de H₂. Se observa que el rendimiento en el proceso de transformación de ácido palmítico a n-pentadecano es mayor cuando se usa 5% Pt/C, contrario a lo que sucede cuando se parte de ácido esteárico, donde se obtiene un mejor rendimiento con el de 5% Pd/C (Fu, Lu, et al., 2011), (Fu et al., 2010).

Cuando se hace hidroprocesamiento en fase acuosa de aceites con altos índices de yodo, se obtienen intermedios oxigenados (ácidos grasos) e hidrocarburos, pero insaturados, por lo que se requiere una cantidad mayor de hidrógeno para saturar completamente. Por lo que, en vez de suministrar hidrógeno externamente, se hace necesario emplear donantes de hidrógeno para desarrollar un mecanismo combinado (APR+CTH), que permita la obtención de alcanos, con una mayor economía atómica de las moléculas de hidrógeno; la misma glicerina obtenida de la hidrólisis de triglicéridos puede actuar como donante y sustrato para CTH (Choi et al., 2018).

Los catalizadores de metales nobles, como Pt, Pd y Ru soportados en carbón, pueden ser estables a las condiciones de temperatura requerida en este proceso, situación en la que otros sistemas catalíticos conformados por otros metales y óxidos metálicos, podrían sufrir sinterización o transición de fase (Alvear et al., 2020). En estos casos, la presencia de grupos funcionales oxigenados (por ejemplo, especies intermedias como ácidos grasos), en la superficie de diferentes estructuras carbonosas empleadas como soporte, puede llegar a afectar el estado de aleación entre ambos metales, llegando a modificar la actividad catalítica en la desoxigenación hidrotermal de triglicéridos (M. Jin & Choi, 2019). Emplear como soporte carbón activado ofrece como ventajas una alta superficie, baja polaridad, propiedades texturales adecuadas y estabilidad térmica, entre otras (Khan et al., 2019).

La combinación de la APR+CTH ha sido justificada por varios investigadores que se han dado cuenta que esta opción, reúne las ventajas de cada mecanismo para alcanzar mejores conversiones hacia los productos deseados lo que se traduce no sólo en una alta selectividad sino también rendimiento (Alvear et al., 2020). La presencia de un donante dispuesto a transferir hidrógeno vía CTH, lleva a que el proceso no requiera condiciones

tan drásticas como el reformado, a la vez que la presencia de agua en fase líquida, reduce por dilución la cantidad de donante a emplear, lo que se observa en costos, además de reducir la posibilidad de desactivación del catalizador por saturación de los sitios activos por el donante (Konwar et al., 2020), (Z. Wang et al., 2017b).

En la medida en que el proceso de desoxigenación de aceite de palma se desarrolle con un donante acuoso, es necesario emplear un sistema catalítico que tenga un comportamiento adecuado para orientar la generación de hidrógeno tanto por APR, como por CTH, así como la posterior desoxigenación del sustrato; en este caso se observa que los catalizadores soportados de metales nobles reducidos, principalmente Pt, Pd y Ru han sido empleados para los tres procesos que ahora convergen, donde el Ru presenta un mejor comportamiento ya que simultáneamente genera hidrógeno y desoxigena ácidos grasos (Jyoti & Mikkola, 2022). Información más detallada acerca de las características, así como de las ventajas y desventajas de los catalizadores monometálicos se encuentra disponible en la literatura (Wai et al., 2022).

Finalmente, es muy importante considerar la estabilidad y la vida útil del catalizador. Partiendo de la hidroconversión de fracciones del crudo como referente, se puede decir que la vida del catalizador tiene un mayor impacto sobre la economía cuando se emplean reactores de lecho fijo. Los ciclos pueden ser tan cortos como 12 meses o tan largos, en raros casos, como 60 meses, generalmente dos años es lo típico. Al inicio del ciclo, la temperatura del reactor es relativamente baja dentro de un intervalo de 288-349 °C, pero con el avance del ciclo, el catalizador comienza a desactivarse por lo que para mantener la hidroconversión en las refinerías se incrementa la temperatura (P. R. Robinson, 2011).

El ciclo del catalizador finaliza cuando se cumple alguna de las siguientes situaciones: la temperatura requerida alcanza el límite metalúrgico, la velocidad de alimentación se ha reducido, la caída de presión a través del reactor alcanza el límite, la selectividad decrece, la unidad correspondiente se apaga, se modifica la alimentación y los equipos fallan. A nivel del laboratorio, referente a los catalizadores Pd/C, Pt/C y Pt-Re/C se determinó que se pueden reutilizar desde 3 hasta 5 veces sin pérdida apreciable de actividad (Fu, Lu, et al., 2011), (M. Jin & Choi, 2019). También se ha reportado que los catalizadores Pd/C y Pt/C presentan una significativa sinterización durante la desoxigenación de ácidos grasos en medio acuoso, pero sin perder actividad (Santillan-Jimenez & Crocker, 2012b).

1.4 Mecanismo

Sin lugar a dudas, la presencia de un catalizador se torna indispensable para favorecer y orientar las transformaciones necesarias en medio de un sistema reactivo múltiple complejo; de esta forma, con el ánimo de señalar las características del sistema catalítico apropiado, es insoslayable conocer el mecanismo de la conversión acontecido desde las especies reactivas (sustrato, donante y agua) hasta los productos deseados (hidrocarburos y gases).

El catalizador para el proceso de producción de biodiésel no éster mediante desoxigenación catalítica de aceite de palma con generación de hidrógeno in situ debe tener la capacidad de realizar todas las acciones catalíticas sobre el sustrato (aceite de palma), el agua y los donantes que se vayan a emplear, las cuales se van a describir a continuación.

Durante el procesamiento de un sustrato, el hidrógeno liberado a partir de donantes es un agente necesario para saturar enlaces π (hidrogenación), inducir rupturas (hidrogenólisis), remover heteroátomos como el oxígeno (desoxigenación) y cooptar radicales evitando la formación de carbón; el hidrógeno donado por un solvente no acuoso puede ser de 2 a 5 veces superior al donado por la misma agua (Isa et al., 2018).

Por otra parte, la presencia de agua induce otras reacciones, como la hidrólisis del sustrato, las que pueden ganar mayor importancia dadas las condiciones a las que se somete el sistema reactivo durante el proceso. La desoxigenación hidrotérmica de triglicéridos en condición subcrítica (APR), entre 250°C y 380°C, es un proceso que permite obtener hidrocarburos en lugar de intermedios oxigenados. Así, se ha encontrado que tratamientos hidrotérmicos de ácidos grasos a altas temperaturas, pueden producir parafinas sin la presencia de una fuente externa de hidrógeno (Furimsky, 2013b).

Si se toma la hidrodesulfurización del crudo como referente para el hidropocesamiento con generación in situ, se encuentra que los mecanismos que más se ajustan son del tipo Langmuir-Hishelwood, L-H (Masel, 2001).

Para revisar el mecanismo de la producción del proceso de interés se pueden considerar tres etapas globales y secuenciales: (1) la generación de hidrógeno in situ ya sea por CTH y/o APR; (2) el desdoblamiento de triglicéridos por diferentes rutas como eliminación- β ,

migración de γ -hidrógeno, hidrólisis, desoxigenación directa y/o escisión carbono (β)-carbono (γ); (3) la desoxigenación de ácidos grasos a hidrocarburos por descarboxilación, descabonilación, hidrodeseoxigenación y/o cetonización (Long et al., 2021). Mayores detalles sobre cada una de estas etapas están disponibles en el Anexo A.

2. Planteamiento del Problema de Investigación

Desde que se empezaron a presentar ciertos efectos adversos en los motores Diésel, ocasionados por la sustitución parcial del ACPM con ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), las investigaciones publicadas muestran un creciente interés en la búsqueda de biocarburentes avanzados. En este capítulo se dilucidan las principales tendencias en los temas de investigación relacionadas con el hidrogenación de triglicéridos para la obtención de hidrocarburos que pueden ser empleados como sustitutos de los combustibles fósiles actuales. Luego, se identifica la temática dentro de la que se planteará el problema de investigación a través de una enunciación de preguntas de investigación que conduzcan a la formulación de la hipótesis que será la base para el planteamiento de los objetivos. Finalmente, para el alcance del objetivo general, a partir de los específicos, es necesario trazar una estrategia que será el marco de la metodología de este proyecto de investigación.

2.1 Tendencias

Para observar el incremento de investigaciones en el tema durante los últimos años, se desarrolló un análisis en las bases bibliográficas internacionales Scopus y Web of Science (WoS™)⁴⁵, así como en la base de patentes de Estados Unidos. La búsqueda se hizo con las palabras “*renewable diesel*”, “*green diesel*” y “*hydrotreated vegetable oil*” (HVO). En Scopus se obtuvieron 1355 documentos desde 1989 hasta enero 02 de 2023, el 64,0% corresponde a artículos entre las áreas de Ingeniería Química y Energía, el 95% del total de publicaciones son de los últimos 15 años y el 54% de los últimos 6 años; 29 de los

⁴⁵ Durante los últimos 5 años, cada mes aparecen alrededor de 10 nuevos documentos.

registros son del país, resaltando que en los últimos 4 años el número se duplicó⁴⁶. Mientras que en WoS se reportaron 1176 documentos entre 2000 y enero 02 de 2023, el 68,8% son artículos en Ingeniería Química y Combustibles Energéticos, el 99% de las publicaciones corresponden a los últimos 15 años y 76% de los últimos 7 años; del país solo hay 25 registros, valor que prácticamente también se duplica en los últimos 4 años⁴⁷. En el caso de las patentes de los Estados Unidos⁴⁸, desde 1976 hasta septiembre 17 de 2022 se encontraron 698⁴⁹ registros distribuidos así: 412 por “*renewable diesel*”, 228 por “*green diesel*” y solamente 58 por “*hydrotreated vegetable oil*” (Departament of Commerce, 2016). A nivel mundial, se solicitan anualmente por lo menos 60 patentes relacionadas con biocombustibles a partir de hidrotratamiento (Castillo, 2015).

Una revisión de los documentos mencionados indica que el hidroprocesamiento para la obtención de biodiésel no éster ha sido estudiado con gran intensidad en la última década⁵⁰, usando una gran variedad de aceites vegetales, catalizadores, reactores y diferentes condiciones de proceso. El tema que más ha despertado interés es el de catalizadores, lo que ha permitido tener una completa clasificación de éstos de acuerdo con la velocidad de reacción y la selectividad.

Los retos a los que debe enfrentarse la investigación para que los procesos de hidrotratamiento de biomasa produzcan sosteniblemente biocombustibles de alta calidad son: flexibilidad en el alimento en cuanto a composición e impurezas, configuración del reactor que combine reacción y separación, mejoramiento de catalizadores para incrementar estabilidad y reducir presiones de operación, manejo de hidrógeno, eficiencia energética general relacionada con la integración de procesos (energética y de masa), manejo de residuos, escalamiento, etc. (Lodeng et al., 2013).

Sin embargo, llama la atención que las tecnologías actuales para la desoxigenación catalítica tanto de ácidos grasos y triglicéridos, que conducen a la obtención de

⁴⁶ De 12 documentos en 2018 a 25 en 2022.

⁴⁷ De 11 documentos en 2018 a 25 en 2022.

⁴⁸ <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-bool.html>

⁴⁹ En septiembre de 2016 eran 300 registros (179 RD, 110 GD y 11 HVO), es decir se presentaron en este periodo casi de 5 patentes por mes; en los dos últimos dos años y medio es de casi 7.

⁵⁰ Se han desarrollado alrededor del 90% de todas las publicaciones entre 2010 y 2022.

combustibles tipo diésel usados en el transporte, presentan aún sin resolver desafíos técnicos enfocados principalmente en dos frentes: por un lado, el catalizador, ya que su estabilidad se ve desfavorecida por su baja resistencia a la desactivación; y por el otro lado, los altos consumos de hidrógeno que se requieren en el proceso. En la primera cuestión, ya se tiene un buen número de investigaciones científicas que difunden avances significativos en el desarrollo de catalizadores monometálicos y bimetálicos que alcanzan un desempeño óptimo en la desoxigenación a la vez que una mayor estabilidad. Mientras que en la segunda cuestión, aún no se ha realizado lo suficiente para alcanzar un proceso de desoxigenación óptimo con una atmósfera ausente o disminuida en hidrógeno, ya que para restringir el uso completo de fuentes externas de este gas en las tecnologías de desoxigenación catalítica se debe innovar un proceso con generación in situ de H_2 a partir de donantes no sólo biobasados, sino también sostenibles (Wai et al., 2022).

Los dos desafíos mencionados anteriormente, convergen en la necesidad de centrar esfuerzos en investigaciones que conduzcan a la innovación en el diseño de catalizadores estables y rentables con doble función: gran actividad para generar hidrógeno y alto rendimiento en hidrotatamiento de triglicéridos, es decir más eficiente y selectivo. Sin embargo, aunque éstos sean los aspectos más críticos, es necesario revisar todos los aspectos del conjunto de la tecnología para la desoxigenación catalítica, que va desde la selección adecuada de materias primas, pasando por el desarrollo tanto de rutas como catalizadores compatibles, siguiendo por la optimización de las condiciones de reacción, y finalizando con nuevas fuentes de hidrógeno así como el efecto de solventes y aditivos; de hacerlo así, el hidroprocesamiento de material lipídico puede convertirse en una de las tecnologías prometedoras para la producción de combustibles corte diésel alternativos a nivel mundial.

A continuación, se esboza una descripción general del estado en cada uno de estos aspectos⁵¹ en los que se enmarcan las tendencias de investigación en cuanto al hidroprocesamiento de triglicéridos como opción promisoriosa para la obtención de hidrocarburos que sirvan como biocarburantes.

⁵¹ Para cada uno de los mismos, se presentan algunos estudios específicos en el Anexo B.

2.1.1 Materias Primas

En la búsqueda de tener una amplia variedad de materias primas, bastantes investigaciones para la obtención de biodiésel no éster han utilizado distintos sustratos, partiendo desde el más simple como un ácido graso (los más usados han sido el oleico y el esteárico) o mezclas de los mismos, pasando por los ésteres, triglicéridos, aceites vegetales, mezclas de aceites, aceite usado, FAME, grasa animal, bioaceites generados de procesos termoquímicos de conversión de biomasa, etc. hasta las más complejas como los materiales lignocelulósicos y la biomasa residual. De acuerdo con el tipo de biomasa empleada se tienen variaciones importantes en la complejidad del proceso, como el número de etapas y el catalizador empleado. Por sostenibilidad, la búsqueda es hacia la biomasa más simple, abundante y de menor costo, pero es difícil encontrar una que cumpla con las tres condiciones, las algas pueden llegar a ser en el futuro la materia prima más sostenible.

Los aceites vegetales y los ácidos grasos tal vez sean los recursos más adecuados para la producción de biodiésel no éster, por su origen renovable y abundancia, pero, en la práctica la idoneidad de dichas materias primas depende de varios factores, como la disponibilidad local, la extracción del aceite (costo y rendimiento), y, fundamentalmente del perfil lipídico porque determina las características del biocarburante. La selección de la materia prima es estos procesos es una etapa sensible y crítica, ya que el costo de ésta puede llegar a representar hasta el 75% del costo total de producción, sin mencionar que también afecta los costos de transporte (Wai et al., 2022).

La elección de la materia prima, tipo aceite, para desarrollar una investigación acerca de la producción de biocombustibles, se debe basar en la disponibilidad local de la misma y sus propiedades químicas tales como el grado de insaturaciones y el perfil de ácidos grasos, ya que el grado de insaturaciones juega un papel importante sobre el desarrollo de la ruta y la selectividad hacia el producto deseado. Es esencial realizar un estudio detallado de la ruta química para un compuesto modelo específico (patrón) tal como un ácido graso (oleico y/o palmítico) o un triacilglicérido (trioleína) antes de usar una materia real (Arun et al., 2015).

Se han efectuado diversos análisis comparativos entre los procesos para la obtención de hidrocarburos a partir del hidrotratamiento de diferentes oleaginosas como el girasol, colza, palma, soya, camelina, jatropha y palma; en éstos se evalúan los efectos provocados por los distintos factores que determinan las especificaciones del producto (Mohammad et al., 2013); incluso se han correlacionado propiedades funcionales respecto al perfil de ácidos grasos, en específico al número de insaturaciones que se puedan presentar (Jęczmionek & Porzycka-Semczuk, 2014). Además de los triglicéridos contenidos en los lípidos, se ha realizado estudios acerca de la desoxigenación de biocrudos obtenidos en procesos como la pirólisis y la licuefacción hidrotérmica, los cuales contienen una gran diversidad de compuestos oxigenados (Choudhary & Phillips, 2011).

2.1.2 Procesos y Rutas

Los procesos de desoxigenación presentados en el marco teórico como ruptura catalítica, pirólisis, hidroprocesamiento e hidroxialquilación, así como las rutas HDO, DCX y DCN en el hidrotratamiento, han incorporado modificaciones en la producción de biodiésel no éster para mejorar la selectividad y rendimiento favoreciendo una ruta sobre otra. La contribución de cada ruta HDO, DCX y DCN en el hidrotratamiento depende del catalizador y de las condiciones de proceso, principalmente la presión de hidrógeno.

En este aspecto, las investigaciones se han enfocado en su mayoría en diseñar sistemas catalíticos que favorezcan cada una de las rutas para la desoxigenación de ácidos grasos, así como también en indicar el mecanismo de reacción para el hidrotratamiento de triglicéridos. El hidroprocesamiento de material lipídico es una conversión bastante compleja, caracterizada por la participación de muchísimas especies en múltiples reacciones paralelas y en serie, por lo que establecer un mecanismo que describa la cinética a nivel molecular no es sencillo en ese sentido, una de las principales dificultades a la hora de estudiar las rutas sintéticas para la producción de *Green Diesel* es el análisis de los productos intermedios, que son importantes al momento de mejorar el rendimiento y la conversión para unas condiciones de reacción y un tipo dado de catalizador.

Por otro lado, para poder realizar el modelado y escalado de reactores industriales se requieren modelos cinéticos prácticos que partan de los aceites y grasas crudas, y no de compuestos modelo; para ello es necesario abordar el mecanismo desde un enfoque más

sofisticado y preciso, donde la cinética del hidrotratamiento pueda representarse de forma más razonable y simple., por lo que es una necesidad el planteamiento de modelos cinéticos realistas de lípidos reales, más que de moléculas modelo, para que sean útiles el diseño y escalamiento de reactores industriales de vanguardia (Wai et al., 2022).

También se han identificado ciertas condiciones en las que las etapas del proceso no se dan en el orden esperado, es decir, que en ciertas ocasiones ha ocurrido la hidrogenólisis del triglicérido antes de la saturación por hidrogenación del mismo, así como también puede suceder la descarboxilación antes de la hidrogenación de ácidos grasos insaturados.

Otro enfoque ha sido la búsqueda de la integración en una sola etapa de pasos posteriores a la generación de hidrocarburos, es decir que después de la desoxigenación, se pueda presentar la isomerización (para parafinas ramificadas), la ciclación (para bases nafténicas), aromatización y/o ruptura (para moléculas más pequeñas), con el objetivo de adecuar el producto a las propiedades funcionales deseadas para la inflamación, el flujo en frío, entre otras.

Además de considerar y evaluar otros procesos alternativos al hidrotratamiento, que también pueden generar hidrocarburos aunque desde sustratos más baratos y disponibles (de la biomasa residual), tal es el caso del *Alcohol to Jet*, la síntesis *Fischer Tropsch*, entre otras opciones, también dentro de las opciones de remoción de oxígeno con hidrógeno de la biomasa, se han estudiado otras opciones para evitar la alimentación de hidrógeno gaseoso, como la generación in situ del mismo por CTH y/o APR (S. He et al., 2023).

2.1.3 Catalizadores

Partiendo desde una perspectiva comercial e industrial, el catalizador adecuado para alcanzar procesos de desoxigenación más sostenibles debe caracterizarse por una excelente actividad en la obtención de hidrocarburos, una mayor estabilidad reflejada en resistencia a la desactivación y al envenenamiento (coque, agua y demás impurezas de las materias primas), una alta capacidad de regenerarse con facilidad, y un bajo costo de los componentes de la fase activa que además sean abundantes (Wai et al., 2022). El reto entonces consiste en mejorar las anteriores propiedades, además de la selectividad y sin

perder de vista la economía, para que el catalizador sólido sea resistente a la coquización, a la alta concentración de agua y al envenenamiento, que es lo deseado en HDO (Z. He & Wang, 2012). También se requiere una mayor investigación en la regeneración y reutilización de catalizadores para aumentar la vida útil de los mismos, principalmente cuando se usan materias primas lignocelulósicas (Patel & Kumar, 2016; Arun et al., 2015).

En términos generales, dependiendo del catalizador empleado, la desoxigenación puede ser selectiva o no selectiva. En la desoxigenación selectiva se genera *Green Diesel* como principal producto, para lo cual se emplean catalizadores soportados como metales nobles o sulfuros bimetálicos; los metales nobles se caracterizan por su alta selectividad y favorecen DCX/DCN, el hidrógeno sólo es necesario para saturar compuestos olefínicos y estabilizar el catalizador, siendo el Pd/C promisorio para aplicaciones industriales por su alta actividad y selectividad. Los catalizadores sulfurados bimetálicos han sido ampliamente usados en los procesos industriales de hidrotreatment, pero se han encontrado diferencias significativas entre ellos en cuanto a su selectividad, lo cual es de suma importancia para el consumo de hidrógeno. Por otro lado, la desoxigenación no selectiva usa catalizadores basados en zeolita y su rendimiento tiene un amplio espectro desde gases hasta productos similares al diésel. Los tamices moleculares microporosos y mesoporosos transforman triglicéridos en ausencia de hidrógeno para formar alquenos gaseosos y productos líquidos altamente aromáticos, su principal inconveniente es la desactivación durante la ruptura primaria (Kubičková & Kubička, 2010).

La generación de productos como agua y coque durante la HDO de biomasa lleva en muchos casos a la desactivación del catalizador, lo que requiere la búsqueda de catalizadores más estables. Debido a las severas condiciones a las que se lleva a cabo el proceso de HDO (350-450 °C y 5-15 MPa) y al alto costo de los metales nobles que se utilizan normalmente, resulta imperativo desarrollar nuevos catalizadores que mejoren la conversión y el rendimiento del sistema reactivo y disminuyan los requerimientos térmicos y de presión de hidrógeno en el proceso.

Se ha demostrado que los catalizadores que mejores resultados ofrecen para los procesos de desoxigenación son los metales nobles (Pd o Pt) soportados en carbón mesoporoso, sin embargo, además de ser costosos, estos catalizadores son poco atractivos para aplicaciones comerciales, así que para el futuro se esperan catalizadores más económicos

como por ejemplo usar Co, Ni, Cu, para poder así desarrollar plenamente catalizadores mesoporosos con alto contenido metálico en pequeñas partículas. Por otro lado, se requiere examinar el comportamiento del catalizador no solo a escala de laboratorio, sino también a escala de planta piloto, así como optimizar el método de regeneración del catalizador para poder así llevar la desoxigenación catalítica de ácidos grasos a un uso práctico (Hermida et al., 2015).

2.1.4 Optimización

Todas las actividades de proyectos I+D+i relacionadas con el hidroprocesamiento de biomasa lipídica deben estar, más que acompañadas, complementadas con estudios de optimización avanzada. Esto se da mediante el uso no sólo de sistemas computacionales robustos, sino con herramientas matemáticas y estadísticas como la simulación de probabilidad múltiple (método de Monte-Carlo), las redes neuronales artificiales (ANN de *Artificial Neural Networks*), las redes computacionales bayesianas, etc; estos métodos deben permitir no sólo determinar las condiciones óptimas del sistema reactivo, sino que también encontrar las relaciones de causalidad dilucidando el efecto de cada variable sobre los indicadores de comportamiento como la conversión, el rendimiento y fundamentalmente la selectividad hacia hidrocarburos en el corte diésel.

Evidenciar las interacciones entre los factores que determinan el desarrollo del proceso, permite no solamente la proyección de investigaciones con perfeccionamiento tecnológico, sino que el tener los parámetros de proceso optimizados, incluso permite identificar oportunidades de mejora en cuanto a la reducción de requerimientos energéticos y económicos, importantes para la evaluación del escalamiento sostenible del proceso (Wai et al., 2022). En esa medida se presenta un problema de optimización multiobjetivo, donde no solo se deben considerar aspectos técnicos y económicos, sino también ambientales y sociales.

Para maximizar tanto el rendimiento hacia la conversión a hidrocarburos como la selectividad hacia la HDO, es necesario construir la tecnología deseada para la desoxigenación de triglicéridos mediante hidroprocesamiento, lo que requiere la comprensión del papel de las condiciones de operación, como tipo y cantidad de

catalizador, tipo de materia prima y velocidad de alimentación, temperatura, atmósfera reactiva y uso de los solventes (Hermida et al., 2015). De esta manera, en muchas investigaciones se ha buscado mejorar el proceso de obtención de biodiésel no éster, por lo que se evalúa el efecto de variables como temperatura, presión, sistema catalítico (agente activo, promotor y soporte), tipo de reactor, tipo de operación, tiempo de residencia, velocidad o tiempo espacial, tipo de atmósfera, materia prima, solvente y relación de alimentación sobre la selectividad y conversión en la HDO. En términos generales se sabe que al reducir la temperatura y aumentar la presión se favorece la HDO sobre la DCX/DCN y otras reacciones secundarias.

2.1.5 Fuentes y Donantes de Hidrógeno

Aún cuando se han llevado a cabo un gran número de investigaciones para desarrollar el proceso de hidrot ratamiento, la gran mayoría se han enfocado en el efecto de nuevos catalizadores y parámetros sobre el proceso de desoxigenación (Santillan-jimenez & Crocker, 2012; No, 2014; Ki et al., 2014). Poca atención se ha puesto en el efecto de los aditivos y solventes sobre el hidrop rocesamiento de aceites vegetales, especialmente en la ruta de la HDO (Y. Yang et al., 2014).

La limitación en el alto consumo de hidrógeno durante el hidrop rocesamiento de lípidos en realidad ha sido mínimamente explorado en relación con las otras tendencias. Son pocos los investigadores que han abordado el tema de sustituir el hidrógeno molecular a alta presión con sustancias, que además de ser el medio disolvente de la masa reaccionante, son donantes que permiten una generación importante de hidrógeno in situ (Wai et al., 2022). Además de esta limitación, se tiene el inconveniente de la alta desactivación catalítica que se da durante la desoxigenación por la ruta de la DCX; estas dos limitaciones se pueden solucionar con el empleo de donantes (Oh et al., 2018)

Para hacer atractiva la sustitución de hidrógeno gaseoso, es necesario resolver dos desventajas asociadas al uso de donantes: para generar la cantidad suficiente de hidrógeno se requieren grandes cantidades de solvente, altas temperaturas y/o largos tiempos de reacción que atentan contra la rentabilidad y sostenibilidad de este tipo de hidrop rocesamiento; además los catalizadores comerciales quedan sometidos a desactivaciones severas por cuenta de los depósitos de coque. Para superar estos

inconvenientes, es necesario que la evaluación económica y ambiental, por no decir sostenible, de nuevas fuentes de hidrógeno, vaya de la mano con el desarrollo de catalizadores que no tengan como única función un alto rendimiento en la desoxigenación selectiva, sino que también sirvan para la generación de hidrógeno in situ favoreciendo la deshidrogenación del donante vía CTH junto con el APR y promoviendo la reacción de WGS (Wai et al., 2022).

Adicionalmente, como los ensayos hasta el momento no han superado el nivel de laboratorio, se debe afrontar, en un determinado plazo, el escalado del uso de donantes no solamente desde el punto de vista técnico, sino que debe acompañarse de análisis económico y ambiental, en el cual la simulación puede permitir realizar una comparación con el hidroprocesamiento convencional. Dichos resultados pueden aportar identificando oportunidades de mejora no solo tecnológica, sino también en la rentabilidad y sostenibilidad, antes de llevarlos a una escala piloto o incluso industrial.

Respecto al análisis del efecto de diferentes fuentes y donantes de hidrógeno, como solventes y aditivos, sobre la selectividad hacia hidrocarburos dentro del rango del diésel, en los últimos años, se han llevado a cabo algunas investigaciones para generar hidrógeno a partir de sustancias biobasadas, como el caso principalmente de monoalcoholes, polialcoholes y ácidos carboxílicos, en particular los solventes más estudiados han sido el agua (sub y supercrítica), metanol, limoneno, glicerol, hidróxido de sodio, ácido fórmico, entre otras.

2.2 Estado Actual del Tema de Investigación

Dentro de los temas de tendencia en cuanto a la producción e biodiésel no éster, tanto la sustitución parcial o total de hidrógeno por donantes, así como el análisis del efecto de tal reemplazo sobre el proceso y el producto, son las temáticas menos abordadas; sin embargo, en esta investigación son a las que se les presta atención ya que se consideran como un aporte importante para el impulso de las biorrefinerías. Así, en la Tabla 2-1 se hace una recopilación de todas las investigaciones revisadas hasta la fecha en lo referente a la desoxigenación de sustratos oleaginosos con generación de hidrógeno in situ.

Tabla 2-1. Casos de generación de hidrógeno in situ para la desoxigenación de ácidos grasos, ésteres grasos y triglicéridos.

Substrato (S)	Catalizador (C)	Donante (D)	Reactor	S/C [m/m]	D/S [m/m]	T [°C]	t [h]	X [%]	HC [%]	DNX [%]	Referencia
Ácido esteárico	5% Pd/C	n-C ₁₂ H ₂₆	Semibatch	4,5	19,1	300	6	100	99	98	(Snåre et al., 2006)
	5% Pt/C							86	98	95	
Ácido esteárico	CeO ₂ , Y ₂ O ₃ , ZrO ₂	Agua supercrítica	Micro Batch	1	3,33	400	3	68	-	-	(Watanabe et al., 2006)
Ácido palmítico	5% Pd/C	Agua supercrítica	Micro Batch	2,5	17,1	370	1	-	-	76	(Fu et al., 2010)
	5% Pt/C			3,3		330	3	92	-	70	
Aceite de Jatropha	5% Pt/HZSM-5	Agua	STR 6,5 MPa 85% N ₂	10	9	270	12	-	100	19,2	(Murata et al., 2010)
	5% Pt/USY							-	31,2	19,3	
Esteárico	5% Pt/C	Agua	Micro Batch	10,01	31,69	330	2,5	-	90	94	(Fu, Lu, et al., 2011)
Palmitico				9,03	35,16			-	89	92,5	
Láurico				7,05	45,00			-	88	91	
Oleico				9,94	31,91			83	11	15	
Linoleico				9,87	32,14			-	4	6	
Palmitico	Carbón Activado	Agua supercrítica	Micro Batch	3,33	10	370	3	33	19	58	(Fu, Shi, et al., 2011)
Oleico				3,67	9,08			80	6	7	
Microalga seca	5% Pd/C, 5% Pt/C, 5% Ru/C, 65% Ni/SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , 4,4% CoO, 11,9% Mo ₂ O ₃ , γ-Al ₂ O ₃ , Zeolita	Agua des-ionizada	Batch 30 ml	11,12	3,16	350	1	-	-	-	(Savage et al., 2011)
Metil palmitato	5% MoC/C	Hexano	STR	3	11,17	260	3	96	95	97	(Han et al., 2012)
Aceite de Jatropha	6,8% Pt/C	Agua	STR	1,5	41,67	350	1	100	47,7	40,8	(Idesh et al., 2013)
	10,9% Pd/C							100	7,3	6,2	
Ácido esteárico	5% Pt/MWCNTs	Agua	Micro Batch	5	Max. 30	330	1	52,4	75	97,0	(C. Yang et al., 2013)
	5% Pt/C							52,4		57,0	
	5% Ru/C							42,3		42,9	
Ácido Oleico	5% Pd/C	Glicerol	Batch 25 ml H ₂ O	3,84	1,15	250	20	86	36,4	36	(Hollak et al., 2014)
		Metanol		1,36	0,26			95	41,7	40	
Glicerol		4,25		1,04	100			33,7	33		
Metanol				0,08	100			60,2	59		
FAME de ricino	5% Pd/C	Hexano supercrítico	STR	10	20	340	6	83	57	96	(Meller et al., 2014)
		Hexano						22,5	61	39,6	
Ácido esteárico	5% Pt/C	Agua	STR	40	4	300	3	-	-	37	(Vardon et al., 2014)
	5% Pt-Re/C							-	-	80	
Ácido Oleico	5% Pt/C	Glicerol	STR 80 ml H ₂ O	0,25			9	100	32	24	
	5% Pt-Re/C							92	69,8	37	
C18:0+ C18:1+ C18:2/ Hexano	NiW/ SiO ₂ - Al ₂ O ₃ dopado con 5% zeolita NTY	Fenol	Lecho fijo 5 MPa H ₂	7,5 g cat.	0,05	300	4	-	58	24	(Y. Yang et al., 2014)
		Etanol						-	65,8	15	
		Isopropanol						-	64	17	
		n-butanol						-	53	13	
Ácido Oleico	10% NiWC/ Al-SBA-15	Glicerol	STR	4,4	1,0	400	4	98	-	5,2	(Al Alwan et al., 2015)
Agua		-						14,6	95	31,8	
Ácido Oleico	14,8% Pd/C	Mesitileno	STR 20 atm H ₂	9,4	15,3	330	9	100	91,5	70,5	(Dragu et al., 2015)
								30	53	7	
Chlorella	5% Pt/C	Agua	Micro Batch	6	80	370	2	-	42	-	(Fu et al., 2015)
Metil estearato		Agua						30	59,0	90,9	
		n-C ₁₂ H ₂₆						40	44,9	75,0	
		Metanol						38	12,0	17,0	
		C ₈ H ₇ N						30	11,3	23,1	
		C ₆ H ₁₂						39	18,2	84,0	
Ácido Oleico	10% Ni/ ZnO-Al ₂ O ₃	Decalina	STR 2 MPa H ₂	4	15	300	6	100	100	96,2	(G. Li et al., 2015)
Ácido Oleico	Carbón activado (CA)	1%(V) ácido fórmico	Lecho fijo	18,2 g CA	5,6	370	0,35	99,4	70	80,6	(Popov & Kumar, 2015)
Ácido esteárico	PdNi/HZSM-5	Limoneno	STR	5	42,05	280	2	100	99	84	(J. Zhang & Zhao, 2015)
Aceite de Girasol	2,5 %Pt-Ni/Al ₂ O ₃ + 2% Pd/C	Glicerol	STR	33	2	300	4	-	96	-	(Dominguez-Barroso et al., 2016)

Sustrato (S)	Catalizador (C)	Donante (D)	Reactor	S/C [m/m]	D/S [m/m]	T [°C]	t [h]	X [%]	HC [%]	DNX [%]	Referencia
Aceite crudo de Jatropha	5% Pd/C	30% soln. ácido fórmico	STR	10	1	340	4	100	88	-	(Hwang et al., 2016)
			Lecho fijo	5 g cat	1,5	360	0,24	100	99,5	97	
Aceite usado de soya	5%Pt-Re/C	Agua	STR 250 psi H ₂	10	4	300	6	19,2	100	94,7	(D. Kim et al., 2016)
Ácido oleico	Pt/C	Metanol-agua	Micro batch		0,1	330	1	100	72,2	-	(Wu et al., 2016)
Aceite de canola	11% CaO/ Al ₂ O ₃	Isopropanol	Lecho fluidizado	1,6 g	1,72	450	0,033	-	42	-	(Boffito et al., 2017)
Ácido oleico	5% Pt/C	Agua	Micro batch	5	0,086	350	2	-	-	70	(H. Chen et al., 2017)
Ácido oleico	Carbón activado	Agua	CSTR	5 g cat.	4	400	2	-	97	81	(Z. Hossain et al., 2017)
Trioleina	5% Pd/C	Decalina	STR 10 ml H ₂ O	4,25	18,97	250	12	100	82,01	70,27	(Mao et al., 2017)
		n-C ₁₂ H ₂₆			15,88			100	31,47	26,32	
		Tolueno			18,36			100	2,86	2,46	
Aceites de girasol	FeZSM-5	Agua	STR 75 ml	6	3	350	1	-	75	84,5	(Robin et al., 2017)
Aceite de palama	HZSM-5							-	-	92,3	
Aceite usado de soya	5% Pd/C	Agua	STR 15 ml H ₂ O destilada	6,67	0,67	300	3	-	60	-	(Choi et al., 2018)
	5% Pd/C (1 g) + 25% NiO/ γ -Al ₂ O ₃ (2 g)	Glicerol		3,33	0,25			-	35	-	
Ácido oleico	Carbón activado	Agua	CSTR	5 g cat.	4	400	2	-	91	89,3	(M. Z. Hossain, Chowdhury, et al., 2018)
Aceite de destilería 6.de maíz	Carbón Activado	Agua	STR	5 g Cat.	4,4	400	4	-	98,6	48,9	(M. Z. Hossain, Jhavar, et al., 2018)
Ácido oleico	30% Cu-Ni/ZrO ₂	Metanol	Micro Batch 0,5 ml H ₂ O	3,3	5	370	6	100	-	92,5	(Z. Zhang, Chen, et al., 2018)
Ácido oleico	CuNi ₂ Al	Metanol	Micro Batch 0,5 ml H ₂ O	3,3	5	330	1	100	92,7	92,7	(Z. Zhang, Yang, et al., 2018)
Ácido oleico	5% Pd/C	Tetralina	STR	20	1	330	3	92,4	-	67,4	(Cheah et al., 2019)
Ácido palmítico	5% Pt/C	Agua	Mini batch	5	150	290	1,5	79,1	55,3	55,3	(Edeh et al., 2019)
Ácido oleico							4	79,9	16,4	16,4	
Aceite de palma	2,5% Pt/C	Agua	STR	21,74	4	285	24	-	57	-	(M. Jin & Choi, 2019)
	2,5%Pt-1%Re/C							-	72	-	
Ácido esteárico	% Ru/C	Agua	STR	10	16	330	2,5	95,6	75	56	(J. Zhang et al., 2019)
Ácido oleico	5%Pd ₆₀ Cu ₄₀ /C	Tetralina	STR	17,91	1,08	330	3	100	-	77,4	(Cheah, Taylor, et al., 2020)
	5% Pd/C							97	68	58	
	5% Cu/C								25	22	
	5% Ni/C							80	30	20	
Ácido oleico	CuNi/CoO _x	Isopropanol	Micro batch	2,33	78,6	240	8	>99	91,3	81,3	(J. Wang et al., 2020)
TOFA	5% Pd/C	2,5%soln. Ácido fórmico	Mini batch	5,5	1,2	326	2	100	99,5	91	(Konwar et al., 2020)
Ácido palmítico	5% Pd/C	Agua	STR	5	150	290	1,5	66,3	-	35,4	(Edeh et al., 2021a)
Ácido oleico						330	3	88,1	-	16,6	
C16:1+ C18:0+ C18:1	5% Pd/C	Agua	STR	5	150	290	1	-	33	-	(Edeh et al., 2021b)
	5% Pt/C							-	38,4	-	
Tri-estearina	5% Pd/AC	Agua	Micro Batch	5,4 - 10,6	29,5	326	3	100	74,16	86,88	(Jyoti & Mikkola, 2022)
	5% Pt/AC								61	90,16	

En la mayoría de los casos reportados en la Tabla 2-1, se observa que para las investigaciones referidas a la implementación de la generación de hidrógeno in situ en el

hidroprocesamiento de triglicéridos, se desarrollan ensayos a nivel de laboratorio usando por lo general un reactor tanque agitado de manera discontinua que opera bajo las siguientes condiciones⁵²:

- Sustrato o materia prima: comúnmente se seleccionaron ácidos grasos como el oleico, palmítico, esteárico y en menor medida ácido linoleico y laúrico, además de trioleina, FAME y aceites vegetales (crudo o refinado, fresco o usado) como jatropa, soya, girasol, canola, maíz.
- Catalizador: Los más empleados fueron Pt/C y Pd/C, en menor medida algunos monometálicos de Ru, Ni, Cu, y bimetálicos (PdCu, PtRe, PdRe, PtNi, CuNi, etc.), óxidos metálicos (CaO, NiO, MoO), en algunos casos los catalizadores estaban solos o híbridos es decir mezclados; el soporte más empleado fue carbón mesoporoso, luego zeolitas y gamma alúmina, aunque se usaron en menor medida óxidos metálicos (ZnO, CoO, etc.).
- Donante, es frecuente el empleo de agua, glicerol, metanol, ácido fórmico, tetralina, decalina, etanol y en menor medida isopropanol, tolueno, hexano y dodecano, mesitileno, ciclohexano, entre otros, varios como correactantes o solventes, algunos en condiciones supercríticas; respecto al mecanismo de generación, la mayoría que emplean agua promueven la APR, más aún si es un alcohol o poliol en condición cercana al punto crítico, así como la CTH cuando el donante está por debajo del punto crítico sin presencia de agua, y varios casos un mecanismo conjunto CTH+APR.
- Temperatura (T): Entre 250 °C y 400 °C, con una media de 326,6 °C.
- Tiempo (t): Entre 15 min y 20 h, con una media de 5,1 h.

⁵² (Snåre et al., 2006), (Watanabe et al., 2006), (Fu et al., 2010), (Murata et al., 2010), (Fu, Lu, et al., 2011), (Fu, Shi, et al., 2011), (Han et al., 2012), (Idesh et al., 2013), (C. Yang et al., 2013), (Hollak et al., 2014), (Meller et al., 2014), (Vardon et al., 2014), (Al Alwan et al., 2015), (Dragu et al., 2015), (Fu et al., 2015), (G. Li et al., 2015), (Popov & Kumar, 2015), (J. Zhang & Zhao, 2015), (Domínguez-Barroso et al., 2016), (Hwang et al., 2016), (Kim et al., 2016), (Wu et al., 2016), (Boffito et al., 2017), (Z. Hossain et al., 2017), (Mao et al., 2017), (Choi et al., 2018), (M. Z. Hossain, Chowdhury, et al., 2018), (M. Z. Hossain, Jhawar, et al., 2018), (Z. Zhang, Chen, et al., 2018), (Z. Zhang, Yang, et al., 2018), (Cheah et al., 2019), (M. Jin & Choi, 2019), (Cheah et al., 2020), (J. Wang et al., 2020), (Edeh et al., 2021).

- Sustrato/Catalizador (S/C): Entre 1 y 40, con una media de 9 en masa.
- Donante/Sustrato (D/S): entre 0,08 y 150, con una media de 18,65 en masa.
- Agitación⁵³: Entre 150 y 1100 rpm, con una media de 550 rpm.
- Variables de respuesta: Generalmente se evalúan las conversiones, el rendimiento a hidrocarburos y la selectividad hacia la descarboxilación-descarbonilación⁵⁴. En contados estudios, además de la fase líquida se analiza en la fase gaseosa el contenido de gases permanentes: H₂, CO, CO₂, CH₄ y C₂H₆.

2.3 Preguntas de Investigación

Una vez expuesto el estado del arte del problema planteado, se enfatiza que de acuerdo con los lineamientos y directrices mundiales frente a la reducción de las emisiones de GEI y el Uso Racional y Eficiente de la Energía, los requisitos que debe tener un combustible sostenible son: ser renovable y tener excepcionales propiedades fisicoquímicas, similares o superiores a las del combustible convencional análogo, producirse mediante un proceso económicamente rentable (muchos de estos procesos actuales a escala industrial son subsidiados por los estados) a partir de una biomasa disponible y con propiedades físico-químicas y funcionales adecuadas. Como se puede apreciar en lo que se ha presentado, la mayoría de las investigaciones realizadas han estado enfocadas hacia el mejoramiento y desarrollo de sistemas catalíticos. Por otra parte, el número de trabajos realizados usando aceite de palma es pequeño comparado con el de otras materias primas como ácidos grasos, algunos triglicéridos, bioaceites e incluso aceites como soya o jatropha. De hecho, no existe hasta el momento un estudio sobre el efecto de donadores de hidrógeno sobre el hidroprocesamiento del aceite de palma.

La investigación que se está planteando en este trabajo va encaminada hacia el estudio de la producción de un combustible alternativo, biodiésel no éster, renovable y lo más sostenible posible, como una alternativa para la diversificación de la canasta energética

⁵³ Aunque en algunos trabajos se hicieron ensayos sin agitación.

⁵⁴ En varias ocasiones asumen estas últimas como la composición en masa.

nacional, especialmente en el sector transporte. Como se ha comentado anteriormente, el biodiésel no éster tiene las mismas propiedades que el diésel fósil, pero con la diferencia de que reduce las emisiones de dióxido de carbono y de hidrocarburos totales, debido a la reducción significativa de compuestos aromáticos y material particulado. De acuerdo con la RFS2, este biocombustible no puede procesarse simultáneamente en equipos que hayan procesado petróleo, y, además, debe ser lo más sostenible posible. Así, el hidrógeno usado debe ser de origen renovable y debido a los obstáculos que se pueden presentar en su disponibilidad, se pretende ensayar el uso de donadores de hidrógeno, principalmente compuestos oxigenados como alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, los cuales pueden ser producidos en biorrefinería, presentando la ventaja adicional de reducir el nivel de descarboxilación durante el proceso de hidrodeshidrogenación y reduciendo, además, la presión requerida del sistema favoreciendo la conversión, el rendimiento y la selectividad. Vislumbrar a mediano plazo la posible implementación industrial de un proceso para la obtención de biodiésel no éster mediante hidrotreamiento de aceite de palma, implica que se requieren mayores esfuerzos técnicos y económicos en realizar estudios enfocados a *la investigación de catalizadores mejorados, la exploración de fuentes de hidrógeno alternativas que estén disponibles y sean rentables, la determinación detallada de la cinética y la optimización de las condiciones de reacción* (Bu et al., 2012).

De acuerdo con todo lo anterior, se plantean las siguientes preguntas de investigación:

- *¿Cuál sería el catalizador más apropiado para el hidrotreamiento de aceite de palma con generación de hidrógeno in situ, teniendo en cuenta que éste debe promover la generación de hidrógeno por TCH con APR a partir del donante y al mismo tiempo debe favorecer la desoxigenación completa de los ácidos grasos?*
- *¿Qué efectos tiene sobre la selectividad y el rendimiento del proceso al emplear un biodonante de hidrógeno en vez de alimentarlo directamente? ¿Qué biodonante de hidrógeno será el más adecuado? ¿Qué cantidad de biodonante se debe emplear?*
- *¿Cuáles son las mejores condiciones de operación para producir biodiésel no éster mediante desoxigenación de aceite de palma con generación de hidrógeno in situ?*

De lograr los resultados esperados, el proyecto tendrá dos impactos importantes. En primer lugar, se tendrá una alternativa para la producción de un biocombustible con propiedades

superiores al biodiésel éster, adicionalmente, se tendrá una base para el estudio de la producción de biocombustibles avanzados a partir de otro tipo de biomásas; en ambos casos, los beneficios serán no sólo ambientales y sociales sino también económicos, pues se está hablando de productos sostenibles. De esta manera se propone como proyecto de tesis doctoral el desarrollo de *la producción de biodiésel no éster mediante desoxigenación catalítica de aceite de palma con generación de hidrógeno in situ*.

2.4 Hipótesis

Los biocarburantes avanzados como el biodiésel no éster, son un referente para el mejoramiento a mediano y largo plazo de la sostenibilidad de los biocombustibles para el sector transporte, sin embargo, se encuentran aún en fase de investigación y en proceso de escalamiento, ya que se están resolviendo varias dificultades centradas en el mejoramiento de la selectividad, conversión y rendimiento hacia un producto con las características y propiedades deseadas; también con la selección y uso de materias primas más pertinentes y adecuadas para lograr procesos controlables y sostenibles, así como la búsqueda de las mejores condiciones para los mismos.

En particular, la producción de biodiésel no éster por hidrotratamiento, requiere la presencia de hidrógeno, gas que a nivel comercial tiene inconvenientes relacionados con su disponibilidad y origen petroquímico (Gandarias et al., 2013). La baja solubilidad del hidrógeno molecular en la mayoría de los sistemas reactivos donde se requiere hace necesario el uso de altas presiones para lograr las conversiones y los rendimientos deseados. Finalmente, la difícil manipulación del hidrógeno gaseoso y las grandes cantidades requeridas en la hidrodeseoxigenación van en contra de la sostenibilidad del proceso, ya que el gas hidrógeno a alta presión presenta un riesgo de seguridad considerable y supone un costo elevado de infraestructura a escala industrial, lo que genera una barrera económica para el desarrollo de una industria sostenible como la de biorrefinerías, especialmente en las etapas iniciales (Gilkey & Xu, 2016).

Como una alternativa para superar estas limitaciones, sería deseable utilizar hidrógeno generado a partir de biomasa, es decir biohidrógeno, que no se encuentre en fase gaseosa, sino que sea llevado hasta el catalizador por un donante, capaz de generarlo en la

superficie del catalizador, facilitando así su manipulación y potenciando su efecto. Se propone así, estudiar el uso de biodonantes capaces de generar hidrógeno in situ mediante la hidrogenación por transferencia catalítica (CTH), como etanol y ácido fórmico, además de reformado en fase acuosa (APR), cuyo almacenamiento y transporte es mucho más económico que el del hidrógeno molecular (X. Jin, 2014). De esta manera, los problemas relacionados con la baja solubilidad del hidrógeno gaseoso, como es el uso de altas presiones con los problemas de seguridad asociados a ello, podrían evitarse si éste se genera directamente sobre los sitios activos del catalizador, permitiendo un proceso con una presión de trabajo más baja.

Entonces, el catalizador que se vaya a emplear debe ser el más adecuado, de tal manera que permita la deshidrogenación por CTH del donante, también con la generación de hidrógeno por APR y luego la hidrogenación del sustrato, ácidos grasos, para su desoxigenación mediante las diferentes rutas como HDO, DCX y DCN. Adicional a la deshidrogenación por CTH del donante de hidrógeno, algunos autores como Yang (Y. Yang et al., 2014), reportan que el hidrógeno del grupo hidroxilo del donante que interactúa con sitios activos del catalizador, puede quedar adsorbido con mayor facilidad que el hidrógeno molecular, el cual se adsorbe de forma disociada; de esta forma, la superficie del catalizador queda con una alta concentración de hidrógeno adsorbido, que en una interacción secundaria contribuye a la ruptura del enlace C-O de los ácidos grasos, generando un aldehído graso, que posteriormente se reduce a un alcohol graso y finalmente se da la ruptura del enlace C-O por interacción con hidrógeno para la formación del n-alcano, favoreciendo así la reacción de hidrodeshidrogenación. Finalmente, de acuerdo con Hwang (Hwang et al., 2016), el efecto de solvatación del donante hace que el catalizador mantenga su actividad y selectividad por un mayor periodo de tiempo. Sin embargo, es necesario tener en cuenta la cantidad de donante, ya que un exceso del mismo podría interactuar directamente con la superficie para deshidrogenar ocupando todos los sitios activos dando como resultado la disminución del mejoramiento de la hidroconversión selectiva de los ácidos grasos (Y. Yang et al., 2014).

A manera de conclusión, se espera que el uso de donantes de hidrógeno en el hidrotratamiento de aceite de palma, presente los siguientes beneficios con respecto a los procesos anteriores: facilitará el empleo seguro del hidrógeno al generarlo in situ, ya que

el origen, la disponibilidad y manejo de dicho gas es un aspecto crítico para la sostenibilidad del hidroprocesamiento; mejorará la selectividad hacia la desoxigenación completa; moderará las condiciones de operación (principalmente presión) y aumentará la estabilidad del catalizador utilizado.

De esta manera, la hipótesis de trabajo en esta tesis doctoral es: *“Es factible producir biodiésel no éster a partir de aceite de palma utilizando un catalizador adecuado que sea efectivo tanto para la generación de hidrógeno in situ vía CTH con APR, como para promover la desoxigenación completa de los ácidos grasos. La selección apropiada del tipo y cantidad de biodonante permitirá la desoxigenación catalítica del aceite de palma; además, la generación de hidrógeno in situ, permitirá reducir la presión de operación del sistema. Todo lo anterior favorecerá la sostenibilidad del biodiésel no éster con respecto a los carburantes convencionales como el diésel fósil y el biodiésel éster”.*

2.5 Objetivos

2.5.1 General

Estudiar un proceso para la producción a escala de laboratorio de biodiésel no éster por medio de la desoxigenación catalítica de aceite de palma empleando un biodonante para la generación de hidrógeno in situ.

2.5.2 Específicos

- Seleccionar el catalizador para la desoxigenación de aceite de palma con generación de hidrógeno in situ. Lo anterior implica la definición, obtención y evaluación de dos sistemas catalíticos capaces de realizar tanto la generación de hidrógeno in situ por CTH con APR, así como la desoxigenación del aceite de palma.
- Evaluar el efecto de la cantidad de etanol y ácido fórmico como biodonantes de hidrógeno sobre el rendimiento y selectividad en la desoxigenación.

2.6 Estrategia

El aporte de nuevo conocimiento de esta investigación doctoral se enmarca en el estudio del efecto de donantes de hidrógeno, como etanol y ácido fórmico, sobre la sustitución parcial o completa de hidrógeno gaseoso en el hidrotreatmento de aceite de palma para la obtención de biodiésel no éster. Al final, lo que se busca es un proceso más sostenible que permita incrementar la selectividad y el rendimiento hacia la hidrogenación, así como operar bajo condiciones más seguras, con presiones menos elevadas y, en principio, con una menor pérdida de actividad del catalizador. Para lograr lo anterior, es clave que en el aspecto metodológico se identifiquen claramente los sistemas catalíticos que efectivamente permitan realizar tanto la CTH con APR del biodonante como la desoxigenación de los ácidos grasos a partir del hidrógeno generado in situ.

Durante todo el proyecto se actualizará la revisión bibliográfica con la que se cuenta, usando por practicidad el gestor bibliográfico *Mendeley* lo que permitirá conocer acerca de tendencias en investigación en lo relacionado con los diferentes tópicos del proyecto, especialmente producción de biodiésel no éster, datos de propiedades físicas, químicas y de transporte de los compuestos involucrados, mecanismos de reacción y cinéticas propuestas para este proceso o similares, sistemas de control para el medio reaccionante, métodos de análisis y caracterización de catalizadores, materias primas y productos. La anterior información retroalimentará el desarrollo de cada una de las siguientes etapas propuestas, direccionándolas permanentemente hacia el cumplimiento de los objetivos. Se pondrán alertas en las bases de datos bibliográficas de *Scopus* y *WoS*, así como una revisión mensual a la base de patentes de Estados Unidos. También se asistirá a eventos de difusión y divulgación como talleres, seminarios, coloquios y congresos relacionados con este tema a nivel local y ocasionalmente en el exterior.

Con base en los resultados de la revisión del estado del arte se definieron necesidades de medición de propiedades físicas, químicas y de transporte, metodologías y técnicas de medición de dichas propiedades, métodos para el seguimiento de la reacción, modelos matemáticos aplicables al sistema de reacción, variables e intervalos de las variables de proceso, condiciones y aspectos de diseño, etc. Algunas de las propiedades que se pueden requerir ya fueron publicadas por el grupo de investigación Procesos Químicos y

Bioquímicos en el desarrollo de otros proyectos relacionados con oleoquímica, principalmente en lo referido a la caracterización del aceite de palma (Narváez et al., 2008).

Grosso modo, la metodología para el cumplimiento de los objetivos se resume así: en primera instancia, desde un punto de vista teórico y con la revisión bibliográfica realizada se definió un conjunto de sistemas catalíticos que serán obtenidos y evaluados tanto para la reacción de generación de hidrógeno (CHT con APR) como para la desoxigenación de aceite de palma, en el reactor disponible en el Laboratorio de Ingeniería Química, LIQ, de la Universidad Nacional. Seleccionando dos de los catalizadores que presentaron mejor comportamiento se evaluó el efecto del tipo y cantidad de biodonante de hidrógeno. Finalmente, se estudiaron las condiciones de proceso en la búsqueda de optimizar la conversión, el rendimiento y la selectividad en la etapa de reacción. En varias etapas de la metodología se requirió realizar diseños de experimentos. De forma más detallada, en el Capítulo 3, se presentará la metodología para el cumplimiento de cada uno de los objetivos específicos planteados anteriormente.

3. Metodología

Es este capítulo se presenta la metodología que permitió el desarrollo experimental, se identifican cuatro etapas: la toma de decisiones, la descripción de los requerimientos, los ensayos preliminares y el diseño de experimentos. En primera instancia se abordan los mecanismos empleados para las definiciones generales respecto a la selección de los sistemas catalíticos y los donantes de hidrógeno, así como la delimitación de las condiciones de operación más favorables en la generación de hidrógeno y en el hidroprocesamiento de triglicéridos.

A continuación, se describen los requerimientos necesarios para realizar la etapa experimental: materiales, sistema de reacción, protocolo de operación, métodos de caracterización de catalizadores y técnicas de análisis químico. Posteriormente, se presentan las pruebas catalíticas preliminares realizadas durante los ensayos de exploración para la desoxigenación del aceite de palma con hidrógeno generado in situ. Por último, con base en los resultados de la fase exploratoria, se plantea el diseño de experimentos tanto para evaluar los sistemas catalíticos como para estudiar el efecto de los donantes empleados durante el hidroprocesamiento del aceite de palma con generación in situ.

3.1 Definiciones Generales

En esta sección se exponen las consideraciones y decisiones que orientaron el desarrollo experimental, tal como la selección de los sistemas catalíticos, de los donantes de hidrógeno y de las condiciones de reacción. Para las dos primeras se usó la metodología *Measuring Attractiveness by a categorical Based Evaluation Technique*, MACBETH, de análisis de decisión multicriterio. Para la definición de las condiciones de operación, se realiza un análisis termodinámico tanto para las reacciones de generación de hidrógeno, como para las de hidroprocesamiento del aceite de palma.

3.1.1 Decisión Multicriterio – Método MACBETH

Los métodos de decisión multicriterio (Multi-Criteria Decision Analysis -MCDA), son herramientas que se presentan como algoritmos formales, que al tener en consideración múltiples criterios, presentan una gran ayuda en la toma de decisiones respecto a la elección de la alternativa más adecuada entre varias opciones. A nivel de ingeniería, más claramente en el área de optimización, recientemente ha sido creciente el uso de estos métodos ya que son útiles en casi cualquier tipo de problema que involucre una decisión (Jr et al., 2009).

Los MCDA más conocidos son los de tipo compensativo⁵⁵ de agregación total como el MAUT (Multi-Attribute Utility Theory), AHP (Analytic Hierarchy Process), TOPSIS (Technique of Order Preference by Similarity to Ideal Solution) y el MACBETH; y los de tipo no compensativo de agregación total como OWA o Choquet Integral y los de agregación parcial⁵⁶ como PROMETHEE, ELECTRE (ELimination Et Choix Traduisant la REalité), RSM (Rough Sets Method).

Básicamente, el enfoque en estos métodos es el de generar una puntuación ponderada mediante los siguientes pasos: i) determinar los criterios del problema; ii) determinar el peso para cada criterio (por encuesta u otro método); iii) obtener la puntuación de una opción usando cada criterio; iv) calcular la suma del puntaje ponderado para cada opción (I. B. Huang et al., 2011).

En este trabajo se utilizó el Método MACBETH, que propone una escala numérica, basada en juicios semánticos sobre la diferencia de “atractivo” percibida entre pares de elementos de un conjunto, permite de esta forma medir o graduar la “atractividad” por medio de una medida cardinal (Suarez Palacios, 2011).

Según la teoría de la utilidad mutivariada, cada criterio aporta una descripción parcial de la utilidad global de cada una de las alternativas, así que la utilidad global puede calcularse

⁵⁵ Para cada alternativa el valor de un mal criterio puede compensarse con el valor de un buen criterio ($2 \neq$ criterios).

⁵⁶ La valoración de una alternativa depende también de las otras.

a partir de las utilidades parciales, usando una combinación lineal de pesos y funciones obtenidas de valoraciones de expertos, de acuerdo con la Ecuación (3.1):

$$U_i = \sum_{j=1}^n [w_j f_j(C_j)] \tag{3.1}$$

donde U_i es la utilidad de la alternativa i , w_j es el peso del criterio j (de n criterios) y $f_j(C_j)$ es una función de preferencia para cada criterio j . El peso de cada criterio se calcula con las diferencias a_{jk} entre los criterios j y k según lo presenta la Ecuación (3.2):

$$w_j = \frac{\frac{\sum_{j=1}^n a_{jk} - \sum_{j=0}^{k-1} a_{jk}}{\sum_{j=1}^n a_{jk}}}{\sum_{j=1}^n \frac{\sum_{j=1}^n a_{jk} - \sum_{j=0}^{k-1} a_{jk}}{\sum_{j=1}^n a_{jk}}} \tag{3.2}$$

Las diferencias entre criterios se califican de acuerdo a la Tabla 3-1, como se muestra a continuación (Suárez Palacios, 2011):

Tabla 3-1. Calificación de diferencias entre criterios.

Diferencia	Extrema	Muy grande	Grande	Media	Pequeña	Muy pequeña	Insignificante
Calificación	20	17	14	11	8	5	2

Obtenidos los pesos y la función para cada criterio, con la Ecuación (3.1) se determina la utilidad, U_i , de cada alternativa i y se clasifica de mayor a menor el conjunto de alternativas. Es esta clasificación final la que se utiliza para la toma de decisiones (Suárez Palacios, 2011).

3.1.1.1 Pre-selección de Catalizadores

Los principales desafíos en el diseño de catalizadores son los relacionados con su estabilidad, selectividad y actividad, también son importantes la disponibilidad y el costo. Por lo tanto, estos aspectos hacen parte de los criterios establecidos para la selección, de acuerdo con lo presentado en Tabla 1-8 de la Sección 1.3.3 “Hidroprocesamiento con Generación In situ”. Para dar una calificación a cada criterio, se cuenta con la siguiente información: costo, preparación, bifuncionalidad, energía de activación para la disociación

y rutas de desactivación. Las rutas de desactivación, relacionadas con los criterios de estabilidad-vida útil, se pueden ver en la Tabla 1-8.

Para realizar la preselección del catalizador, se consideran 5 familias de fases activas para el sistema catalítico: i) metales nobles reducidos, ii) metales de transición reducidos, iii) sulfuros mono y bimetalicos, iv) carburos, fosfuros y nitruros metálicos, y v) poliácidos, óxidos, sales y arcillas pilareadas (PILC). Con el algoritmo de decisión multicriterio MACBETH, se selecciona la familia de catalizadores utilizando los siguientes criterios: i) preparación-adquisición, ii) bifuncionalidad-Selectividad, iii) costo-disponibilidad, iv) disociación de hidrógeno y v) estabilidad-vida útil. Finalmente, según la familia seleccionada, se procederá a revisar cuáles son los catalizadores característicos de esta familia, y considerando aspectos fisicoquímicos como la interacción molécula-superficie, se elegirán los catalizadores más adecuados para el proceso.

La implementación de la metodología MACBETH para este caso, se encuentra disponible en *“Definition of the Catalyst Family for the Production of Green Diesel by Hydrotreatment In Situ of Triglycerides”* (Mayorga et al., 2020), el cual se encuentra disponible en el Anexo C; los resultados de mayor a menor preferencia de las familias de fases activas del catalizador fueron: metales nobles reducidos; metales de transición reducidos; poliácidos, óxidos, sales, PILC; sulfuros mono y bimetalicos; y carburos, fosfuros y nitruros metálicos. Como casos específicos de catalizadores de las dos familias mejor valoradas, utilizados en investigaciones similares, se tiene:

- Metales nobles reducidos: Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os
- Metales de transición reducidos: Ni, Mo, W, Co, Fe, Cu

Otro aspecto importante fue la selección del soporte, para esto se hicieron varias consideraciones. En primer lugar, lo relacionado con la ruptura (cracking) que aumenta con la acidez de los catalizadores. En las Figuras 1-8 y 1-10 que presentan la diversidad de soportes para desoxigenación y generación de hidrógeno, respectivamente (ver Secciones 1.3.1 “Desoxigenación” y 1.3.2 “Generación de Hidrógeno”), se puede observar que en el caso de fases activas de tipo metálico, existe una preferencia por los soportes de carácter ácido, por lo que las zeolitas y la alúmina son los soportes más utilizados en comparación

con los de naturaleza básica o neutra, debido a que se favorecen los mecanismos involucrados en el proceso.

Con respecto a la estabilidad, también es crítico considerar la resistencia del soporte a la acidez de los reactivos, por ejemplo, con el ácido fórmico como donante no es recomendable emplear soportes que se puedan ver afectados con pH inferiores a 3,0, ya que sus estructuras pueden verse deterioradas como el caso de las zeolitas y la alúmina. Por esta razón, se recomienda trabajar con soportes carbonáceos, que además de su resistencia, brindan una gran área superficial y mesoporosidad, razón por la que son empleados en los procesos catalíticos de generación de hidrógeno e hidrotratamiento de aceites y grasas.

De acuerdo con lo anterior, se preseleccionaron catalizadores de Pd, Pt, Rh, y Ru, e inicialmente los siguientes soportes: carbón activado, γ -alúmina y zeolitas. Algunos de los catalizadores fueron adquiridos y otros preparados.

3.1.1.2 Selección de Donantes

La selección de un buen donante se debe considerar la presencia de enlaces móviles carbono-hidrógeno, y su fácil deshidrogenación bajo condiciones moderadas de presión y temperatura con los catalizadores disponibles, el donante también deberá tener alta capacidad de solvatación, propiedades físico-químicas adecuadas para el proceso (densidad, viscosidad, polaridad, presión de vapor) y altos rendimientos de licuefacción; también es deseable que se mantenga en fase líquida a las condiciones de operación (equilibrio líquido-vapor favorable) y que posea un apropiado ciclo catalítico. Adicionalmente, en este trabajo, se consideró que el donante de hidrógeno debería ser de origen renovable, producido en biorrefinería, tener bajo costo y alta disponibilidad.

Así, se tienen como primeros candidatos solventes orgánicos práticos con algo de polaridad, que generalmente corresponden a las funciones químicas oxigenadas como

alcoholes, polioles, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, sin perder de vista otras opciones como los aromáticos policíclicos (aromáticos condensados), aminas y alcanos⁵⁷.

Se propusieron inicialmente ocho alternativas: alcoholes, polioles, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, aromáticos policíclicos, aminas y alcanos, y se establecieron 5 criterios: disponibilidad, costo, origen renovable, productos de descomposición y toxicidad. Por medio del método MACBETH, considerando los criterios definidos anteriormente para organizar en orden de prioridad las 8 alternativas de familias de donantes, se llegó a que las tres mayores utilidades las tenían en orden descendente las siguientes funciones químicas: alcoholes, polioles y ácidos carboxílicos, con valores muy por encima del resto, como se presenta en “*Selection of Hydrogen Donors for the Production of Renewable Diesel by In Situ Catalytic Deoxygenation of Palm Oil*” (Mayorga et al., 2020b), el cual también se encuentra disponible en el Anexo C. A continuación, para las familias seleccionadas, se presentan algunas opciones de posibles donantes específicos considerados inicialmente:

- Alcoholes: Etanol, metanol, isobutanol, isopropanol (los alcoholes terciarios y secundarios liberan H₂ más fácilmente).
- Polioles: Glicerina, etilenglicol, propilenglicol.
- Ácidos Carboxílicos: Ácido fórmico, ácido acético.

En el caso de los alcoholes, se eligió el etanol ya que se genera por el proceso de fermentación de azúcares, proceso ya conocido y estandarizado, usado principalmente en la industria de bebidas, lo que es una ventaja competitiva en cuanto a la disponibilidad comparando con los otros alcoholes. Respecto a los polioles, aunque la glicerina se obtiene en buenas cantidades como subproducto en la industria de los jabones y del biodiésel éster, se descartó porque su deshidrogenación se realiza por reformado en fase acuosa, lo que requiere agua a mayores condiciones de temperatura y presión, restándole sostenibilidad al proceso; además, como se presentó en la Sección 1.4 “Mecanismo”, durante el proceso de descomposición por hidrólisis de triglicéridos se genera glicerina.

⁵⁷ Aunque los alcanos sean apolares, presentan enlaces C-H móviles que pueden facilitar la generación de hidrógeno.

Con respecto a los ácidos carboxílicos se tiene que el ácido fórmico en su descomposición a hidrógeno se descarboxila, generando hidrógeno y dióxido de carbono, mientras que los ácidos de más carbonos generan hidrocarburos, principalmente alquenos.

Teniendo en cuenta lo anterior, la fase experimental se ejecutó empleando ácido fórmico y etanol como donantes en solución acuosa para que la generación de hidrógeno se desarrolle por la ruta CTH+APR. El ácido fórmico es uno de los mayores subproductos de los procesos de biorrefinería, además de sus propiedades únicas como densidad energética favorable y biodegradabilidad, es un reactivo económicamente atractivo y seguro para el almacenamiento de energía y la síntesis química; de hecho, actualmente, en muchas transformaciones catalíticas verdes, el ácido fórmico de origen biotecnológico es un reactivo eficiente y versátil (X. Liu et al., 2015). El ácido fórmico puede obtenerse en biorrefinería de muchas formas, no sólo por el tratamiento de la lignina o por gas de síntesis, otra opción es por ejemplo la conversión hidrotérmica de carbohidratos a temperaturas moderadas (F. Jin et al., 2008). Entre tanto, el etanol, el solvente líquido más importante después del agua, es uno de los productos de biorrefinería de mayor relevancia a nivel mundial, generado principalmente por fermentación de la biomasa en forma de azúcares y almidones, tecnología muy conocida y optimizada que genera importantes volúmenes de este alcohol usado primordialmente en bebidas alcohólicas, solventes, aditivos y últimamente como carburante y sustituto parcial de la gasolina.

3.1.2 Análisis Termodinámico

Para encontrar la ventana experimental de las condiciones a las que será sometido el sistema aceite de palma-catalizador-donante se realizó un análisis termodinámico, considerando la variación de la energía libre de Gibbs tanto para la generación de hidrógeno, como para el hidropocesamiento de aceite de palma.

Para cada reacción se calcula la constante de equilibrio, K , entre 20 °C y 800 K, a partir de la Ecuación (3.3)⁵⁸.

⁵⁸ La cual es válida si no hay cambios de fase durante la reacción.

$$K = \exp \left[\frac{\Delta H_0^o}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) - \frac{\Delta G_0^o}{RT_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta c_p^o}{R} \frac{dT}{T} - \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta c_p^o}{R} dT \right] \quad (3.3)$$

Donde las propiedades estándar de reacción como la energía libre de Gibbs, ΔG_0^o , y la entalpía o calor de reacción, ΔH_0^o , se encuentran a la temperatura de referencia, T_0 . R es la constante universal de los gases y Δc_p^o es la diferencia entre los calores específicos de los productos y los reactivos de la reacción multiplicados por sus respectivos coeficientes estequiométricos. De otro lado, la energía libre de Gibbs (estándar) de la reacción, ΔG^o a la temperatura T se relaciona con la constante de equilibrio, K , por medio de la Ecuación (3.4):

$$\ln K = - \frac{\Delta G^o}{RT} \quad (3.4)$$

La reacción es factible termodinámicamente cuando $\Delta G^o < 0$, es decir, el cambio en la energía libre de Gibbs es menor que cero, lo que implica que $K > 1$; entre más alto sea este valor la reacción será más favorable. Si $\Delta G^o = 0$, entonces la reacción está en equilibrio, es decir $K = 1$, mientras que la reacción química no es espontánea si $\Delta G^o > 0$, o sea $0 < K < 1$. Posteriormente se realizará la gráfica de $\ln(K)$ Vs. $1/T$ para observar este comportamiento tanto para el conjunto de reacciones de desoxigenación del ácido esteárico como para las reacciones de descomposición de los biodonantes elegidos.

3.1.2.1 Generación de Hidrógeno

La factibilidad termodinámica de las reacciones de descomposición para cada uno de los dos donantes se analizó en el intervalo 300 a 800 K como se aprecia en la Figura 3-1. Estas reacciones se habían presentado en la Tabla 1-7 (Ver Sección 1.2.2 “Donantes de Hidrógeno”).

En el caso del ácido fórmico se puede observar que tanto la deshidrogenación (DCX) como la deshidratación (DCN) son factibles, con la diferencia de que la primera siendo exotérmica se desfavorece con el aumento de la temperatura, aun así, la reacción deseada

para la producción de hidrógeno siempre es más favorable que la segunda que es endotérmica.

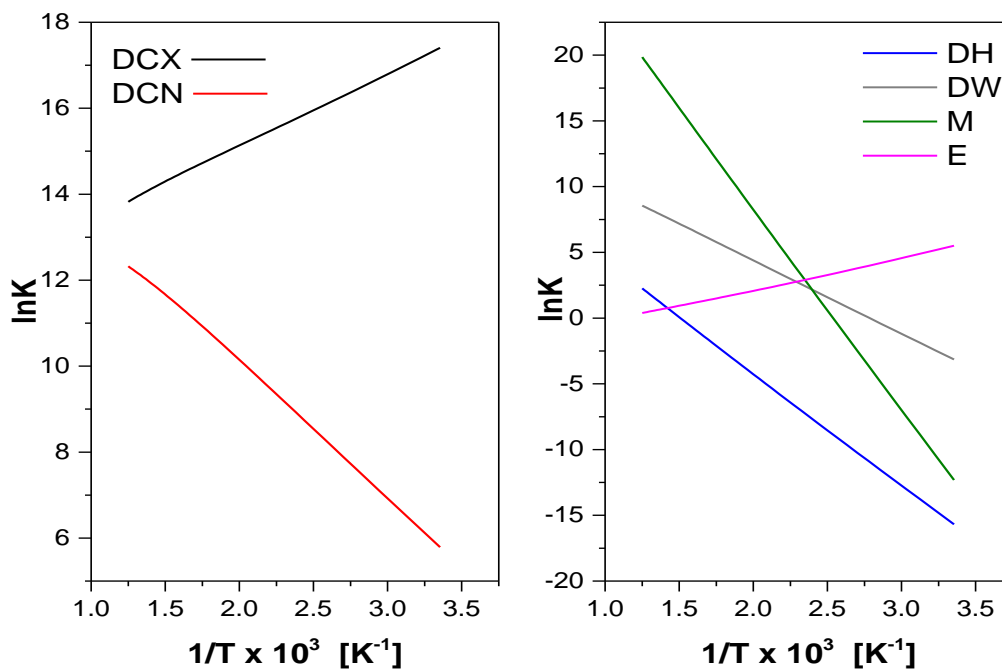


Figura 3-1. Perfil térmico de la constante de equilibrio en las reacciones de descomposición para ácido fórmico (izq.) y etanol (der.).

Para el etanol se visualiza que la única reacción exotérmica es la eterificación, la cual es factible en todo el intervalo, mientras que la metanación, siendo la reacción requerida para la generación de hidrógeno, se hace factible después de los 120 °C aproximadamente, prevaleciendo sobre las otras tres reacciones de descomposición, la deshidrogenación se favorece después de 100 °C, pero en competencia con la deshidratación, a la que sólo supera después de 330 °C.

En conclusión, el análisis termodinámico indica que la donación de hidrógeno es factible por la descarboxilación del ácido fórmico, y para el etanol, por encima de 400 K, a través de la metanación. Se debe recordar en todo caso que, desde el punto de vista termodinámico, siempre que la constante de equilibrio sea mayor que 1, la reacción es factible, así todas las reacciones presentadas para los dos donantes pueden ocurrir y quien realmente controla la selectividad del sistema es el catalizador.

3.1.2.2 Hidroprocesamiento de Aceite de Palma

Considerando que el hidrotratamiento de aceites vegetales se ha llevado a cabo en un amplio intervalo tanto de temperatura (250 °C – 400 °C) como de presión de hidrógeno (1 – 300 bar), es necesario delimitar las condiciones para el desarrollo experimental que favorezcan los procesos señalados (Lourenço et al., 2021), (Baharudin et al., 2019). Para realizar el análisis termodinámico del proceso de hidrotratamiento se parte de las reacciones presentadas en la Tabla 1-3. Propiedades como las entalpías y energías libres de Gibbs de formación, y calores específicos a presión constante de todas las especies participantes se tomaron del Apéndice de “The Properties of Gases and Liquids” (Poling et al., 2001), salvo para los ácidos grasos y triglicéridos para los que se emplearon los métodos predictivos por contribución de grupos de Constantinou y Gani para las energías, y de Joback y Reid⁵⁹ para el calor específico (Poling et al., 2001). Para los calores específicos a presión constante se usaron los coeficientes del polinomio cúbico respectivo en función de la temperatura. Dichos métodos fueron desarrollados para compuestos obtenidos a partir de síntesis petroquímica, sin embargo, debido a la falta de información confiable para moléculas oleoquímicas, se decidió su empleo como primera aproximación.

Hidrogenación e Hidrogenólisis de Triglicéridos

Para el análisis se consideró que el aceite de palma estaba compuesto por trioleína, triesteranina y tripalmitina. Inicialmente el hidrógeno satura los dobles enlaces del aceite, y posteriormente, por hidrogenólisis, sucede el desdoblamiento de los triglicéridos hacia ácido esteárico y palmítico, generando propileno. Tanto la hidrogenación como la hidrogenólisis son reacciones exotérmicas. La Figura 3-2 presenta el efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio, tanto para la hidrogenación que satura la oleína (HSO) convirtiéndola en estearina, como para la hidrogenólisis de la estearina (HLE) así como de la palmitina (HLP); además de que la curva de hidrogenólisis para ambos triglicéridos saturados coinciden, se observa que tanto la hidrogenación como la hidrogenólisis son factibles en todo el intervalo analizado.

⁵⁹ JOBACK, K.G; REID, R.C. Estimation of pure-component properties from group contributions. Chem. Eng. Comm. 7:2333-343, 1983

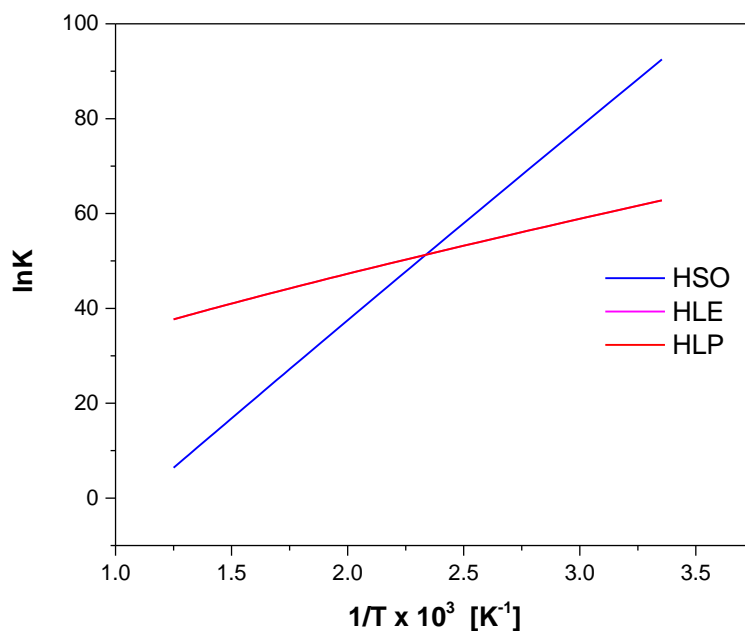


Figura 3-2. Análisis termodinámico de la hidrogenación-hidrogenólisis de triglicéridos.

Desoxigenación de Ácidos Grasos

Después de que los triglicéridos son desdoblados hacia ácidos grasos y propileno, el hidroprocesamiento procede con la desoxigenación de los ácidos grasos generados, la cual puede ser por las rutas: HDO, DCX y DCN. Para el caso del ácido esteárico, se tiene que el calor estándar de reacción es de -129,6 kJ/mol para la HDO, -23,5 kJ/mol para la DCX y +20,2 kJ/mol para la DCN, de otro lado, la metanación del monóxido de carbono es la reacción más exotérmica (-203,7 kJ/mol).

Los resultados del análisis termodinámico para la desoxigenación de los ácidos grasos se presentan en las gráficas de la Figura 3-3, incluyendo las reacciones secundarias: metanación (M), desplazamiento de agua por gas (WGS) e hidrogenación de propileno (HP) (ver Tabla 1.3). Se puede observar que en el intervalo de 25 a 500 °C todas las reacciones son factibles termodinámicamente, sin embargo, la HDO prevalece sobre el resto hasta los 290°C aproximadamente, donde empieza a ser superada por DCX, mientras que alrededor de los 370°C también lo hace la DCN; en todo este intervalo la DCX prevalece sobre a DCN. De esta manera, para favorecer termodinámicamente la

HDO, lo recomendado es que la reacción se realice a una temperatura de máximo 300 °C, en cuanto a la presión, lo deseable sería que fuera elevada, dado que garantizaría la solubilidad del hidrógeno gaseoso (máx. 200 bar), debido a que en estas condiciones se logra una mayor producción del alcano C:18 y agua, partiendo del ácido esteárico.

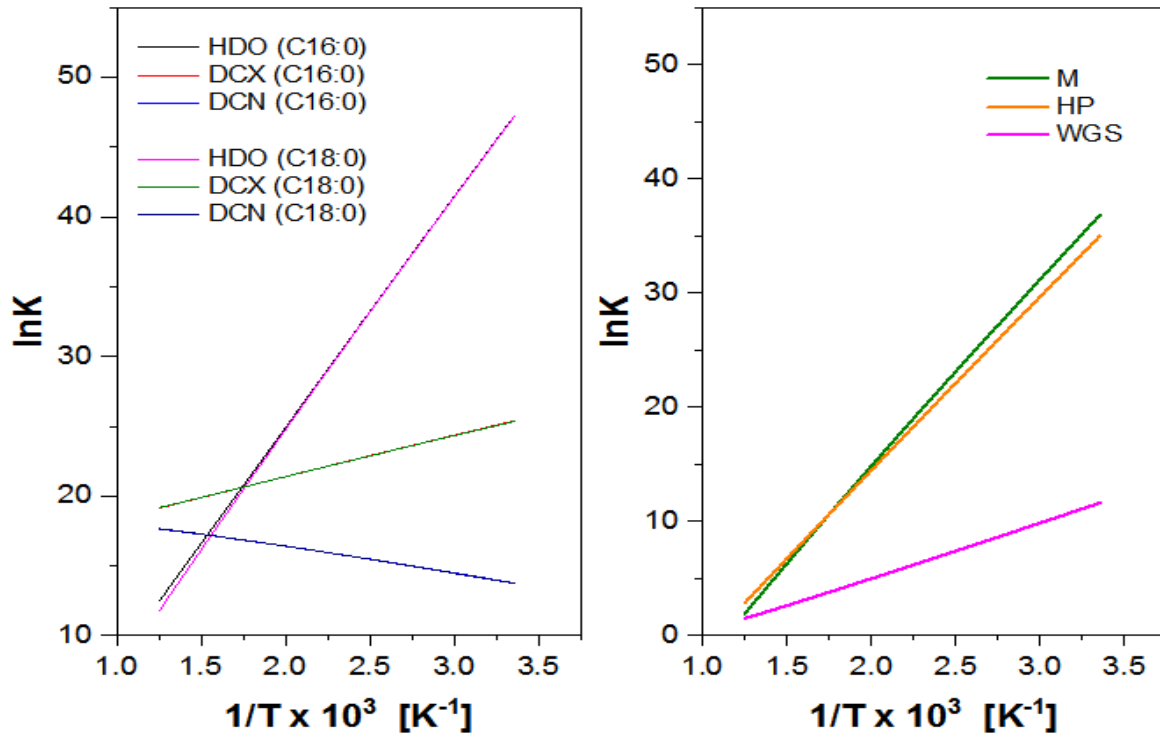


Figura 3-3. Análisis termodinámico de la desoxigenación de los ácidos palmítico (C16:0) y esteárico (C18:0). Reacciones principales (izq.) y secundarias (der.).

En una simulación del proceso de hidrotratamiento de trioleína empleando Aspen HYSYS (Reactor de Gibbs), realizada con el objetivo de estudiar termodinámicamente la interacción entre las variables relación molar de alimentación H₂/trioleína, presión y temperatura; para maximizar la selectividad en la desoxigenación por HDO y reducir los productos indeseados, se encontraron las siguientes condiciones óptimas: relación de 5 mol H₂/mol trioleína, 70 bar y 200 °C, además, se observó que la selectividad para C18 (HDO) y la relación C18/C17 decrecen al incrementar la temperatura (Tazli et al., 2016).

3.2 Requerimientos Experimentales

3.2.1 Materiales

3.2.1.1 Reactivos

El aceite de palma de grado comestible, refinado, blanqueado y desodorizado (RBD) de marca Palmali fue proporcionado por Integrasas S.A.S (Bogotá, D.C. Colombia); este aceite (lote 6355) presentó un valor ácido de 0,19 mg KOH/g (ASTM D-664), índice de saponificación de 203,75 mg KOH/g (NTC 355:2019), (a partir de este valor, la masa molar promedio sería de 826,01 g/mol), temperatura media de fusión de 37,5 °C (NTC 213:2013), índice de yodo de 53,3 g I/100 g (NTC 283:2019), índice de peróxidos de 0,44 meq O₂/kg (NTC 236:2011), acidez libre (palmítico) de 0,064% (NTC 218:2011), humedad de 0,01% (NTC 287:2018), e impurezas 0,001% (%p) (NTC 240:2011).

El ácido fórmico grado analítico (99,6% p/p), el etanol absoluto puro (99,9% p/p) y el n-hexano (95,6% p/p) se obtuvieron de ITW Reagents-PanReac AppliChem (Darmstadt, Alemania), mientras que el n-dodecano (99,0% p/p) y el acrilonitrilo (ACN) de Merck KGaA (Darmstadt, Alemania). Los gases especiales grado 5,0 de nitrógeno y helio fueron provistos por Cryogas®, el hidrógeno por Linde Colombia (ahora Messer Colombia); estos gases tienen una presión inicial de 2100 psi aproximadamente, con 1,8 ppm de humedad y entre 0,8-2,4 ppm de oxígeno (excepto para el cilindro de H₂ que es <1,0 ppm).

3.2.1.2 Catalizadores

Se adquirieron los catalizadores comerciales de Sigma Aldrich – Merck de Pd, Pt, Rh, y Ru soportados sobre carbón activado y γ -Al₂O₃: 5% Pd/C, 5% Pd/ γ -Al₂O₃, 1% Pt/C, 3% Pt/C, 5% Pt/C, 10% Pt/C, 5% Pt/ γ -Al₂O₃, 5% Rh/C, 5% Rh/ γ -Al₂O₃, 5% Ru/C y 5% Ru/ γ -Al₂O₃. Adicionalmente, los catalizadores soportados en zeolitas ultraestabilizada tipo Y (USY) fueron preparados por impregnación húmeda a partir de cloruro de tetraamonioplatino (II), Pt(NH₃)₄Cl₂, para lograr 1% Pt/USY (Conard et al., 1946). Las zeolitas USY empleadas fueron de la serie CBV referencia 720, 760 y 780 de Zeolyst International®. En el Anexo D se describe con mayor detalle este procedimiento, así como las especificaciones de las zeolitas.

3.2.1.3 Estándares

Los patrones de referencia, incluidos n-hexano, n-dodecano, n-pentadecano, n-hexadecano, n-heptadecano, n-octadecano y tripalmitina con pureza mayor al 99% se adquirieron de Sigma Aldrich - Merck (St. Louis, MO). Los patrones de ácidos grasos (palmítico, esteárico y oleico) fueron proporcionados por Agilent (St. Clara, CA). La tricaprina se obtuvo de Fluka (Buchs, Suiza) y se usó como estándar interno.

3.2.2 Sistema Reactivo

Para la evaluación experimental se usó un reactor de tanque agitado de alta presión, que es una adaptación de una bomba calorimétrica, y se puede presurizar hasta 1200 psi y calentar hasta 500 °C. El sistema reactivo se presenta en la Figura 3-4, donde el reactor está construido en acero inoxidable 316, tiene una capacidad de aproximada de 300 ml (cilíndrico de 15 cm altura, con diámetros de 5,0 cm y 8,5 cm interior y exterior), e incluye todos los aditamentos necesarios para la operación segura, como tuberías, uniones, válvulas marca *Swagelok*, adicional a los sistemas de control. Dentro del reactor se deposita un frasco de boro-silicato o cuarzo de capacidad 200 ml (12 cm de altura, 5 cm de diámetro exterior y 2 mm de espesor de pared), allí es donde se depositaba la masa reactiva, el catalizador y el agitador magnético.

El cuerpo del reactor se sella herméticamente con una tapa roscada y atornillada tipo *Parr* hecha a la medida, y seis tornillos bristol grado 8 de 5/16" rosca fina. Dicha tapa posee cuatro conductos, de los cuales dos están en contacto con la masa reactiva llegado hasta 1,5 cm por encima del fondo del recipiente; uno corresponde a un termo pozo sellado, donde se coloca la termocupla que mide la temperatura al interior del reactor, mientras que el otro, es un canal abierto en cuyo extremo se sujeta un filtro de acero inoxidable roscado que permite tomar muestras líquidas sin extraer catalizador, esta línea, con un cheque antirretorno y conectada al reactor por tubing de 1/8" (para reducir los tiempos y volúmenes muertos) permite extraer alícuotas de hasta 3 cm³.

En cuanto a los otros dos conductos de la tapa que no se ingresan al recipiente, uno es para conectar la válvula de seguridad (*Swagelok* 1/4" OD X 1/4" OD en acero inoxidable de referencia SS-4R3A) fijada en 1200 psi, mientras que el otro se conecta a la línea de

admisión/descarga de gas (N_2 , H_2 o He), la cual posee un manómetro de lectura para la presión del sistema viniendo de los cilindros de gas a alta presión, y que luego continua a la toma de muestra gaseosa; para esta extracción, la línea consta de un tramo formado por uniones, válvulas y una válvula de alivio, entre los cuales hay un pozo con septa que permite la penetración de la aguja de una jeringa.

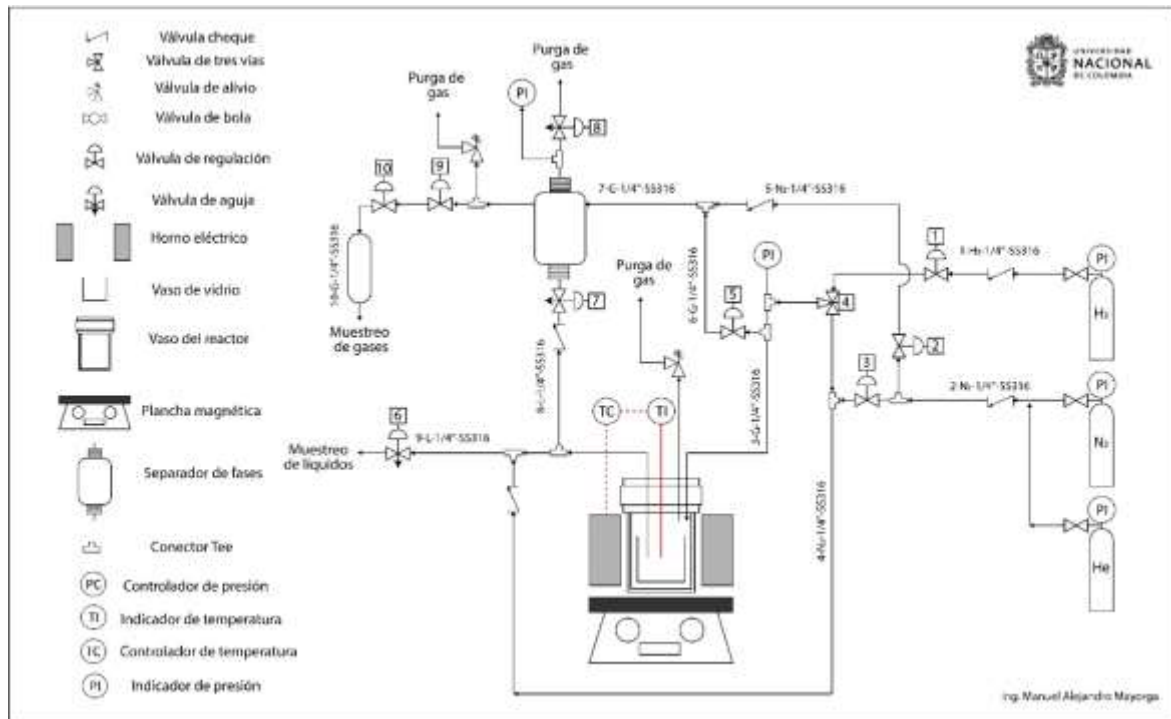


Figura 3-4. Sistema de reacción empleado.

Entre la tapa y el cuerpo del recipiente se coloca una arandela de cobre revestida de tres vueltas de cinta teflón para gas, lo que garantiza el sello hermético del sistema. Por la línea de descarga de gases, entre el reactor y la toma de muestras, se encuentra un recipiente cilíndrico de alrededor de 600 ml dispuesto verticalmente que permite separar los gases no condensables de los condensables, los cuales se pueden capturar para recuperar y retornar al reactor.

En la Figura 3-4, se pueden observar además otros elementos. Para el calentamiento se emplea un sistema (cilindro hueco de 85 mm de diámetro interior y 100 mm de altura) que se compone de dos resistencias acopladas tipo abrazadera (5 cm de ancho) en contacto con la pared externa del reactor, con una potencia de 300 W (a 110 V) para alcanzar 500

°C; el aislamiento del exterior se da con una chaqueta de manta cerámica y malla. El control del calentamiento se hace regulando la energía suministrada a estas resistencias, acopladas a un controlador de temperatura (microcontrolador modelo PXR3 de lazo único FujiElectric) mediante una termocupla Tipo K contactada al reactor. La agitación se hizo con un sistema magnético, usando una plancha (SLR - SI Analytics) colocada en la base del reactor, y que tiene también sistema de calentamiento.

El funcionamiento del reactor, independiente de la carga, las condiciones de operación y el tiempo del lote tiene 3 momentos, a saber: preparación, arranque y operación, y apagado y desmonte. El paso a paso para cada una de estas tres etapas se presenta en el Anexo E.

3.2.3 Técnicas de Caracterización

La fase experimental de esta investigación, incluyó el uso de múltiples técnicas de caracterización y de análisis, en el caso de los catalizadores, se emplearon las siguientes técnicas para su caracterización: Difracción de Rayos X (XRD); Fluorescencia de Rayos X (XRF); Espectroscopia Infrarroja (IR); Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM); Reducción Programada de Temperatura (TPR); Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC); Análisis Termogravimétrico (TGA); Análisis Térmico Simultáneo (STA); y Sortometría. A continuación, se presenta una breve explicación de los objetivos de cada una de estas técnicas:

- DRX: Grado de cristalinidad, vacancias, impurezas, tamaño del cristal, ordenamiento de átomos, efecto de la temperatura en la estructura y soporte.
- FRX: Análisis elemental de metales.
- Espectroscopía (IR): Interacción reactivos, intermedios. Tipo de adsorción, tipo de sitios activos, acidez del soporte.
- Termoprogramadas (TPR): Especies adsorbidas y reducción del catalizador.
- Microscopía (SEM, TEM): impurezas, análisis elemental, tipos de carbono. Morfología, distribución de tamaño. Bimetales, promotores y venenos.
- Térmicos (DSC, TGA, STA): Descomposición, estabilidad térmica, intensidad de sitios y dispersión.

- Sortometría: Área superficial y distribución de poros.

A continuación, se describen cada uno de los equipos empleados para desarrollar las anteriores técnicas de caracterización.

El equipo de Difracción de Rayos X marca PANalytical modelo X'PERT PRO MPD, está ubicado en el departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia, tiene las siguientes características: Rango: 5°-90°, tiempo de paso: 100 s, tiempo total: 30 min, Material ánodo: cobre, Voltaje 45 kV. Los datos fueron procesados con el software High Xpert®, para la identificación de fases y el software FullProf® para realizar el refinamiento Rietveld.

Para desarrollar la Fluorescencia de Rayos X, se empleó un X MagixPro PW - Philips WDXRF, ubicado en el departamento de Geociencias de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá. Este equipo se compone de un tubo de rodio con potencia de 4 kW.

En cuanto a la espectroscopia IR, se contó con el equipo espectrómetro FT-IR Bruker (UK) que toma el espectro infrarrojo desde 400-5000 cm^{-1} por el método de Transformada de Fourier y se encuentra en el Centro de Investigación e Innovación en Tecnología y Ciencia (CEINTECCI) de la Universidad ECCI. Posee módulos de muestreo intercambiables que permiten analizar prácticamente cualquier tipo de muestra (sólidos, líquidos o gases), disponiendo así de accesorios de muestreo de transmisión FT-IR, reflexión total atenuada (ATR), así como reflexión externa y difusa. Previo a cada uno de los ensayos se realizó una lectura de fondo y una limpieza del cristal con alcohol para evitar contaminación; para cada prueba se colocaron manualmente 0,5 g de muestra, se bajó el holder y se tomó la muestra correspondiente.

Los ensayos de TPR se realizaron en un equipo que consta de un detector de conductividad térmica (TCD) acoplado a una estación de adquisición de datos. El detector tiene dos ramas, una de referencia y la otra de medición. Por ambas circula una mezcla de H_2/N_2 . La muestra se coloca en un reactor de cuarzo, el cual se introduce en un horno eléctrico. Este último es manejado por un programador-controlador de temperatura que realiza una rampa de calentamiento programada. A medida que circula la mezcla reductora

y la misma se calienta, el cambio en la conductividad térmica se detecta con el TCD y se registra como una señal eléctrica. Se utilizaron 100 mg de muestra que se calentaron a $6\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que una mezcla gaseosa de hidrógeno con nitrógeno de $5\% \text{ H}_2/\text{N}_2$ (v/v) fluía a través del reactor con un flujo de $60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

La microscopía SEM fue desarrollada con un microscopio Phenom ubicado en un Laboratorio de Investigación de CEINTECCI de la Universidad ECCI, las muestras fueron colocadas en un pin con cinta de carbono para adherir la muestra (0,1 g). Posteriormente con un compresor de aire se retiraron los restos de material que no fue adherido, después se hizo un recubrimiento de oro; por último, fueron puestos en el holder, siendo introducidos al SEM a un voltaje de 15 kV y una magnificación 10000x, para el análisis de la imagen fue utilizado el software Image J.

La TEM, se realizó con el equipo JEOL modelo JEM-2100 plus, de alta resolución, TEM/STEM con emisor de hexaboruro de lantano (LaB_6), voltaje de aceleración máxima de 200 kV y lente objetiva de alta resolución de 0,19 nm; los detectores acoplados permiten obtener imágenes en campo brillante (BF), campo oscuro (DF), alta resolución (HRTEM) y campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-TEM). Este equipo también es del CONICET Santa Fe, Argentina.

En el laboratorio de polímeros del Laboratorio de Ingeniería Química, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia hay 3 equipos para análisis térmico, un DSC, un DSC de alta presión (HP) y un TGA con referencias DSC 1 Star® System, HP DSC 1 Star® System y TGA 1 Star® System, respectivamente, todos de marca Mettler Toledo. El DSC opera desde $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ / $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, con velocidad de calentamiento de 0,02 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y de enfriamiento de 0,02 a $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El HP DSC tiene los siguientes rangos de operación: temperatura, de ambiente a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ / $700\text{ }^{\circ}\text{C}$; velocidad de calentamiento, de 0,1 a $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; y sobrepresión, de 0 a 10 MPa. Para el TGA, el horno opera entre temperatura ambiente y $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (precisión de $\pm 0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$); durante el calentamiento pasa de temperatura ambiente a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 10 min, mientras que para el enfriamiento de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 22 min; la velocidad de calentamiento es de $150\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y de enfriamiento de $-22\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para $\geq 150\text{ }^{\circ}\text{C}$; los volúmenes de muestra son ≤ 900

μl; esta dotado con una balanza MX1/MX5, de rango de medida $\leq 1\text{g}/\leq 5\text{g}$ y $1,0\ \mu\text{g}$ de resolución.

El STA se realizó con un Analizador Térmico Simultáneo de Alta Presión (STA-HP) (LINSEIS, Alemania), modelo STA HP/1 HP-TGA DSC, el cual es apto para medir simultáneamente flujo de calor (DSC) y cambios de masa (TGA) en función tanto de la temperatura como del tiempo en una atmósfera controlada con variación de presión, obteniendo los respectivos termogramas. Este equipo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Catálisis Heterogénea, LCH, del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá. El intervalo de temperatura y presión para la operación del equipo es de ambiente hasta $1700\ ^\circ\text{C}$ y $150\ \text{bar}$ respectivamente, aunque para H_2 se recomienda máximo hasta $50\ \text{bar}$ por cuestiones específicas de este equipo; la presión de vacío puede llegar hasta $10^{-4}\ \text{mbar}$. Permite evaluar el comportamiento de los catalizadores durante el hidrotratamiento. La balanza debe estar equilibrada con las cargas de los crisoles de referencia y el de muestra, de $40\ \mu\text{l}$ cada uno, los cuales se colocan en un soporte. A la salida del gas se cuenta con una bomba de vacío que permite llevar el sistema hasta $2,5\ \text{mbar}$. Una vez se alcanza la presión deseada, se inicia el calentamiento indicando la temperatura deseada, así como la rampa. Finalmente, cuando se termina la rampa, se apaga la bomba de vacío y se abre la válvula de salida del hidrógeno.

La sortimetría se realizó con nitrógeno en el equipo ASAP® 2020 Physisorption, marca MICROMERITICS, del Servicio Centralizado de Grandes Instrumentos, SECEGRIN, del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CONICET de Sanfa Fe, Argentina.

3.2.4 Métodos de Análisis

El principal método de análisis utilizado a lo largo de esta investigación fue la cromatografía, las muestras gaseosas y líquidas se tomaron antes, durante y después de finalizados los diferentes ensayos. Los detalles para la operación de cada uno de los equipos de cromatografía utilizados, y ubicados en el Laboratorio de Ingeniería Química, se presentan en el Anexo F.

3.2.4.1 Gases permanentes

El análisis de las muestras gaseosas se realizó por cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo Hewlett Packard serie 5890 (Series A). Para la identificación y cuantificación de cada uno de los gases como H₂, aire (N₂ y O₂), CO, CH₄ y propano se empleó una columna empacada Carbosieve SII (*Agilent J&W GC Ref. G3591-80105*, tamaño de malla 80/100, 20 in longitud X 1/8 in DE X 2 mm ID y preacondicionada en tubería de acero inoxidable, 225 °C máx.). El gas portador fue helio con un flujo de 15,3 ml/min a 5 psi de presión. Se empleó un detector de conductividad térmica, TCD. Las temperaturas del inyector y detector fueron de 150 °C y 230 °C, respectivamente. El horno comienza a 30 °C y se mantiene en ese valor durante 4 min, posteriormente, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min durante 18 min se llega a una temperatura de 210 °C que se mantiene durante 1 min, para un total de análisis de 23 min por muestra gaseosa inyectando 0,1 ml (100 µl).

3.2.4.2 Fase Líquida

Las muestras líquidas se analizaron por cromatografía. El contenido de hidrocarburos (como alcanos normales C-15 a C18) y de aceite de palma se determinó por cromatografía de gases (GC), mientras que para el contenido de ácidos grasos (palmítico, esteárico, oleico) y ácido fórmico, se empleó cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Para detectar los excesos de los donantes se empleó GC.

Determinación de Hidrocarburos y Aceite de Palma

Se utilizó un cromatógrafo Agilent 6820 (Agilent Technologies Co. Ltd., Shanghái, China) con detector de ionización de llama (FID), precolumna de sílice fundida (0,3 m x 0,53 mm) y columna capilar de sílice fundida SUPELCO SGE HT-5 (12 m x 0,53 mm x 0,15 mm) (SGE International Pty. Ltd., Victoria, Australia). Las muestras se almacenaron a -2 °C, y se inyectaron manualmente, el volumen de muestra fue de 1 µL, se utilizó tricaprina como estándar interno. La temperatura del horno se programó para que después de 3 min de estabilización a 70 °C, aumentara de 70 °C a 380 °C con una rampa de 25 °C/min, la temperatura de 380 °C se mantuvo durante 5 min. Las temperaturas del inyector y del detector fueron 350 °C y 390 °C, respectivamente. El gas de arrastre fue nitrógeno con un

caudal de 4 ml/min y una relación de división de 50:1. Los flujos de H₂ y aire seco fueron de 40 y 356 ml/min, respectivamente. La adquisición y procesamiento de datos se logró con el programa Cerity (Agilent Technologies Co. Ltd., Shanghai, China).

Para preparar la muestra se colocan 5 mg del patrón interno, tricaprina, en un tubo Eppendorf de 2 ml; posteriormente se toma la fase líquida orgánica con una jeringa y se le coloca el filtro (de jeringa de 13 mm con membrana de nylon) de 0,42 µm, se acopla la aguja y descargan alrededor de 20 mg de esta muestra; finalmente se completa hasta 1,5 ml con n-hexano. Se observa si que la muestra se disuelva completamente, para lo cual se puede agitar; si luego de esto permanece turbia, debe llevarse a un baño de 40 °C con ultrasonido para facilitar la solubilización. En los ensayos con ácido fórmico fue necesario verificar el valor ácido de la muestra (menor a 1 mg KOH/g), para evitar daños en la columna.

Ácidos Grasos

En el caso de la cromatografía por HPLC, se utilizó equipo Dionex UltiMate 3000 (Thermo Scientific). Los detectores fueron RI y CAD. RI fue Shodex RI-101 (Showa Denko K.K), 40°C y CAD fue Dionex Corona Veo RS, N₂ a 80 psi, Nebulizador a 50°C. La columna utilizada fue LiChrospher 100 RP-18 5,0 µm (125 x 4,0 mm), 40°C. La fase móvil fue ACN/DMSO 90/10 v/v a 0,5 ml/min. Muestras Ca. 50 mg/ml. En ACN/DMSO 60/40 v/v, inyección de 20 µL.

Donantes

Como ambos donantes, ácido fórmico y etanol, se emplean en exceso, es posible que estén presentes en las muestras, por lo que es importante determinar su concentración cuando son detectados. Para ello se empleó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2010 Plus con una columna capilar SGE BP20 (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm) (referencia SN//1270516), con detector de ionización de llama (FID) e inyección automática de 1 µL por muestra. La temperatura del horno de 80 °C se mantuvo por 1 min, luego se llevó a 110 °C con una rampa de 5 °C/min, y posteriormente hasta 240 °C con una rampa de 40 °C/min, temperatura a la que finalmente se mantiene durante 4 min. Los flujos de los gases fueron de 42 ml/min para el helio (arrastre), 40 ml/min para el hidrógeno y 400 ml/min para el aire. Las muestras fueron preparadas con alrededor de 10 mg de muestra completando

hasta 1,5 ml con hexano en un vial de 2 ml. Las temperaturas del inyector y del detector fueron de 250 °C. Los tiempos de retención son de 5,306 y 8,269 min para el etanol y el ácido fórmico, respectivamente.

Agua

Para la determinación del contenido de humedad de la fase orgánica, se realiza mediante el método Karl Fischer, el cual se realizó en el Laboratorio de Combustibles y Lubricantes del LIQ, bajo la norma ASTM D4377-00 (2011).

Otras especies

Para la identificación de otras especies que puedan estar presentes en las muestras, especialmente intermedias tales como ácidos grasos, aldehídos grasos y alcoholes, se empleó el cromatógrafo de gases Shimadzu GC-MS QP2010 Plus con una columna DB-WAX UI (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Para la inyección automática, a cada vial de 2 ml se incorpora alrededor de 100 mg de muestra, y se completa hasta 1,5 ml con hexano. Se empleó un flujo de 35,3 ml/min de He como gas de arrastre. La temperatura inicial del horno fue 70 °C se mantuvo por 3 minutos, luego se llevó hasta 250 °C con una rampa de 25 °C/min, temperatura a la cual se mantuvo durante 10 minutos. La temperatura del inyector fue 250 °C, mientras que para el detector MS la temperatura de la fuente de iones fue de 250 °C y la de la interfaz de 230 °C; la detección se da entre 10,0 y 20,2 min para relaciones masa-carga entre 30 y 450.

3.3 Ensayos Exploratorios

La pre-experimentación se realizó en tres momentos, sus resultados fueron la base para el diseño de experimentos, ya que permitieron establecer valores adecuados para diferentes parámetros. Inicialmente se identificaron los sistemas catalíticos con mejor desempeño en la desoxigenación de aceite de palma con generación de hidrógeno in situ. Posteriormente, con el mejor sistema catalítico se realizaron ensayos de larga duración (16 h) para el hidrotratamiento del aceite de palma con ambos donantes, con el fin de incrementar la producción de hidrocarburos para una determinada relación catalizador-donante-sustrato. Finalmente, se realizaron pruebas de desoxigenación del aceite de palma con ambos donantes y catalizadores con el objetivo de encontrar, para un menor

tiempo de reacción, la proporción apropiada de catalizador respecto al aceite, además de explorar el efecto de la cantidad de donante en el proceso.

El proceso de hidrotratamiento tiene un gran número de variables que aumenta cuando se incluye la generación in situ de hidrógeno. Factores como el tipo de reactor (tanque agitado por lotes), materia prima o sustrato (aceite de palma RBD) y atmósfera (inerte) fueron fijados desde los inicios de esta investigación. Otros como catalizador, donante, temperatura, tiempo, presión, agitación, solvente, y relaciones sustrato/catalizador y donante/sustrato, aun cuando no se han definido completamente por lo menos se han acotado. Durante la pre-experimentación se buscó fijar varios de estos factores, para los demás, se tomaron valores reportados en la literatura (Sección 2.2).

3.3.1 Selección de Catalizadores

La selección de las familias de catalizadores potencialmente útiles para la generación de hidrógeno y la desoxigenación del aceite de palma se presentó previamente en este capítulo, de entre éstos, se realizó la selección final de los dos sistemas catalíticos, mediante la hoja de ruta que se aprecia en el diagrama de flujo de la Figura 3-5.

Para un catalizador dado fijando condiciones de reacción, se evaluó la generación de hidrógeno, si era favorable se pasaba a la segunda de fase, donde se verificaba el hidrotratamiento con hidrógeno gaseoso alimentado externamente, también a unas condiciones fijas; de ser superada esta etapa, se pasaba a la tercera y última fase, donde se analizaba la desoxigenación catalítica del aceite de palma (AP) con generación in situ para la producción de biodiésel no éster (BnE).

La comparación entre los diferentes sistemas catalíticos se realizó a través de la conversión, el rendimiento y la selectividad del proceso. En el caso en que ningún catalizador superara la tercera fase, se estudiarían mezclas de catalizadores que hubieran mostrado los mejores resultados tanto para la generación de hidrógeno como para la desoxigenación catalítica.

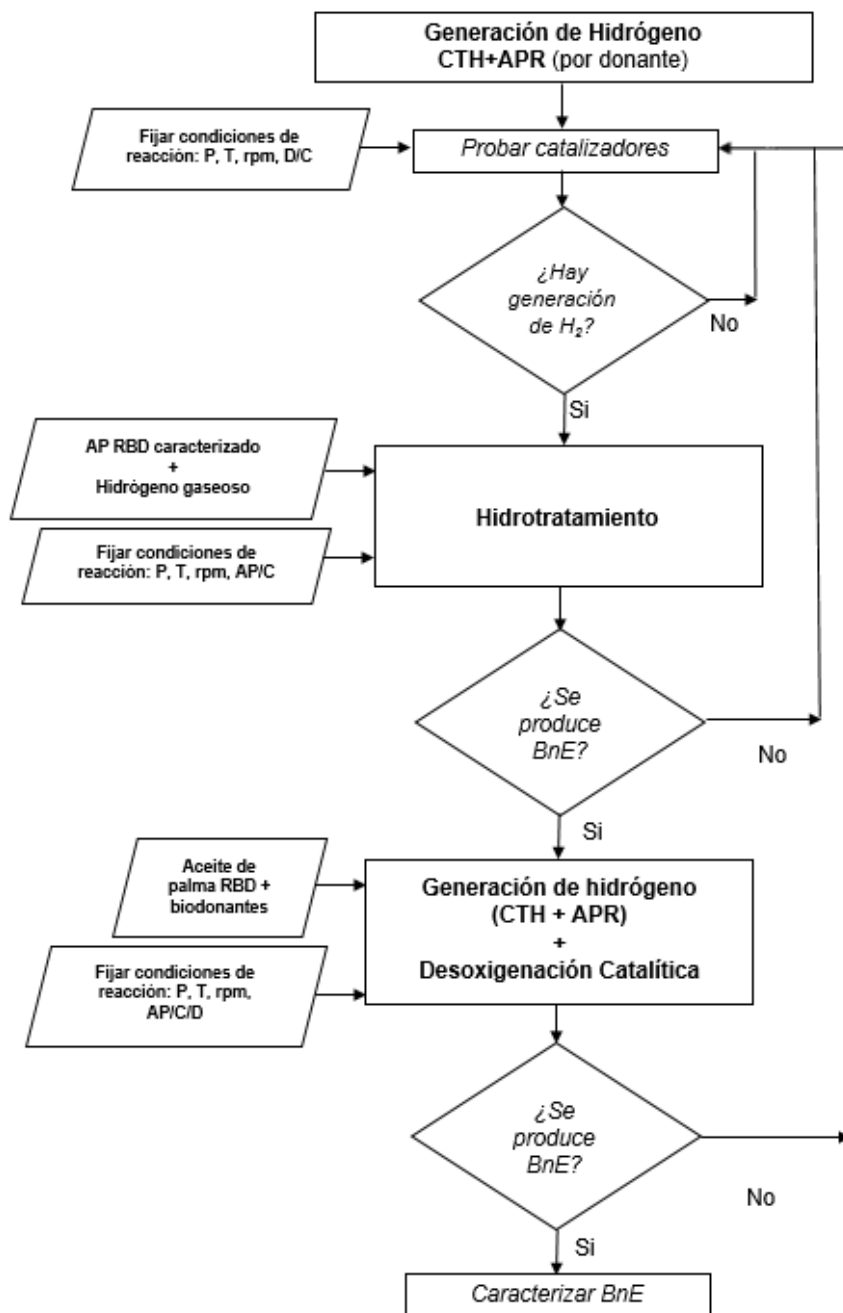


Figura 3-5. Diagrama de flujo para la selección del catalizador.

3.3.1.1 Generación de hidrógeno

Teniendo definidos los donantes de hidrógeno, para cada sistema catalítico se procedió a evaluar diferentes relaciones catalizador/donante, hasta que se observara generación

significativa de hidrógeno. El punto de partida para estos ensayos fue lo reportado por diferentes fuentes bibliográficas, y que se presenta en la Tabla 3-2. La discusión con respecto a la definición de otras condiciones de operación se presenta a continuación.

Tabla 3-2. Catalizador/Donante y otras condiciones para la generación de hidrógeno.

Donante (D)	Catalizador (C)	Condición	C/D [m]	Referencia
Ácido Fórmico	1% Pd/C	1 g (C) / 50 ml Soln. (D) (0,5 M, 1 M, 2 M y 4 M)	0,010-0,082	(Williams et al., 1978)
	Pd/C	200 mg (C) / 10 ml Soln. 4,4% (D) en metanol, 5 min	0,280	(ElAmin et al., 1979)
	10% Pd/C	500 mg (C) / 10 ml (D) 4M, 390 rpm	0,140	(Wiener et al., 1986)
	20% Pd-Au/C 20% Pd-Ag/C	30 mg (C) / 5 ml, Soln. (D) 9,94 M	0,016-0,025	(X. Zhou et al., 2008)
	Ag@Pd	0.2 mmol (C) / 10 ml Soln. (D) 1 M, 2 h	0,434	(Tedsree et al., 2011)
	8% Pd/CN	10 mg (C) / 0.3 mmol (D); 10 mg (C) / 0,5 mmol (D); 20 mg (C) (reuso) / 0,5 mmol (D); 500 mg (C) / 30 mmol (D), 15 min	0,272-0,653	(L.-H. Gong et al., 2014)
	Pd/C	5 mmol (C) / mol (D), 600 rpm	0,109	(Z. L. Wang et al., 2012)
	17% Ni - 13% Cu/Al ₂ O ₃	0,21 g (C) / 19.2 ml Soln. (D) 2%, 550 rpm, 16 h	1,076	(Gandarias et al., 2013)
	20 % Pt-Ru	0,1 g (C) / 75 ml Soln. (D) 15% V (4M)	0,005	(C. Hu et al., 2013)
	Pd/TiO ₂ @N-C	0,012 mmol (C) / 3 mmol (D)	0,087	(L. Wang et al., 2014)
	5% Pd-B/C	100 mg (C) / 10 ml soln. (D) 1,1 M	0,045-0,093	(Jiang et al., 2014)
	10% Pd/C	0,1 g (C) / 70 ml Soln. (D) 1,33, 2,67, 4 y 5,33 M, 10 min	0,005-0,022	(C. Hu et al., 2014)
	5% Pd/C	20 mg (C) / 30 ml, Soln. (D) 2M	0,157	(X. Wang et al., 2014)
	5% Pd/C	0.3 g (C)/(1,2,3) g (D)@ 30%, 300 rpm, 4 h	0,157-0,470	(Hwang et al., 2016)
	10% Pd/soporte Pd/C	0.5 g (C) / 10 ml (D) al 98%, 600 rpm, 4 h 4 mmol (C) / mol (D), 30 min	0,039 0,087	(Zeng et al., 2016) (Jeon & Chung, 2017)
2,3% Pd/C	55 mg (C) / 5 ml Soln. (D) 0.6 M	0,035-0,086	(J. Li et al., 2017)	
Etanol-Glicerol	Pt/WO ₃ /ZrO ₂	1 ml (C) / 40 ml de Soln. Glicerol-(D) 10% en DMI, 700 rpm, 170°C, 12 h,	0,013	(Leifeng et al., 2009)
	10% PdO	600 mg (C) / 50 ml (D) + 25 ml solución de glicerina (12%), 5 bar, 180°C, 24 h	0,012	(Musolino et al., 2009)
	Cu _{0,4} / Mg _{6,28} Al _{1,32} O _{8,26}	0,25 g (C) / 0,087 mol (D) + 0,022 mol glicerol, 200 °C, 10 h	0,072	(Xia et al., 2013)
	Pd _{0,04} Cu _{0,4} / Mg _{5,56} Al ₂ O _{8,56}	1 g (C) / 8 g Soln. (D) 75%, 2 MPa, 180°C, 10 h, 700 rpm	0,618	(Vasiliadou & Lemonidou, 2014)
Propanol-Glicerol	7,7% Ni - 28% Cu / Al ₂ O ₃	166 mg (C) / g (D), 1 ó 1.5 mol Glicerol/mol de (D), 45 bar, 220°C	0,970	(Gandarias et al., 2011)
	5% Pd / Co o Fe	500 mg (C) / 75 ml de glicerina (4%) en (D), 5 bar, 180°C, (D): 2-propanol	0,004	(Mauriello et al., 2015)
Glicerol	Pt, Rh, Co	0,762 mmol(C)/mol (D), 0,043 mmol (C)/mol (D); 0,17 M transición; 0,01 M noble	0,001-0,008	(Santis, 2017)

En cuanto al volumen del sistema reactivo y su relación con la velocidad de agitación, el criterio fue evitar el derramamiento del líquido por formación de vórtice en el recipiente de borosilicato; se encontró que con el 40% de la capacidad del recipiente (80 ml aprox.), no se producía derrame líquido con una velocidad de agitación de 625 rpm.

La presión del sistema debería ser mayor que la de saturación del donante para garantizar que la reacción ocurriera en fase líquida. El análisis termodinámico arrojó que para el ácido

fórmico la temperatura podía variar entre 200 °C y 240 °C, para lo cual la presión debería ser mayor a 20,9 bar; mientras que, para el etanol el intervalo estaba entre 150 °C y 210 °C, en cuyo caso, la presión debería ser mayor a 35,6 bar. En este punto es importante recordar que el punto crítico para el ácido fórmico es 314,85 °C y 58,07 bar, mientras que para el etanol es 240,77 °C y 61,48 bar. De acuerdo con lo anterior, y pensando que cuando se desarrolle la desoxigenación en la etapa posterior, para favorecer la HDO sobre la DCX/DCN se debe operar a bajas temperaturas, se decidió que la presión del sistema mínima para el ácido fórmico era de 10,6 bar, y para el etanol de 29,5 bar.

Como el interés era detectar el hidrógeno generado, se empleó una atmósfera inerte de nitrógeno. Finalmente, respecto a la presencia o no de solventes, inicialmente no fueron empleados para evitar la producción de hidrógeno vía CTH; sin embargo, los resultados de esta fase experimental (ver Tabla 3.3), llevaron a la conclusión de que la generación de hidrógeno aumentaba cuando se empleaban los donantes diluidos.

Respecto a la relación catalizador/donante, a partir de lo presentado en la Tabla 3-2, se tomó como punto de partida una molalidad⁶⁰ de 0,0015 *m* (molal), para economizar el uso de la cantidad de catalizador disponible. Tanto para éste como para todos los ensayos de este trabajo, el catalizador fue previamente reducido a la forma ex situ a 200 °C durante 2 h con 30% H₂/N₂, utilizando una rampa de calentamiento de 2 °C/min. El color gris metálico alcanzado por el catalizador es indicativo de la activación.

Dado que al inicio de la reacción la concentración de donante es más alta y se debían observar las mayores velocidades de reacción, se tomaron muestras gaseosas al minuto 5, 30 y a la hora; estas muestras se inyectan en el GC HP 5890 para el análisis ya especificado.

Con respecto a la comparación de los diferentes catalizadores, además de conocer el valor de la concentración de hidrógeno, se determinó el rendimiento molar, *Y*, a través de la Ecuación (3.5):

⁶⁰ Entendida como las moles de fase activa de catalizador por cada kg de donante puro.

$$Y = \frac{\text{moles de hidrógeno generadas}}{\text{moles de donante cargado}} \quad (3.5)$$

Así como el número o frecuencia de recambio (TurnOver Frecuency), *TOF*, en la generación de hidrógeno, definida por la Ecuación (3.6):

$$TOF = \frac{\text{moles de hidrógeno generadas}}{(\text{moles de fase activa}) \cdot (\text{tiempo de reacción})} \quad (3.5)$$

En la Tabla 3-3 se presentan los resultados de 11 ensayos exploratorios, de acuerdo con éstos, al emplear el donante muy concentrado la generación de hidrógeno es muy pobre. De otro lado, la reducción en la concentración y el aumento de la relación catalizador-donante incrementa notablemente la producción de H₂. Para el catalizador de 5% Pt/ γ -Al₂O₃, al aumentar 100 veces la relación de catalizador-donante partiendo de etanol 17,2 veces más diluido, la concentración de hidrógeno generado aumentó casi 87 veces; mientras que para el catalizador de 5% Pd/C, el incremento fue de 32,8 veces en la concentración de hidrógeno generado, al incrementar 50 veces la relación de catalizador-donante y diluyendo 13,2 veces el ácido fórmico. La mayor dilución del donante además permite economizar el consumo de catalizador cuando se incrementa la relación catalizador-donante.

Tabla 3-3. Resultados de ensayos exploratorios para la generación de hidrógeno. 625 rpm, 200°C, 15 min.

No.	Donante (D)	[D]	Catalizador (C)	C/D [m]	% H ₂ [mol]	Yx10 ²	TOF [h ⁻¹]	
1	Etanol	17,12 M (99,9%)	5% Pt/ γ -Al ₂ O ₃	0,0015	0,09	0,003	0,46	
2		14,73 M (80,0%)	5% Pd/ γ -Al ₂ O ₃		0,09	0,003	0,54	
3			5% Pd/C		0,52	0,018	3,12	
4			1% Pt/USY-CBV 720	1 mg/g	0,02	0,001	0,04	
5			1% Pt/USY-CBV 760		0,43	0,015	0,75	
6			1% Pt/USY-CBV 780		0,96	0,033	1,68	
7			2,00 M (9,38%)	5% Pd/C	0,0270	0,86	0,22	2,11
8			1,00 M (4,65%)	5% Pt/ γ -Al ₂ O ₃	0,1500	7,80	3,97	6,89
9			0,45 M (2,08%)	1% Pt/USY-CBV 780		1,53	1,73	3,00
10	Ácido fórmico	26,42 M (99,6%)	5% Pd/C	0,0030	0,33	0,01	0,55	
11		2,00 M (4,56%)	5% Pd/C	0,1500	10,83	2,75	4,78	

A partir de los anteriores resultados se puede señalar que entre los catalizadores de 1% de Pt soportados en zeolita USY, el de la serie CBV-780 (menos ácida) tuvo el mejor desempeño (No. 6 y 9), por lo tanto, los sistemas soportados en la CBV 720 y 760 (No. 4

y 5) no fueron tenidos en cuenta para la evaluación del hidrotratamiento. También es notable el hecho de que los catalizadores soportados en carbono presentan una mayor generación de hidrógeno que los soportados en γ -alúmina, pero estos últimos parecen superar a los soportados en zeolita. Con una relación catalizador-donante de 0,15 m se obtienen las atmósferas más ricas en hidrógeno de 10,83% en el sistema 5% Pd/C con ácido fórmico 2 M, y de 7,80 % en el sistema Pt/ γ -Al₂O₃ con etanol 1 M. Se aprecia además que la fase activa de Pd tiene poca afinidad con el etanol, cuando se compara con el Pt.

Una desventaja del uso de los donantes puros es que la reacción de generación es muy rápida, y debido a la exotermia se producen chispas, incluso antes de terminar la carga; esto sucedió principalmente con el sistema Pd/C - ácido fórmico. Esto sucede porque el paladio y el platino son sustancias pirofóricas, ya que cuando estos catalizadores se encuentran en polvo, y más activos, tienen a inflamarse rápidamente en el aire.

También es importante señalar que en esta fase no se evaluaron los catalizadores cuya fase activa es Ru y Rh debido a su elevado costo⁶¹.

Con los catalizadores que presentaron un mejor comportamiento se hicieron ensayos en el DSC-HP para observar el proceso de generación de hidrógeno in situ respecto a la variación de la temperatura. Para ello en un crisol de 40 μ L se cargaba el catalizador junto con el donante de hidrógeno, etanol o ácido fórmico, en una proporción de 7 mm (mmol de fase activa por cada kg de donante), en una atmósfera inerte de 50 bar de N₂. La rampa de calentamiento fue de 10 °C/min, desde 25 °C hasta 280 °C (ácido fórmico), o hasta 220 °C (etanol). En la descarga, el contenido del crisol se pesó, y, además, se tomó una muestra gaseosa para el análisis por cromatografía de gases. Los termogramas de flujo de calor arrojados se analizaron de manera cualitativa y comparativa, los resultados se presentan en el siguiente capítulo. Mayor información de los resultados en la búsqueda del

⁶¹ Para 2018, considerando 5% de fase activa y comparando respecto al más barato, que es el Pd, se puede notar que en los soportados en carbono, el de Rh tienen un costo 7,5 veces superior, mientras que el de Ru es 21,7 veces mayor; ahora, para los soportados en γ -alúmina, el de Rh es 11,6 veces más alto, y el de Ru 14,6. En todos los casos estos catalizadores son más costosos que los de Pt, sabiendo que éste es mayor al de Pd en 2,7 y 1,6 veces cuando es soportado en carbono y γ -alúmina, respectivamente.

aumento en la generación de hidrógeno se presenta en el artículo “*Bio-Hydrogen Production Using Metallic Catalysts*” (Mayorga et al., 2020c) disponible en el Anexo C.

3.3.1.2 Hidrotratamiento Convencional

La segunda etapa para la selección de catalizadores fue el hidrotratamiento convencional de aceite de palma con hidrógeno gaseoso. En el equipo de STA-HP se realizaron 10 ensayos para evaluar la desoxigenación con los sistemas catalíticos disponibles, excepto los de 1% Pt soportados en USY series CBV 720 y CBV 760; aunque algunos de estos catalizadores no mostraron el mejor desempeño en la generación de hidrógeno gaseoso, se evaluó también su desempeño para el hidrotratamiento convencional, por lo que fueron tenidos en cuenta en esta etapa, partiendo de la premisa de que no necesariamente los mejores catalizadores generando hidrógeno sean a la vez los mejores en la desoxigenación, sino que se deben considerar los que presenten un equilibrio en ambos aspectos, tal que pueden ser promisorios en la desoxigenación de triglicéridos con generación de hidrógeno in situ. Posteriormente, en el reactor de tanque agitado por lotes se efectuó un ensayo con el mejor catalizador de acuerdo con los resultados arrojados en el STA.

Ensayos en el Equipo STA-HP

En dos crisoles de aluminio con 40 µl de capacidad, uno de referencia y otro de muestra, se colocan 15 mg de catalizador en cada uno, el sistema se somete a vacío a 2,6 mbar, llevando hasta 200 °C a una velocidad de 2 °C/min con el ánimo de retirar la humedad que pueda estar adsorbida en el soporte. Para activar el catalizador, al final de la rampa de calentamiento, se apaga la bomba de vacío y se abre la válvula de salida de hidrógeno del sistema con un caudal de 0,4 l/min hasta que el equipo se enfríe hasta 30-40 °C. En esa condición al crisol de muestra se le agregan 30 mg de aceite de palma RBD, y ambos se tapan sin sellar, antes de volverlos a colocar en el equipo. Posteriormente, una vez colocados los crisoles en el equipo, se sobrepresiona el sistema hasta 50 bar con un caudal de 20 l/min de H₂, y una vez se tenga esta presión, se inicia el calentamiento hasta 290 °C a una velocidad de 10 °C/min, y un caudal de hidrógeno de 0,4 l/min con el objetivo de arrastrar cualquier sólido que pueda quedar retenido en la balanza.

Cuando finaliza el ensayo, se pesan ambos crisoles para determinar la masa final en cada uno de ellos. El crisol de muestra se sumerge dentro de un tubo con 3 ml de n-hexano en un baño a 40 °C con ultrasonido por 20 min, para así lograr solubilizar y extraer la sustancia a analizar. De la muestra se toma alrededor de 0,1 g para detectar la presencia de compuestos oxigenados tales como alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos grasos, mediante FTIR. Al resto de la alícuota se le agregan 10 mg de tricaprina, y se inyecta al cromatógrafo Agilent 6820 para determinar la generación de hidrocarburos.

Para cada ensayo, se determinaron las siguientes variables de respuesta: la conversión del aceite de palma, X , referida a la trioleína (Ecuación 3.6); la fracción másica de hidrocarburos⁶², HC (Ecuación 3.7); el rendimiento, Y (Ecuación 3.8); y la selectividad del proceso, tanto hacia hidrocarburos respecto a ácidos grasos, HC/AG (Ecuación 3.9), como hacia hidrocarburos pares respecto a impares, $HDO/DCNX$ ⁶³ (Ecuación 3.10).

$$X = \frac{\text{masa inicial de trioleína} - \text{masa final de trioleína}}{\text{masa inicial de trioleína}} \quad (3.6)$$

$$HC = \frac{\text{masa de hidrocarburos}}{\text{masa de total de la muestra}} \quad (3.7)$$

$$Y' = \frac{\text{masa de hidrocarburos}}{\text{masa inicial de aceite de palma}} \quad (3.8)$$

$$HC/AG = \frac{\text{masa de hidrocarburos}}{\text{masa de ácidos grasos}} \quad (3.9)$$

$$HDO/DCNX = \frac{\text{masa de alcanos } C - 16 \text{ y } C - 18}{\text{masa de alcanos } C - 15 \text{ y } C - 17} \quad (3.10)$$

Además de la obtención de los termogramas de flujo de calor y de cambio de masa para cada catalizador en el intervalo 25–290 °C, los cuales se presentarán posteriormente en el apartado de Caracterización de Catalizadores, con el análisis de las muestras finales, se pueden hallar las variables de respuesta planeadas, tal como se observa en la Tabla 3-4.

⁶² Se refiere solamente a las parafinas lineales: pentadecano (C-15), hexadecano (C-16), heptadecano (C-17) y octadecano (C-18).

⁶³ DCNX se refiere en adelante a DCN/DCX, o descarbonilación-descarboxilación combinadas.

Tabla 3-4. Ensayos exploratorios en el STA para el hidrot ratamiento de aceite de palma a 50 bar, 25-290°C, 10 °C/min.

No.	Catalizador	X [%]	HC [% masa]	Y' [% masa]	Selectividad	
					HC/AG	HDO/DCNX
1	5% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	18,70	1,82	2,28	0,1079	0,9336
2	5% Pt/ γ -Al ₂ O ₃	64,04	0,28	0,35	0,0044	6,8901
3	5% Rh/ γ -Al ₂ O ₃	73,78	0,66	0,82	0,0090	2,0995
4	5% Ru/ γ -Al ₂ O ₃	79,67	0,71	0,89	0,0090	1,8783
5	5% Pd/C*	84,57	0,06	0,08	0,0007	69,9982
6	5% Pt/C	70,52	1,50	1,88	0,0218	0,7478
7	5% Rh/C	92,69	3,40	4,24	0,0380	0,3044
8	5% Ru/C	29,36	3,04	3,81	0,1157	0,3754
9	1% Pt/C	87,66	0,90	1,12	0,0103	1,2104
10	1% Pt/USY-CBV 780	98,73	2,91	3,63	0,0305	1,1387

*Este ensayo se realizó hasta 459,8°C.

Los catalizadores con los que se obtuvieron las mayores conversiones en orden son: 1% Pt/USY-CBV 780, 5% Rh/C, 1% Pt/C y 5% de Pd/C; los que llevaron a una baja conversión son los que están soportados en γ -Al₂O₃, junto con el del 5% Pt/C y el de 5% Ru/C. Respecto al rendimiento y la composición de hidrocarburos los catalizadores con mejor comportamiento fueron los de 5% Rh/C, 5% Ru/C y 1% Pt/USY-CBV 780, los soportados en γ -Al₂O₃, con excepción del de 5% Pd/ γ -Al₂O₃, presentaron muy bajos rendimientos, al igual que el de 1% Pt/C, y el de 5% Pd/C. En cuanto a la selectividad a hidrocarburos, el catalizador de 5% Ru/C y el de 5% Pd/ γ -Al₂O₃ tuvieron los valores más altos, muy distantes del resto; el catalizador de 5% Pd/C tiene la mejor selectividad hacia la ruta HDO, similar a los catalizadores que tuvieron un comportamiento discreto en otros aspectos.

El catalizador de 5% Rh/C fue el de mejor desempeño para el hidrot ratamiento, seguido por el de 5% Ru/C (a pesar de la baja conversión) y el de 5%Pt/USY-CBV 780C; sin embargo, los catalizadores de Ru y Rh tienen costos de adquisición prohibitivos, mientras que el de Pt soportado en USY tiene la desventaja de que, en un medio ácido, como el que se presenta con el ácido fórmico, la estructura de la zeolita se modifica adversamente. Como catalizadores con un desempeño aceptable en todos los aspectos podrían mencionarse los de Pt/C, tanto al 5% como al 1% de carga de la fase activa. Respecto al catalizador de 5% Pd/C, no se puede dar una afirmación concluyente respecto a su rendimiento y selectividad a hidrocarburos, ya que al haber llevado el calentamiento hasta casi 170 °C por encima del resto (se llevó hasta casi 460 °C), seguramente muchos hidrocarburos sufrieron rupturas y conversiones hacia otras especies no cuantificadas.

En los espectros del análisis FTIR de las muestras obtenidas en el STA, se obtuvo una señal entre 1600 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} correspondiente al enlace olefínico, lo que sugiere que los dobles enlaces no fueron completamente saturados. Además, existe un marcado alargamiento (fuerte y agudo) en la sección de 1600 a 1800 cm^{-1} , que es un valor representativo para el grupo carbonilo, mientras que 2400 y 3400 cm^{-1} , es característica del OH de un ácido carboxílico. En síntesis, se observa la presencia de alquenos y ácidos grasos como intermedios. El análisis posterior por GC-MS permitió identificar picos importantes de ácido palmítico y esteárico para la muestra de 1% Pt/CBV-780, lo que permitió concluir que los intermedios que prevalecen son los ácidos grasos. Uno de los espectros, así como más detalles de los resultados de estos ensayos, se encuentran disponibles en el trabajo *“Production of Renewable Diesel by Hydrotreating of Palm Oil with Noble Metallic Catalysts”* (Mayorga et al., 2019), el cual se presenta en el Anexo C.

Ensayo en Reactor por Lotes

El ensayo de hidrotreamiento convencional de aceite de palma RBD en el reactor de tanque agitado, se hizo empleando el catalizador seleccionado en los ensayos en el STA (5% Pt/C) y n-hexano como solvente. El sistema se mantuvo a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una atmósfera de 30% H_2 / 70 % N_2 @ 30 bar como mínimo; el tiempo de reacción fue de 8 h. Se cargó en el vaso de borosilicato 52,9434 g de n-hexano, 1,7454 g de aceite de palma y 0,1040 g de catalizador; adicionalmente a lo establecido en el protocolo es importante enfatizar en que una vez se cargaba el solvente, éste debía desairearse. También se debía verificar que la concentración de hidrógeno de la atmósfera preparada fuera la formulada, al hacerlo por cromatografía se encontró que tenía 19,8% de hidrógeno gaseoso y el resto nitrógeno. Al finalizar la reacción, se realizó el análisis de la fase líquida por cromatografía, de acuerdo con los procedimientos ya descritos anteriormente.

Se observó un aumento en la presión del sistema, asociado principalmente al incremento de la temperatura, ya que sólo se observó un crecimiento de alrededor de 5 bar de presión autógena después de 40 minutos al alcanzar los 200°C , es decir que el n-hexano permanece en fase líquida a 35 bar durante las 8 h de reacción. Los resultados de este ensayo indicaron una conversión del 68,2%, y una concentración de hidrocarburos del 12,3%, valores similares a los obtenidos en el STA.

3.3.1.3 Desoxigenación Catalítica con Generación de Hidrógeno In Situ

Estos ensayos se realizaron en el reactor de tanque agitado y en el DSC-HP. Para el reactor de tanque agitado se emplearon los catalizadores 5% Pd/C (Referencia 205680), que mostró un excelente desempeño en las pruebas de generación de hidrógeno, y el 5% Pt/C (Referencia 80982) que tuvo un desempeño aceptable durante el hidrot ratamiento convencional. El propósito de esta fase fue continuar explorando el comportamiento de los dos catalizadores comerciales (Sigma Aldrich™) para confirmar su capacidad simultánea, tanto para la generación de hidrógeno a partir de etanol o ácido fórmico, como de desoxigenar el aceite de palma. Algunos detalles adicionales para desarrollo exploratorio se pueden encontrar en el informe final del proyecto Hermes con código 37622⁶⁴.

Ensayos en Reactor por Lotes

Adicional a lo establecido en Anexo E para la operación del reactor, era necesario evitar el contacto del donante con el catalizador antes de tiempo, para esto se estableció un protocolo experimental que buscaba “encapsular” el catalizador dentro del aceite de palma. El tiempo de cada ensayo fue de 8 h⁶⁵, después de apagado el sistema, el reactor se dejó enfriar hasta temperatura ambiente para tomar una muestra final de la fase gaseosa y hacer el respectivo análisis por CG para confirmar la presencia de hidrógeno. Posteriormente se descargaba y se hacía el análisis de la fase líquida. A diferencia de la etapa de generación de hidrógeno donde al emplear tiempos de reacción más cortos, se requieren mayores relaciones catalizador-donante, para estos ensayos de mayor duración se usaron los valores más bajos de C/D desde 0,007 *m*.

Para el cálculo de las cantidades de donante, agua, solvente y aceite, se estableció que el volumen total debía ser 80 ml, se tuvo en cuenta la concentración de la solución acuosa del donante, y las relaciones catalizador-sustrato y sustrato-donante. La relación estequiométrica o teórica se determinó a partir de un balance de masa. Considerando la

⁶⁴<http://www.hermes.unal.edu.co/pages/Consultas/Proyecto.xhtml?idProyecto=37622>
(Desarrollado entre julio de 2017 y junio de 2019).

⁶⁵ El tiempo de 8 h se tomó con base en lo presentado por Hwang, K., et al. (Hwang et al., 2016) para la desoxigenación de aceite de jatropha con ácido fórmico, así como por Mao et al. (Mao et al., 2017) para la desoxigenación por APR de trioleína.

composición del aceite de palma y otras suposiciones que se presentan en el Anexo G, se llegó a los siguientes valores: 16,24 mol H₂/kg AP si la desoxigenación de los ácidos grasos sólo se da por HDO, siendo el máximo consumo de hidrógeno, de 9,16 mol H₂/kg AP si sólo se da por DCN y de 5,62 mol H₂/kg AP si sólo se da por DCX, cuando el consumo es mínimo. Entonces, en la práctica la relación estequiométrica se manejó entre 5,62 y 16,24 mol H₂/kg AP. Finalmente, con respecto al exceso de hidrógeno, se utilizó el menor valor recomendado, es decir 3 veces la relación teórica; teniendo en cuenta la relación teórica de la HDO presentada previamente, se obtuvo un valor de la relación D/S de 48,72 mol H₂/kg AP. El exceso de donante, *E*, se determina a través de la siguiente expresión (Ecuación 3.11):

$$E = \frac{D/S - (D/S)_{teórica}}{(D/S)_{teórica}} \quad (3.11)$$

En la Tabla 3-5 están los resultados del análisis de la fase gaseosa, apreciando como con una menor cantidad de catalizador, pero con un mayor tiempo de reacción se logran concentraciones considerables de hidrógeno en la atmósfera, superiores al 30%. Se corroboró que diluir y aumentar la relación C/D genera un efecto análogo en la generación de hidrógeno, y que no se hace, al contrario, es decir concentrar y disminuir dicha relación. Los ensayos con fórmico presentaron mayor generación de hidrógeno que los de etanol.

Tabla 3-5. Análisis de la fase gaseosa en exploración de la desoxigenación catalítica de AP con generación de hidrógeno In Situ, con 5% Pd/C y 5% Pt/C a 625 rpm, 200 °C.

No.	Catalizador (C)	Donante (D)	[D] Acuoso	Solvente	C/D [m]	% H ₂ [mol]	Y x10 ²	TOF [h ⁻¹]	Otros Gases
1	5% Pt/C	Etanol	17,12 M (99,9%)	-	0,007	3,4	0,56	2,16	CO, CH ₄
2			6,21 M (30,0%)	-	0,007	5,4	2,94	11,39	CH ₄
3		Ácido fórmico	1,10 M (5,0%)	-	0,007	0,52	4,01	15,55	CO
4			6,99 M (30%)	-	0,007	10,7	3,76	14,6	CO
5				Isooctano	0,007	26,0	9,14	35,47	CO, CH ₄
6			26,42 M (99,6%)	-	0,007	30,4	3,22	12,49	CO
7			-	0,007	38,4	4,01	15,55	CO	
8	5% Pd/C	Ácido fórmico	26,42 M (99,6%)	-	0,021	35,9	3,80	4,69	CO
9			6,99 M (30%)	Hexano	0,021	34,3	12,06	15,6	CO
10				Heptano	0,014	37,9	13,33	25,85	CO

Como ya había sido establecido, para garantizar que la generación de hidrógeno se dé solo por vía CTH, el donante debe estar puro, en el caso del ácido fórmico al 99,6% se observa que el catalizador de Pt tiene un comportamiento similar al de Pd, incluso empleando una menor relación C/D. Sin embargo, también se ratifica con estos resultados

que el uso de solventes, además de facilitar la posterior separación del producto (disuelto en éste) del catalizador, favorece la generación de hidrógeno; considerando eso sí que no se deben emplear disolventes parafínicos ramificados como el iso-octano, ya que son más fáciles de deshidrogenar, llevando posiblemente a la ruptura de grupos metilo como se observa con la generación de metano (Ver Ensayo No. 5), la cual sí era de esperarse en los ensayos que usan etanol como donante (No. 1 y No. 2), mientras que la de monóxido de carbono se presenta en todos los ensayos y se puede deber en parte a la DCN de los ácidos grasos.

En los ensayos en los que se empleó solvente orgánico, al finalizar se obtuvieron fases líquidas visibles, una orgánica y la otra acuosa, la primera con los productos de interés; cuando no se emplearon solventes, se observó la presencia de una masa pastosa, que presentaba mayor dificultad para separar el catalizador de los productos, además, estas muestras requirieron varios lavados y neutralizaciones para lograr reducir el valor ácido para poder ser analizadas, ya que inyectarlas con acidez alta afectaba la columna cromatográfica empleada; de hecho, en el Ensayo No. 8, una vez aislada la muestra, fue imposible inyectarla al GC, ya que su valor ácido estuvo por encima de 300 mg KOH/g.

El Ensayo No. 7, que presentó la mayor concentración de hidrógeno generado (38,4%), la muestra de la fase líquida orgánica debió diluirse en hexano en un factor de 538, para que el valor ácido se redujera hasta 0,58 mg KOH/g; al analizarse por GC se detectó la presencia de hidrocarburos, pero en una baja concentración, alrededor del 0,2% (p/p); este resultado es bastante reducido, si se compara este resultado con el ensayo de hidrotratamiento convencional en este mismo reactor, realizado bajo las mismas condiciones y el mismo catalizador (5% Pt/C), en el que se obtuvo 12,3% de hidrocarburos, es decir alrededor de 60 veces mayor. Esto puede deberse a que parece que cuando se trabaja con un donante tan concentrado (99,6%) como el fórmico, los sitios activos del catalizador se saturan de estas especies adsorbidas, obstaculizando el posterior hidrotratamiento de triglicéridos y la desoxigenación de ácidos grasos; este resultado también se presenta cuando se emplea el catalizador de 5% Pd/C, como se puede ver en el Ensayo No. 8, incluso con una mayor cantidad de catalizador.

En contraposición, el ensayo No. 3 también con el catalizador de 5% Pt/C pero con ácido fórmico diluido (5%) y sin solventes orgánicos, presenta la menor concentración de

hidrógeno en la atmósfera (0,52%). En éste también la fase orgánica final tuvo que ser tratada para separar el catalizador y el magneto, y posteriormente lavada, neutralizada y diluida en hexano para reducir el índice de acidez hasta 0,49 mg KOH/g, y poder analizar por GC la presencia de hidrocarburos, la cual fue de casi 0,6%, es decir tuvo una mejor producción de las especies deseadas respecto al ensayo No. 7. El análisis infrarrojo de esta muestra arrojó la presencia de polienos, alcoholes y ácidos grasos, es decir las especies intermedias descritas en el mecanismo de reacción. En ambos ensayos (No. 3 y No. 7), siendo la conversión del aceite de palma del 100%, el análisis por FTIR permitió identificar grupos carboxilo, lo que indica que los ácidos grasos parecen ser las especies intermedias que prevalecen.

En cuanto a los ensayos con etanol como donante, los análisis mostraron una baja presencia de hidrocarburos, cuando se empleó etanol absoluto (99,9%), en el ensayo No. 1, por ejemplo, se encontró la presencia ésteres etílicos de ácidos grasos (FAEEs por su nombre en inglés): etil palmitato, etil estearato y etil oleato; estos FAEEs sugieren que se presentó una transesterificación del aceite o una esterificación de los ácidos grasos generados con el exceso de alcohol que no había sido descompuesto.

En el ensayo No. 2, que emplea como donante etanol al 30%, no se detectó nada de interés en la muestra analizada por GC, solamente una gran cantidad de triglicéridos, lo que indica una muy baja conversión. En el resto de los ensayos, no se detectó presencia significativa de hidrocarburos, o la muestra no pudo ser inyectada al GC por su alto valor ácido.

Resumiendo, en todos los ensayos realizados con ácido fórmico, donde fue posible detectar la presencia de hidrocarburos, no se pudo establecer diferencias significativas en su papel de desoxigenación, aunque sí se observaron para la generación de hidrógeno.

Seguimiento de la Desoxigenación Catalítica con Generación de H₂ in situ

Para la prueba en el DSC-HP, en un crisol de 100 µl se incorporó el aceite de palma, junto con el donante y el catalizador. La composición de los 3 componentes dentro de la mezcla estuvo dada por las siguientes relaciones: D/S de 48,72 mol H₂/kg AP lo que representa el triple de lo requerido estequiométricamente, llevando la relación a 2,24 mg de

donante⁶⁶/mg de AP; C/D de 0,007 mol de fase activa de catalizador (ya sea Pd o Pt) por cada kg de donante. La presión se fijó en 50 bar con una atmósfera inerte de N₂. La temperatura se aumentó con una rampa de 10°C/min, desde 20 °C hasta 220 °C (etanol) o hasta 290 °C (ácido fórmico). Al terminar el ensayo, se pesó el crisol y se analizó el contenido por cromatografía. La idea es comparar los termogramas obtenidos con el flujo de calor del STA para cada caso. Como ya se mencionó anteriormente, los termogramas de los ensayos preliminares realizados en STA y DSC, se analizan y discuten en el siguiente capítulo cuando se aborde la caracterización de ambos catalizadores.

Los resultados de todos los ensayos para la Selección de Catalizadores ratifican que los catalizadores comerciales 5% Pt/C y %5 Pd/C son los más apropiados para evaluar el efecto del donante, y, en consecuencia, del mismo sistema catalítico en el Diseño de Experimentos. Pero antes es necesario revisar el efecto del tiempo mediante ensayos de mayor duración⁶⁷, así como definir la relación catalizador-sustrato más adecuada, acotando a la vez la proporción de donante que favorezcan la producción de hidrocarburos.

3.3.2 Evaluación en el Tiempo

Aunque con las variaciones introducidas se mejoró apreciablemente la concentración de hidrógeno por generación in situ, en los ensayos previos no se logró una importante producción de hidrocarburos, por lo que se programó la realización de ensayos de larga duración, con el catalizador 5% Pt/C para una relación donante-catalizador-sustrato fija, conservando las condiciones de agitación y temperatura (625 rpm, 200 °C) que se usaron en los ensayos previos.

El catalizador de Pt/C fue seleccionado para estos ensayos porque presentó los mejores resultados: concentración de hidrógeno en la fase gaseosa de 38,4% cuando se usó ácido fórmico como donante y relación catalizador-donante 0,007 molal. En estos nuevos

⁶⁶ Es prácticamente la misma cantidad tanto para el ácido fórmico como para el etanol, ya que en la generación de hidrógeno (CTH) para ambos por cada mol de cualquiera genera 1 mol de H₂, sabiendo además que las masas molares de los dos donantes es casi la misma: 46,03 g/mol para el ácido Vs. 46,07 g/mol para el alcohol.

⁶⁷ En la búsqueda también de la menor carga de catalizar posible a usar.

ensayos, la relación catalizador-donante se duplicó con respecto a la anterior; de otro lado, el exceso de donante fue tres veces el de la relación teórica, es decir 2,24 g de donante por cada g de AP. En todo caso, se evaluaron los dos donantes, cada uno con dos niveles de concentración. En la Tabla 3-6 se presentan las cantidades usadas en cada ensayo.

Tabla 3-6. Carga para los ensayos de larga duración /16 h). 625 rpm, 200 °C.

Masa	Ácido Fórmico		Etanol	
	5%	30%	30%	98.3%
Aceite de Palma, g	3,5232	10,6063	8,9630	20,8000
Donante (ac), g	158,0124	73,7600	66,9999	46,3000
5% Pt/C, g	0,2010	0,5995	0,5340	1,2074

Para el seguimiento se tomaron muestras de las dos fases cada 4 h, y se analizaron por cromatografía. También se hizo un muestro para análisis cuando finalizó cada ensayo a las 16 h, y luego del enfriamiento del reactor por convección libre, lo cual sucedía es de 8 a 10 h después de terminado el ensayo.

Los resultados del análisis de la fase gaseosa para los 4 ensayos se pueden apreciar en al Figura 3-6. La concentración de hidrógeno es muy superior cuando se emplea ácido fórmico, que, con etanol, el valor máximo (64,6% @ 8 h) en el ácido es alrededor de 14 veces mayor al máximo (4,8% @ 16 h) en el alcohol, lo que era de esperarse; entre mayor sea la concentración del donante, es mayor la concentración del hidrógeno generado.

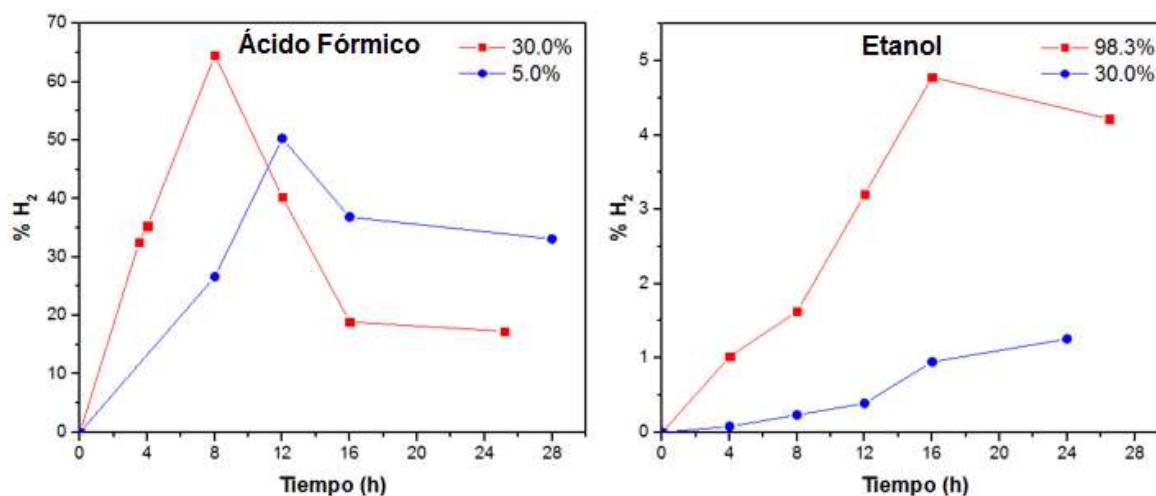


Figura 3-6. Evolución de la concentración de hidrógeno en la fase gaseosa para los ensayos de larga duración (16 h): ácido fórmico (izq.), etanol (der.).

De acuerdo a las cantidades de aceite de palma empleadas según la Tabla 3-6, suponiendo que una vez el hidrógeno transforme completamente los triglicéridos a hidrocarburos, y considerando las relaciones estequiométricas del Anexo G, se obtendría teóricamente para el ensayo de 5% de ácido fórmico una atmósfera de hidrógeno con las siguientes fracciones molares: 38,43% por solo HDO, de 20,74% por solo DCN y 17,17% por solo DCX; para el caso de 30% de ácido fórmico sería de: 35,85% por HDO, 19,30% por DCN y 16,04% por DCX; mientras que para el 30% de etanol: 38,40% por HDO, 20,72% por DCN y 17,16% por DCX; y finalmente para 98,30% de etanol: 37,52% por HDO, 20,22% por DCN y 16,77% por DCX.

En términos generales se puede apreciar que era de esperarse que las concentraciones de hidrógeno fueran levemente superiores empleando ácido fórmico, sin embargo, en la práctica mientras que las de fórmico están dentro de lo esperado, las de etanol están muy por debajo, lo que puede indicar que posiblemente no todo el alcohol se descarboniló para generar hidrógeno, sino que además siguió otras rutas de descomposición. También se observa que las soluciones menos concentradas de donante, finalmente generan atmósferas con una menor participación de hidrógeno residual, lo que solo se verifica cualitativamente con el ácido fórmico, mas no con el etanol. Sin embargo, se podría inferir que de acuerdo al ensayo con 5% de ácido fórmico, pareciera que se desarrolló en mayor medida por HDO, mientras que para el del 30% por DCX; en el caso del etanol, fue al contrario, la diluida del 30% por DCX, mientras que la concentrada al 98,30% por HDO.

También se observa que cuando el donante está menos concentrado se requiere de un mayor tiempo para llegar al máximo de hidrógeno generado, y se verifica que al estar más concentrado al inicio se da una mayor velocidad en la generación. El decrecimiento de la concentración de hidrógeno puede deberse a que posiblemente se consumió en reacciones en ambas fases y/o que hubo fugas en el sistema.

De otro lado, la evolución en la producción de hidrocarburos se puede ver en la Figura 3-7, con valores muy bajos en todos los casos, ya que, de darse conversión completa del aceite y la desoxigenación total de los ácidos grasos, se esperaría que la concentración teórica máxima de hidrocarburos en la fase orgánica sea de 100%. Similar a lo que sucede

en la fase gaseosa, a mayor concentración de donante, mayor generación de hidrocarburos.

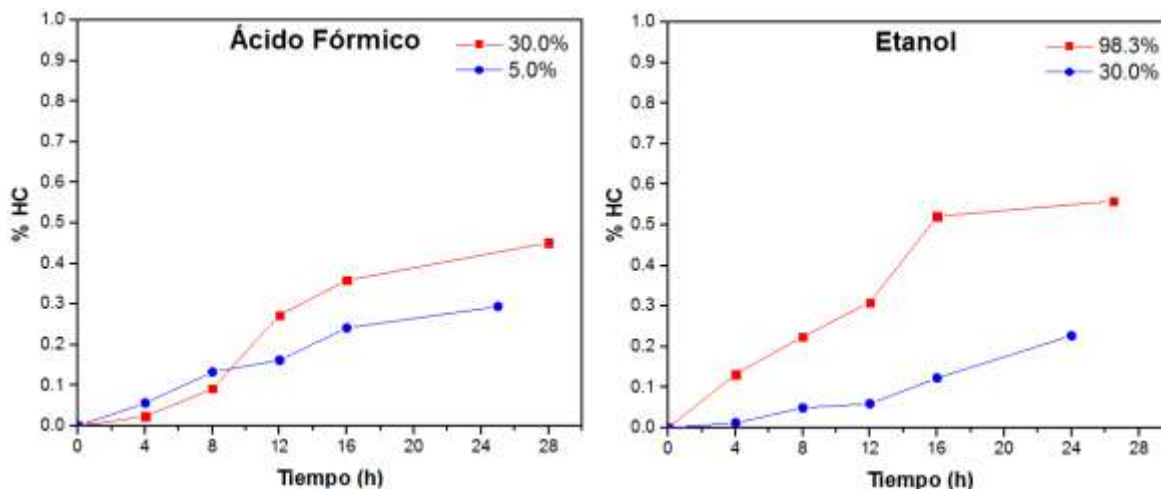


Figura 3-7. Evolución de la concentración de hidrocarburos en la fase líquida para los ensayos de larga duración (16 h): ácido fórmico (izq.) y etanol (der.).

Para el caso del ácido fórmico, se observa que durante las primeras 8 h la generación de hidrocarburos es levemente mayor cuando el ácido está menos concentrado, situación que no se presenta con el etanol; esto puede deberse a que el catalizador tiende a saturarse con las especies de fórmico entre más concentradas se encuentren, porque se enfoca en la producción in situ de hidrógeno como se evidencia en la Figura 3-6, mientras que para el etanol ocurre lo contrario, que entre más concentrado se favorece tanto la generación de hidrógeno como la obtención de hidrocarburos.

Así, para el ácido de mayor concentración, se observa una relación entre la evolución de la concentración de hidrógeno y la de hidrocarburos: la mayor velocidad en la producción de hidrocarburos después de las 8 h, cuando hay una gran cantidad de hidrógeno generado y disponible en el sistema, y ese consumo lleva a reducir la concentración de hidrógeno; lo anterior es un indicativo de la predilección del catalizador inicialmente por el proceso de descomposición del donante para generar hidrógeno que por la desoxigenación de ácidos grasos.

En los cromatogramas se observó, sin cuantificar, una alta presencia de especies intermedias, que de acuerdo a lo identificado con el GC-MS, el tiempo de residencia

corresponde a ácidos grasos en el caso de emplear como donante ácido fórmico, mientras a ésteres etílicos para el uso de etanol. En la mayoría de situaciones, cuando fue posible determinar, después de las 8 h la concentración de tripalmitina era menor al 0.5% lo que sugiere una alta conversión del aceite de palma.

Al ampliar el tiempo de reacción se logró aumentar notoriamente la generación de hidrógeno, pero no se logró lo que se esperaba, aumentar la producción de hidrocarburos. Lo anterior llevó a analizar que posiblemente no había suficiente cantidad de sitios catalíticos para la desoxigenación del aceite de palma, ya que al parecer se colmantan puesto que favorecen la generación de hidrógeno, por lo que el proceso de hidrotratamiento queda limitado por las especies intermedias. Así, el siguiente paso estuvo enfocado hacia la determinación de las proporciones apropiadas entre catalizador, donante y sustrato.

3.3.3 Delimitación de la Relación Catalizador-Donante-Sustrato

Se tomó como base el trabajo de Hwang (Hwang et al., 2016), para establecer unas condiciones de referencia. Los autores presentan las siguientes condiciones para la desoxigenación de aceite crudo de jatropha con ácido fórmico en solución acuosa al 30% como donante, y 5% Pd/C como catalizador; temperatura de reacción 340 °C, 4 h de tiempo de reacción y 300 rpm de velocidad de agitación: relación Sustrato-Catalizador de 10 en masa; relación Donante-Sustrato de 1 en masa; relación Catalizador-Donante de 0,1 a 0,3 también en masa. El valor de la relación Catalizador-Donante en términos de molalidad corresponde al intervalo 0,0016 *m* hasta 0,0047 *m*, pero de este momento en adelante se va a reportar como relación másica Donante-Catalizador, D/C.

De acuerdo con lo presentado en la referencia y los resultados propios previamente establecidos, los ensayos se realizaron en 6 etapas: (1) Con relaciones catalizador-sustrato y donante-sustrato (exceso) a la mitad de las de la referencia, durante 4 h. (2) Aumento de la relación catalizador-sustrato, manteniendo constante el exceso en el valor de la referencia, durante 8 h. (3) Con relaciones catalizador-sustrato de 0,05 y 0,10, un exceso de donante invariable pero mayor respecto a (2). (4) Ensayos con catalizador Pd/C y mezcla Pd/C-Pt/C, pero con excesos superiores al doble de la relación teórica. (5) Ensayos similares a los anteriores, pero con un menor exceso de donante. (6) Ensayos

con catalizadores de Pd/C y Pt/C en diferentes proporciones, pero solo de 4 h y con n-hexano como solvente, ya que en las primeras 5 etapas se empleó n-dodecano.

Adicionalmente, en estos ensayos se redujeron tanto el volumen de mezcla dentro del reactor, de 80 a 60 ml, como la velocidad de agitación de 600 a 500 rpm. De otro lado, la temperatura se incrementó de 200 °C a 300 °C para promover las reacciones de desoxigenación por DCNX de ácidos grasos, que fue la especie intermedia que predominó en los análisis de todos los ensayos anteriores; aunque a esta temperatura se defavorece la ruta por la HDO, el objetivo era incrementar la producción de hidrocarburos, pero sin dejar de hacer seguimiento a la relación HDO/DCNX. Como consecuencia del aumento en la temperatura, se modificó también la presión total del sistema.

Otra modificación importante durante estos ensayos fue el cambio de nitrógeno a helio como atmósfera inerte. Esto, debido a que se identificaron inconvenientes durante la cromatografía de muestras gaseosas en el equipo GC HP 5890 (Series A), dado que el TCD se saturaba con nitrógeno lo que afectaba la lectura reportada en el cromatograma; en todo caso, las desgasificaciones y purgas se siguieron haciendo con nitrógeno. Las condiciones para los ensayos de estas seis etapas (15 en total) y los resultados respecto a la concentración de hidrocarburos en la fase orgánica y la selectividad a hidrodeseoxigenación se presentan en la Tabla 3-7.

Tabla 3-7. Ensayos para el hidrot ratamiento in situ de aceite de palma. 300 °C, 500 rpm.

Etap a	No.	Catalizador	Solvente, Tiempo	D/S (%Exceso)	C/S (masa)	HC [%]	HDO/DCNX
1 ^a	1	Pd/C	n-C ₁₂ H ₂₆ , 4 h	0,15 (-80%)	0,05	16,8	0,048
2 ^a	2	Pd/C	n-dodecano, 8 h	0,30 (-60%)	0,01	2,80	0,250
	3	Pd/C		0,30 (-60%)	0,05	9,60	0,200
	4	Pd/C		0,30 (-60%)	0,10	13,4	0,077
	5	Pd/C		0,85 (14%)	0,05	5,04	0,250
3 ^a	6	Pd/C		0,86 (15%)	0,10	16,3	0,038
	7	Pd/C		2,20 (200%)	0,10	25,3	5,000
4 ^a	8	50% Pd/C-50%Pt/C		1,49 (100%)		42,2	1,429
	9	Pd/C		1,19 (60%)		57,5	0,125
5 ^a	10	50% Pd/C-50%Pt/C		1,06 (42%)		38,1	0,167
	11	Pt/C		1,21 (67%)		57,0	0,028
6 ^a	12	Pd/C		1,12 (62%)		25,8	0,083
	13	50% Pt/C-50% Pd/C		1,23 (68%)		55,7	0,030
	14	70% Pt/C-30% Pd/C		1,29 (71%)		54,2	0,029
	15	30% Pt/C-70% Pd/C		1,16 (64%)		28,1	0,091

Todas las anteriores pruebas se pueden analizar en dos momentos. En el primer momento, donde los ensayos se realizaron únicamente con Pd/C y n-dodecano como disolvente, se encontró que la relación másica aceite-catalizador de 10 (o su equivalente catalizador-aceite de 0,1) es la más adecuada para la generación de hidrocarburos, como se puede apreciar en la Figura 3-8, donde para efectos de visualización del lugar geométrico en dicha figura, se graficó no la relación S/C, sino la inversa C/S.

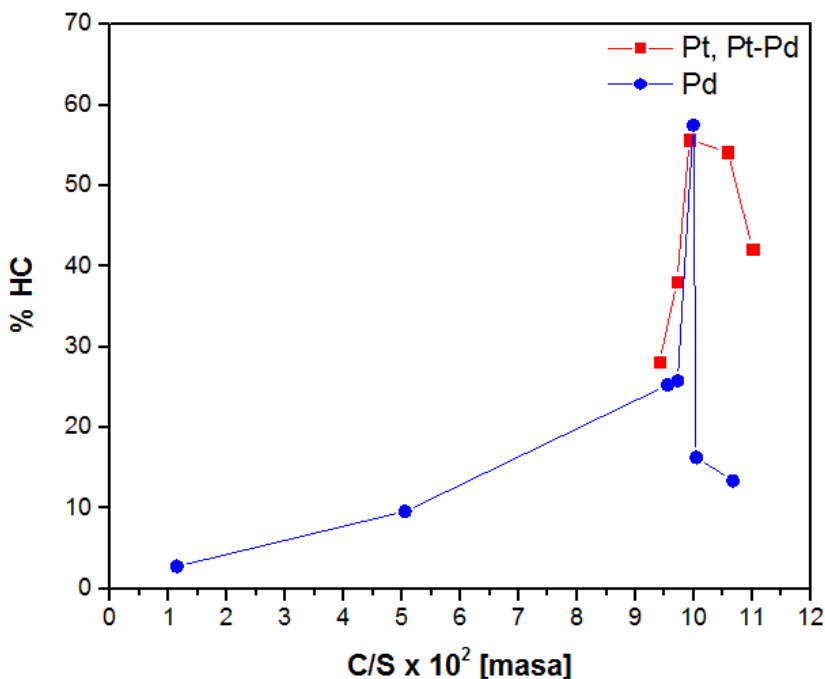


Figura 3-8. Efecto de la relación másica catalizador-sustrato en la conversión de aceite de palma a hidrocarburos.

En el segundo momento, se encontró que el exceso de hidrógeno mejora la conversión de los ácidos grasos a hidrocarburos. Cuando los excesos están por encima del doble requerido, cobra relevancia la desoxigenación de los triglicéridos en la vía de la HDO. En la tercera etapa, se realizaron ensayos con mezclas de catalizadores, basados en la alta capacidad del Pd para generar hidrógeno y la actividad del Pt para desoxigenar los triglicéridos. La incorporación de Pt/C a las mezclas hace que los contenidos de hidrocarburos sean superiores a los de los ácidos grasos. En la etapa final se utilizó n-hexano como solvente y se realizaron reacciones demostrando que 4 h son suficientes para lograr altas conversiones hacia hidrocarburos, principalmente por Pt/C. La Figura 3-9 muestra que la convergencia entre los valores óptimos de %HC, ocurre cuando el exceso está entre el 60-70% (aproximadamente una relación másica donante-aceite de 1,2 y una

relación másica catalizador-donante de 0,1). Además de H_2 , también se observó la formación de CO y CH_4 .

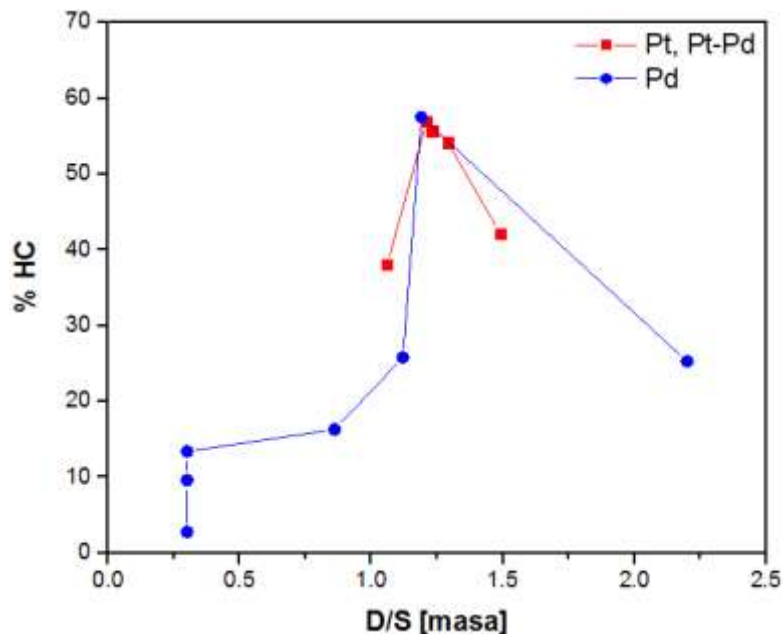


Figura 3-9. Efecto de la relación másica donante-aceite en la conversión de aceite de palma a hidrocarburos.

Las modificaciones realizadas en estos ensayos experimentales han conseguido el objetivo de aumentar la fracción de hidrocarburos generada, consiguiendo completar la conversión de intermedios, como los ácidos grasos, a hidrocarburos. En la Tabla 3-8 se organizaron los anteriores 15 ensayos en orden creciente según la generación de hidrocarburos, presentando los resultados no solo de concentración de los mismos y selectividad, sino que adicionalmente se exponen los valores de la concentración de hidrógeno en la atmósfera y la conversión del aceite de palma.

Las conversiones en todos los ensayos fueron superiores al 99,5%, por lo que la reacción de 4 h parece ser suficiente. Si bien se pretendía que todos los ensayos tuvieran excesos del 70%, en la práctica algunos estuvieron por encima o por debajo de este valor. Esto significa que aún es necesario seguir explorando para encontrar el valor óptimo que maximice la conversión a hidrocarburos, que parece estar entre el 70 y el 100%.

Además de lo anterior, considerando la relación sustrato-catalizador usada por Hwang (Hwang et al., 2016), se realizó un ensayo de hidrotratamiento convencional como

referencia, el cual se desarrolló durante 8 h con una atmósfera de 50 bar de hidrógeno en que se encontró que alrededor del 20% de la mezcla final corresponde a hidrocarburos, mientras que en el ensayo con generación de hidrógeno a partir de ácido fórmico con la misma relación catalizador-aceite y donante-aceite, el 13,4% son hidrocarburos, donde la vía de DCNX predomina casi trece veces sobre la HDO, lo que corresponde al Ensayo No. 4. Lo anterior puede deberse a que como se siguió el trabajo de Hwang (Hwang et al., 2016), y en ese caso, se trabajaba con aceite de jatropha, el donante (y por lo mismo el hidrógeno) pasó a ser el reactivo límite y, bajo estas condiciones, la desoxigenación toma esa ruta. No se consideraron posibles efectos del tiempo de reacción y el tipo de solvente.

Tabla 3-8. Resultados de ensayos para el hidrotreamiento in situ de aceite de palma para el aumento de la producción de hidrocarburos. 300 °C, 500 rpm.

#	Catalizador	D/S (%Exceso)	S/C	Solvente	HC %	HDO/ DCNX	H ₂ %	X %
2	Pd/C	0,30 (-60%)	87,72	dodecano	2,80	0,250	19,5	97,5
5		0,85 (14%)	19,53		5,04	0,250	53,2	91,0
3		0,30 (-60%)	19,80		9,60	0,200	21,3	99,1
4		0,30 (-60%)	9,37		13,4	0,077	25,3	99,8
6		0,86 (15%)	9,96		16,3	0,038	52,2	92,1
1		0,15 (-80%)	19,01		16,8	0,048	48,1	99,5
7		2,20 (200%)	10,47		25,3	5,000	-	99,8
15	30% Pt/C-70% Pd/C	1,16 (64%)	10,63	hexano	28,1	0,091	65,6	99,8
12	Pd/C	1,12 (62%)	10,29		25,8	0,083	45,3	99,5
10	50% Pd/C-50%Pt/C	1,06 (42%)	10,30	dodecano	38,1	0,167	36,3	99,5
8		1,49 (100%)	9,09		42,2	1,429	11,1	99,9
14	70% Pt/C-30% Pd/C	1,29 (71%)	9,45	hexano	54,2	0,029	47,4	99,9
13	50% Pt/C-50% Pd/C	1,23 (68%)	10,08		55,7	0,030	46,6	99,6
11	Pt/C	1,21 (67%)	10,63		57,0	0,028	35,4	99,9
9	Pd/C	1,19 (60%)	10,01	dodecano	57,5	0,125	45,2	99,6

Como se mencionó, el ensayo No. 4 (2ª Etapa) es el que tiene las condiciones idénticas en cuanto al ensayo de referencia, y se observa que, con condiciones más favorables en cuanto a la cantidad de donante y catalizador respecto al aceite, además del tiempo, apenas se acerca al resultado en cuanto a la generación de hidrocarburos del Ensayo No. 1. Sin embargo, se observa en los ensayos de la 2ª Etapa, que al incrementar la relación catalizador-aceite manteniendo una relación donante-aceite en defecto, la concentración de hidrocarburos aumenta; además que las relaciones donante-aceite demasiado pequeñas (como 0,01) no son convenientes para la generación de hidrocarburos.

En la 3ª Etapa se confirma que con otra relación mayor donante-aceite respecto a la anterior (esta vez en exceso), también se presenta un aumento en la generación de hidrocarburos, observando que al doblar la cantidad de catalizador se triplica la concentración de hidrocarburos; el ensayo No. 6 se acerca al ensayo No. 1 respecto a la generación de hidrocarburos. Dentro de las rutas, se encontró que al usar 0,1 como relación catalizador-sustrato, la DCNX se ve favorecida sobre la HDO en casi 25 veces, mientras que cuando se utiliza una relación catalizador-aceite de 0,05, la relación se reduce unas 6,6 veces, lo que es similar a los resultados de las pruebas anteriores.

En la 4ª Etapa se observa que el tener una relación donante-catalizador en exceso o sobreestequiométrica, se favorece la generación de hidrocarburos, ya que al pasar de un exceso del 15% de la 3ª Etapa a 200% en el Ensayo No. 7, se tienen un aumento del 55,2% en la concentración de hidrocarburos, manteniendo la relación catalizador-sustrato en 0,1 con el mismo sistema catalítico, y superando notablemente el Ensayo No. 1; luego en el Ensayo No.8 al reducir el exceso a 100% y con una mezcla equimásica de catalizadores 5% Pd/C con 5% Pt/C se logra un incremento muy importante en la generación de hidrocarburos, llegando hasta un 42,2% de concentración, mas de dos veces y media la del ensayo No. 1. A pesar de que se incrementó notablemente la proporción de hidrocarburos generados, se reduce la selectividad a hidrodeseoxigenación, pero llaman la atención los valores obtenidos en HDO/DCNX de los ensayos 7 y 8.

Cuando se utilizaron mezclas de catalizadores, se obtuvo un 25% más de hidrocarburos de interés respecto al ensayo en el que solo se usó Pd/C como catalizador, de los cuales aproximadamente 4/5 corresponden a HDO. En el Ensayo No. 8 con una mezcla equimásica de catalizadores Pd/C y Pt/C, los hidrocarburos de interés aumentaron al 42%, de los cuales, un 5% más se dió por HDO que en el Ensayo No. 7 pero la proporción de DCNX casi se cuadruplicó. Quizás, la ruta DCNX aumentó porque en este ensayo se produjo una la fuga que redujo la presencia de hidrógeno, llevando a que prevaleciera el efecto térmico.

Al aumentar el exceso de hidrógeno se consigue una mayor conversión de ácidos grasos a hidrocarburos. Además, se confirma que el exceso de hidrógeno favorece la conversión en la desoxigenación por la vía HDO, ya que hay más hidrógeno disponible para las

reacciones respectivas. Sin embargo, el principal problema es tener un producto con un alto valor ácido, cuando se utiliza ácido fórmico como donante de hidrógeno.

En la 5ª Etapa al reducir el exceso, llevándolo a un 60% y empleando 5% Pd/C se obtiene el valor más alto de hidrocarburos, con un 57%, superando en proporción a los ácidos grasos, como se observa en el Ensayo No. 9. Para lograr este aumento significativo en la producción de hidrocarburos, los ácidos grasos como intermedios, se reducen para convertir en hidrocarburos. Así, la tendencia parece indicar una mayor proporción de catalizador de aceite y/o una mayor cantidad de ácido fórmico al aceite de palma para garantizar un mayor exceso de hidrógeno. Al seguir reduciendo, y llevar a un 42% de exceso, pero con el sistema catalítico de mezcla, se cae la concentración de hidrocarburos a 38%, que corresponde al Ensayo No. 10.

En la fase final, o 6ª Etapa, se puede observar que, aunque el catalizador Pt/C genera menos hidrógeno, en el proceso global favorece la generación de hidrocarburos frente al Pd/C. El uso de Pt/C permitió alcanzar mayores contenidos de hidrocarburos que de ácidos grasos. La mezcla tiende a tener un efecto sinérgico, sin embargo, con un desempeño hacia la producción de hidrocarburos por debajo del catalizador de Pt/C, es decir que la adición de Pt/C a Pd/C mejora el proceso, pero no al nivel de Pt/C solo. Pd/C tiende a reducir la prevalencia de la ruta DCNX sobre HDO, aunque sigue siendo predominante. Comparando con respecto a los ensayos con n-dodecano, el uso de n-hexano generó una mayor cantidad de CO, lo que indica que favoreció la vía de DCX/DCN sobre HDO.

Es importante señalar que en estos ensayos se aprendió que hay que evitar desfogar el sistema, ya que, al despresurizar, el n-hexano se evapora parcialmente apareciendo como condensado, cantidad que puede variar según la reducción de la presión durante el desfogue que depende a su vez de la temperatura de operación. Estas pérdidas pueden llegar hasta el 35%, y hay que considerar que la formación de gases a partir del hidrotratamiento del aceite se estima en un 20%, sin contar otros gases diferentes al hidrógeno generados en la CTH+APR del donante. Para ello es necesario fijar la menor presión inicial posible en el sistema que permita que el incremento de presión debido al aumento de temperatura y número de moles, mantenga los reactivos y solventes en fase líquida y que no superen la presión máxima permitida por la válvula de alivio.

3.4 Diseño de Experimentos

Para el diseño de experimentos se consideran como variables independientes el tiempo de reacción, la temperatura, el tipo de catalizador, el tipo de donante, la concentración del donante, la relación másica donante-aceite, la relación catalizador-aceite, la presión inicial de He, la agitación, el solvente y el tipo de reactor. Como variables de respuesta (*VR*) se tienen 4 variables: el porcentaje másico de hidrocarburos, %*HC*; la selectividad, *HDO/DCNX*; la concentración de hidrógeno generado %*H*₂; y la conversión de triglicéridos, *X*.

De acuerdo con la revisión de la literatura ya presentada en secciones anteriores, las limitaciones de recursos, disponibilidad de equipos y la pre-experimentación realizada, algunas de las variables independientes fueron fijadas. Adicionalmente respecto a los fenómenos de transporte que ocurren en el sistema, se considera que no se presentan limitaciones tanto en la transferencia de masa como en la transferencia de calor, ya que a nivel externo se emplean altas velocidades de agitación (mayor a 500 rpm) y una alta presencia de catalizador, mientras que a nivel interno el tamaño del grano facilita la difusión intrapartícula; mayores detalles de las restricciones del transporte en los procesos heterogéneos están disponibles en la información del Anexo H.

3.4.1 Parámetros o Factores Fijos

- **Tipo de Reactor:** Reactor STR de alta presión en operación por lotes (Batch) de 300 ml.
- **Tiempo de Reacción:** En la literatura se realizan reacciones de desoxigenación con duraciones entre 4 a 8 h. De acuerdo a los ensayos preliminares se encontró que al cabo de la hora de iniciar el calentamiento ocurre la máxima generación de hidrógeno (por el aumento de presión y la concentración del mismo) al emplear ácido fórmico como donante. Tampoco se observaron diferencias significativas entre los ensayos de 4 h y los de 16 h respecto a la desoxigenación del aceite de palma. De esta forma y de acuerdo a los ensayos exploratorios, se decidió realizar durante 4 h.

- **Agitación:** Para evitar que la transferencia de masa controle la velocidad del proceso, la reducción de los efectos difusionales en un reactor Slurry se puede lograr aumentando la carga de catalizador. Las limitaciones de transporte tanto de calor y de masa también se eliminan con altas velocidades de agitación para que los gradientes de temperatura y concentración sean despreciables (Perego & Peratello, 1999). De acuerdo con la revisión bibliográfica y los ensayos de pre-experimentación, se fijó un valor de 500 rpm, que favorece el control de la plancha de agitación magnética. El objetivo de tener estos valores es garantizar que la transferencia de masa no controle el proceso.
- **Concentración de Donante:** En la gran mayoría de reportes utilizan el ácido fórmico al 30%, durante la pre-experimentación se realizaron pruebas con concentraciones del 5%, 30% y 99.6%; se encontró que al 5% se tuvo una baja generación de hidrocarburos, y al 99.6% el catalizador se desactiva por la vigorosa reacción para generar hidrógeno, mientras que para el etanol no se encontraron mayores diferencias entre el 30% y el 98.3%. Así, se definió una concentración del 30% en fase acuosa para los dos donantes (ácido fórmico y etanol), por lo que no solamente ocurrirá CTH, sino también APR.
- **Presión Inicial de Helio:** El objetivo de esto es tener una atmósfera inerte y una presión mínima para mantener el donante en fase líquida. Los ensayos con ácido fórmico y n-hexano mostraron que con 2 bar de presión de Helio iniciales era suficiente; por lo que se decidió emplear 3 bar cuando se realicen ensayos con ácido fórmico como donante y 9 bar cuando sea con etanol.
- **Solvente:** La mayoría de fuentes consultadas reportan el uso de solventes como el dodecano, el ciclohexano, hexano, heptano, decalina, tetralina, xileno, acetato de etilo, agua, etanol, metanol, entre otros. El etanol queda descartado porque es uno de los donantes empleados. El dodecano no tiene un efecto tan marcado en la donación de hidrógeno como la tetralina (Ding et al., 2018). El ciclohexano, presenta un efecto similar al dodecano respecto a favorecer la desoxigenación de aceites (Xie et al., 2019), sin embargo el punto normal de ebullición del dodecano (216,2°C) es mucho mayor que del ciclohexano (80,75°C), n-heptano (98°C) y el hexano (68°C), lo que ofrece mayores ventajas para mantener la reacción en fase líquida. Cuando solamente se emplea agua como solvente, ocurre una reacción hidrotérmica que genera iones hidronio que puede inhibir la desoxigenación, ya que estos entran a competir con los mismos iones del

grupo carboxilo de los ácidos grasos (Tian et al., 2017). Sin embargo, en sistemas líquidos bifásicos con una fase oleosa y otra acuosa, la presencia de agua favorece la desoxigenación de glicéridos y/o ácidos grasos ya que se presenta un efecto sinérgico donde el agua estabiliza al grupo carboxilo, y el solvente orgánico la cadena carbonada, reduciendo la energía de activación (Xie et al., 2019). De esta forma, los solventes orgánicos que tengan una gran similitud en cuanto a número de carbonos y forma de las cadenas hidrofóbicas de los ácidos grasos son los más aconsejables. En este caso donde los ácidos grasos que provendrían del aceite de palma una vez se saturan y desdoblen sus glicéridos, serían el palmítico (C16:0) y el esteárico (C18:0), así el solvente más indicado sería el n-dodecano, y al estar el donante polar en la fase acuosa se potencia el favorecimiento hacia la obtención de hidrocarburos; el donante se encuentra en fase acuosa debido a su alta actividad.

Un problema con el dodecano fue su disponibilidad y costo, por lo que, teniendo en cuenta que en los ensayos preliminares se trabajó con n-hexano y n-dodecano, se decidió usar una mezcla de los dos solventes con una relación másica dodecano-hexano de 2,5, ya que el hexano ayuda a “rendir” el dodecano que está limitado.

- **Relación Sustrato-Catalizador:** A partir de la pre-experimentación se encontró que una relación másica de aceite a catalizador de 10 era la más adecuada. Se realizaron ensayos con 20, 100 y menores a 100, pero ninguna fue tan satisfactoria. En los reactores de suspensión heterogénea, o slurry, modelo similar al tanque agitado discontinuo que se está utilizando, la transferencia de masa requiere no solo una alta agitación, sino una mayor cantidad de catalizador con respecto a los reactivos, para evitar las resistencias difusionales.

3.4.2 Variables de Entrada o Factores

- **Tipo de Donante:** De acuerdo a revisiones y discusiones anteriores se habían seleccionado el etanol y el ácido fórmico como fuentes de hidrógeno in situ.
- **Tipo de Catalizador:** Por disponibilidad, y de acuerdo con los resultados preliminares, se utilizaron los catalizadores de 5%Pd/C y 5% Pt/C. El primer tiene una alta actividad en la generación de hidrógeno, mientras que el segundo en la desoxigenación del aceite

de palma, por lo que se asume que la mezcla puede generar una sinergia, así que se estudió también una mezcla. Se probaron como sistemas catalíticos el Pt/C, el Pd/C y una mezcla de 50% Pt/C con 50% Pd/C (equimásica).

- **Temperatura:** La temperatura de 300°C favoreció la conversión por la ruta de DCX-DCN sobre la HDO, pero, como aspecto positivo, aumentó la conversión general hacia hidrocarburos; de otro lado, en ensayos previos realizados a 200 °C, la conversión era menor, aunque la HDO tenía mayor incidencia. Se decidió entonces evaluar como niveles de este factor 250 °C y 300 °C.
- **Relación Donante/Aceite (% Exceso de H₂):** En los ensayos previos se encontró que excesos entre el 60-70% que corresponde a relaciones másicas de 1,1 a 1,125, favorecen el proceso. De otro lado, con respecto al hidrógeno gaseoso, en la literatura consultada se plantea que la dosificación debe ser de 3 a 5 veces la requerida teóricamente (Srifa et al., 2014), sin embargo, un alto exceso puede saturar los sitios activos del catalizador generando una pérdida de selectividad (Yang et al., 2014). Si sólo ocurriera la desoxigenación por HDO, la hidrogenación de los triglicéridos del aceite de palma hasta los alcanos normales C16 y C18 requeriría 16,24 mol H₂/kg Aceite de Palma (Anexo G), mientras que, si ocurriera por DCX hacia parafinas lineales C15 y C17, se necesitaría 5,62 (casi la tercera parte del primero). En los ensayos previos, se verificó que excesos por encima del 100% favorecen la HDO sobre la DCNX, pero hay una pérdida general de conversión desde los ácidos grasos hacia los hidrocarburos.

De acuerdo con lo anterior, para el diseño experimental se definieron cuatro (4) factores con dos niveles, excepto en el tipo de catalizador, en este factor se tienen tres (3) niveles. La Tabla 3-9 presenta el resumen de las condiciones experimentales.

Tabla 3-9. Factores del diseño de experimentos.

Factor	Tipo	Niveles	Valores
Catalizador (<i>C</i>)	Cualitativo	3	Pt/C, Pd/C, mezcla Pt/C-Pd/C
Donante (<i>D</i>)	Cualitativo	2	Ácido Fórmico (<i>AF</i>), Etanol (<i>EtOH</i>)
Exceso H ₂ (<i>E</i>)	Cuantitativo	2	50%, 100%
Temperatura (<i>T</i>)	Cuantitativo	2	250 °C, 300 °C

3.4.3 Tipo de Diseño

Teniendo en cuenta la presencia de variables cualitativas y cuantitativas, se seleccionó un diseño factorial con dos réplicas, ya que permite hacer análisis 2^k por bloques como se explicará más adelante. El total de experimentos considerando las réplicas fue de 48, de esta forma este diseño es el modelo elegido. En la Tabla 3-10 se presentan las condiciones de cada uno de los 24 ensayos con respecto a los factores definidos.

Tabla 3-10. Ensayos del diseño de experimentos.

No.	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i> [%]	<i>T</i> [°C]
1	Pt/C	AF	50	250
2				300
3			100	250
4				300
5		EtOH	50	250
6				300
7			100	250
8				300
9	Pd/C	AF	50	250
10				300
11			100	250
12				300
13		EtOH	50	250
14				300
15			100	250
16				300
17	Mezcla Pt/C - Pd/C	AF	50	250
18				300
19			100	250
20				300
21		EtOH	50	250
22				300
23			100	250
24				300

3.4.3.1 Modelo Matemático

El modelo matemático del diseño de experimentos se presenta a través de la siguiente Ecuación (3.11):

$$\begin{aligned}
 VR_{ijkl} = & \mu + C_i + D_j \\
 & + E_k + T_l + (CD)_{ij} + (CE)_{ik} + (CT)_{il} + (DE)_{jk} + (DT)_{jl} + (ET)_{kl} \\
 & + (CDE)_{ijk} + (CDT)_{ijl} + (CET)_{ikl} + (DET)_{jkl} + (CDET)_{ijkl} + \epsilon_{m(ijkl)}
 \end{aligned} \quad (3.11)$$

con $i = 1, 2, 3$; $j = 1, 2$; $k = 1, 2$; $l = 1, 2$; $m = 1, 2$

donde:

- VR_{ijklm} : Es una de las cuatro variables de respuesta ($\%HC, HDO/DCNX, \%H_2$ y X) en la muestra del m -ésimo ensayo con el i -ésimo catalizador (C), el j -ésimo donante (D), el k -ésimo exceso de H_2 (E) y la l -ésima temperatura (T).
- μ : Media de la variable de respuesta.
- C_i : El efecto del i -ésimo catalizador (C).
- D_j : El efecto del j -ésimo donante.
- E_k : El efecto del k -ésimo exceso de H_2 , en %.
- T_l : El efecto de la l -ésima temperatura, en °C.
- $(CD)_{ij}$: Interacción entre el i -ésimo catalizador (C) y el j -ésimo donante (D).
- $(CE)_{ik}$: Interacción entre el i -ésimo catalizador (C) y el k -ésimo exceso de H_2 (E).
- $(CT)_{il}$: Interacción entre el i -ésimo catalizador (C) y la l -ésima temperatura.
- $(DE)_{jk}$: Interacción entre el j -ésimo donante (D) y el k -ésimo exceso de H_2 (E).
- $(DT)_{jl}$: Interacción entre el j -ésimo donante (D) y la l -ésima temperatura (T).
- $(ET)_{kl}$: Interacción entre el k -ésimo exceso de H_2 (E) y la l -ésima temperatura (T).
- $(CDE)_{ijk}$: Interacción entre el i -ésimo catalizador (C), el j -ésimo donante (D) y el k -ésimo exceso de H_2 (E).
- $(CDT)_{ijl}$: Interacción entre el i -ésimo catalizador (C), el j -ésimo donante (D) y la l -ésima temperatura (T).
- $(CET)_{ikl}$: Interacción entre el i -ésimo catalizador (C), el k -ésimo exceso de H_2 (E) y la l -ésima temperatura (T).
- $(DET)_{jkl}$: Interacción entre el j -ésimo donante (D), el k -ésimo exceso de H_2 (E) y la l -ésima temperatura (T).
- $\epsilon_{m(ijkl)}$: El error experimental para la medición de una de las cuatro variables de respuesta en la muestra para en el m -ésimo ensayo con el i -ésimo catalizador (C), el j -ésimo donante (D), el k -ésimo exceso de H_2 (E) y la l -ésima temperatura (T).

3.4.3.2 Diagrama de Análisis de Estructuras

En la Figura 3-10 se presenta el diagrama de estructuras, base para desarrollar la ANOVA.

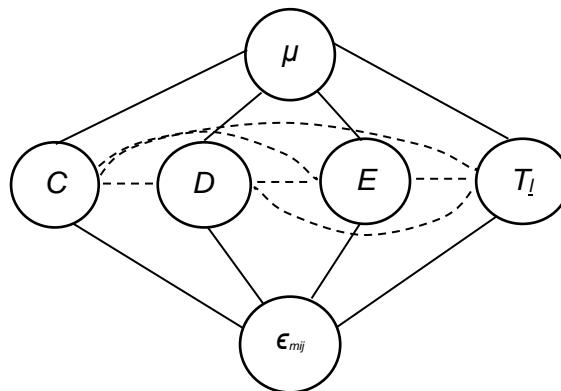


Figura 3-10. Diagrama de estructuras del modelo para el diseño de experimentos.

Finalmente, en la Tabla 3-11 se presenta el Análisis de Varianza o ANOVA la cual permite analizar si cada factor y sus interacciones presentan un efecto significativo sobre la variable de respuesta en cuestión, además de determinar el error y posteriormente el coeficiente de determinación, R^2 , que indica el grado en el que el modelo explica los datos experimentales. En el desarrollo de la Tabla ANOVA, se requiere un modelo matemático, el cual se encuentra de forma completa en el Anexo I, donde para cada una de las Fuentes de Variación se determinan: los Grados de Libertad, GL ; la Suma de Cuadrados del Error, SC ; el Cuadrado Medio del Error, CM ; el Estadístico de Prueba, F , y su Valor Crítico, F_c , (para un nivel de significancia del 5%); y el valor p ($p - valor$). Considerando cada uno de los 6 bloques, el diseño factorial 2^2 se presenta en el Anexo J.

Tabla 3-11. Tabla ANOVA para el diseño de experimentos.

Fuente de Variación	GL	SC	CM	F	F_c	$p - valor$
Catalizador (C)	2					
Donante (D)	1					
Exceso (E)	1					
Temperatura (T)	1					
CD	2					
CE	2					
CT	2					
DE	1					
DT	1					
ET	1					
CDE	2					
CDT	2					
CET	2					
DET	1					
$CDET$	2					
Error (ϵ)	24					
TOTAL	47					

3.4.4 Ejecución

Adicional a los métodos, técnicas y procedimientos ya presentados en secciones anteriores y en los Anexos, se siguieron los siguientes protocolos para garantizar el éxito en cada uno de los 48 los ensayos del diseño de experimentos.

3.4.4.1 Elaboración de Cargas

Primero, los catalizadores de 5% Pt/C y 5% Pd/C se activan a la condición establecida de una 200 °C con una rampa de 2°C/min en una atmósfera de presión inicial de 10 bar compuesta por 30% H₂/70 %N₂ (mol), habiendo purgado con nitrógeno por lo menos 3 veces de acuerdo al protocolo. Posteriormente, se preparan las cargas de acuerdo con las instrucciones de la Sección 3.3.1.3 “Desoxigenación Catalítica con Generación de Hidrógeno In Situ”, empleando 0,23 g de catalizador y 2,3 g de aceite de palma, para garantizar que la relación S/C tenga un valor de 10.

3.4.4.2 Formulación

De acuerdo con la información dada en la Tabla 3-12, se debe pesar cada una de las sustancias para hacer la operación de preparación del lote a cargar en el reactor STR. Para la adición del donante se requiere mucha precisión por lo que se hizo con una balanza analítica, evitando así el uso de micropipetas; lo anterior para garantizar la relación D/S o de exceso de hidrógeno. La relación de volumen entre el dodecano y el hexano es de 1,5 a 1. De acuerdo a reportes de literatura, en el caso de CTH+APR para optimizar la selectividad hacia hidrocarburos se recomienda una relación volumétrica dodecano/agua de 70/30 (Mao et al., 2017), lo que se tuvo en cuenta para definir la cantidad de dodecano, además del volumen líquido al inicio de reacción, como se aprecia en la Tabla 3-12, donde dichas proporciones están entre 2,1 y 3,2.

Tabla 3-12. Formulación del lote para cada ensayo del diseño de experimentos.

Masas	Exceso [%]	Donante [g]	Agua [g]	Dodecano [g]	Hexano [g]	Helio [bar]
Ácido Fórmico	50	2,5841	6,03	14,33	8,54	3
	100	3,5014	8,18	13,03	7,76	
Etanol	50	2,5864	6,03	15,26	9,10	9
	100	3,5040	8,18	14,31	8,53	

4. Análisis de Resultados

En este Capítulo inicialmente se presentarán y discutirán los resultados de los 48 ensayos del diseño de experimentos. Posteriormente, se presentan las variables de respuesta establecidas en el diseño de experimentos propuesto. A continuación, se desarrolla un análisis estadístico, para validar y comprender más exactamente los efectos de los diferentes factores estudiados (catalizador, donante, exceso y temperatura), sobre cada una de las cuatro variables de respuesta: proporción de hidrocarburos obtenidos, selectividad hacia la ruta de la hidrogenación, concentración de hidrógeno y conversión. También se presentarán los resultados de los ensayos de referencia, para desarrollar una discusión comparativa de los resultados obtenidos.

Luego, a la luz de la caracterización de los dos sistemas catalíticos seleccionados, contrastando las propiedades entre su estado fresco y usado, se presenta el análisis que permite evaluar con mayor claridad el comportamiento de los catalizadores, así como el efecto del tipo y cantidad de donante en el proceso de producción de biodiésel no éster, en lo relacionado con las rutas de transferencia catalítica y reformado para la producción de hidrógeno, y las de hidrogenación, descarbonilación y descarboxilación para la desoxigenación de ácidos grasos durante el hidrotreamiento de triglicéridos. A lo largo de todo el Capítulo, las observaciones y hallazgos encontrados, en la medida de lo posible, se cotejan y contrastan con estudios similares disponibles en la literatura que fueron considerados.

4.1 Resultados Diseño de Experimentos

A partir de la información diligenciada en el Formato presentado en el Anexo K para cada ensayo y su réplica, se construyó la Tabla 4-1; en esta se indica la presión máxima que alcanzó el sistema, que se utilizó para calcular el incremento de presión por el cambio en

el número de moles (presión autógena), ΔP_a , referenciado a la condición inicial de temperatura y presión, P_i ; la distribución de la masa de los componentes en las fases líquida (Liq.) y gaseosa (Gas.) se halló mediante un balance total de materia, mientras que para las especies en cada fase se hizo con base en los análisis cromatográficos. Para la fase líquida orgánica, se determinó el contenido de ácidos grasos, AG, (palmítico, esteárico y oleico) e hidrocarburos, HC, (alcanos normales desde C-15 hasta C-18), cuyos resultados se presentan en la Tabla 4-2, en la cual también aparece la fracción másica de aceite de palma (AP), cuya presencia se detectó en sólo seis (6) ensayos (Ensayos 1-I, 9-II, 18-I, 18-II, 19-II y 24-II); la proporción másica de la fase líquida acuosa se estableció por balance de materia. Es importante señalar que en ninguno de los ensayos se detectó la presencia de donantes en las muestras, lo que permite inferir que se descompuso completamente y/o reaccionó durante el proceso. Finalmente, la composición en fracciones molares de la fase gas se determinó por cromatografía y se reporta en la Tabla 4-3.

Para el caso de la presión autógena, se observa que los mayores valores se obtuvieron cuando se empleó como donante ácido fórmico, con un exceso del 100% a 300 °C; en estos ensayos, la presión del sistema aumentó en promedio 12 veces, y dicho incremento fue independiente del sistema catalítico. Los menores incrementos se presentaron cuando se utilizó etanol como donante, con exceso del 50% a 250 °C; en esos ensayos el incremento medio fue de 2,5 veces. Entonces, la tendencia está de acuerdo con lo esperado, de que esta presión aumente debido a la presencia de una mayor cantidad de donante que sufre una mayor descomposición a medida que aumenta la temperatura, considerando adicionalmente la mayor disposición del ácido fórmico para generar gases que el etanol con los catalizadores monometálicos empleados. Un resultado anómalo en este sentido, corresponde al ensayo 11-I, que presenta una desviación con respecto a su réplica (11-II) cercana al 45%, y cuyo resultado se asocia a posibles fugas.

Tabla 4-1. Presiones autógenas y distribución de fases obtenidas en cada ensayo.

No.	R	C	D	E [%]	T [°C]	$P_{m\acute{a}x.}$ [bar]	ΔP_a [bar]	$\frac{P_a}{P_i}$	Fase [%]		Fase Líquida [%]									
									Liq.	Gas.	HC	AG	H ₂ O							
1	I	Pt/C	AF	50	250	58,0	28,1	10,4	82,39	17,61	4,91	94,61	0,38							
	II					56,5	27,7	10,2	79,37	20,63	4,82	94,79	0,39							
2	I				300	63,0	29,0	10,7	77,10	22,90	90,91	8,67	0,42							
	II					66,0	29,2	10,7	78,88	21,12	96,34	3,24	0,42							
3	I				100	250	62,5	30,5	11,2	77,41	22,59	2,45	97,28	0,27						
	II						66,0	33,0	12,0	78,21	21,79	2,50	97,23	0,27						
4	I			300	69,0	33,2	10,5	66,61	33,39	50,71	48,79	0,50	68,5	32,5	11,8	67,63	32,37	58,71	40,80	0,49
	II																			
5	I			EtOH	50	250	61,0	23,5	3,6	82,15	17,85	3,75	96,06	0,19						
	II						53,0	22,3	4,2	79,01	20,99	3,89	95,92	0,19						
6	I					300	65,0	24,0	3,7	73,79	26,21	43,31	56,51	0,18						
	II						42,0	12,4	2,4	77,58	22,42	61,22	38,60	0,17						
7	I		100			250	61,0	24,9	4,1	82,03	17,97	3,17	96,65	0,18						
	II						58,0	23,7	4,0	69,72	30,28	3,19	96,63	0,17						
8	I		300		76,0	29,9	4,3	72,63	27,37	14,53	85,26	0,20	76,0	31,2	5,2	76,53	23,47	15,47	84,33	0,20
	II																			
9	I		Pd/C		AF	50	250	60,0	28,6	10,5	63,33	36,67	6,04	93,44	0,52					
	II							51,3	25,4	9,5	70,51	29,49	9,29	89,91	0,60					
10	I					300	58,5	26,8	9,9	73,42	26,58	60,13	39,28	0,59						
	II						60,5	30,0	11,0	55,25	44,75	48,55	50,89	0,56						
11	I			100		250	35,0	16,2	6,4	66,50	33,50	6,27	93,21	0,52						
	II						58,0	28,6	10,5	71,26	28,74	6,29	93,19	0,52						
12	I			300	70,0	32,8	11,9	69,79	30,21	46,82	52,72	0,46	76,0	35,6	12,9	79,84	20,16	44,46	54,97	0,57
	II																			
13	I	EtOH		50	250	54,0	19,8	3,2	84,81	15,19	12,79	86,69	0,52							
	II					56,0	21,5	3,4	83,63	16,37	11,87	87,61	0,52							
14	I				300	56,0	19,6	3,2	80,31	19,69	22,28	77,25	0,47							
	II					62,0	22,3	3,5	71,54	28,46	22,74	76,79	0,47							
15	I		100		250	66,0	25,8	3,9	88,06	11,94	21,66	77,90	0,44							
	II					54,0	21,0	3,3	79,35	20,65	19,01	80,52	0,47							
16	I		300	76,0	29,1	4,2	84,22	15,78	25,66	73,91	0,42	69,0	26,8	4,0	78,38	21,62	27,51	72,05	0,43	
	II																			
17	I		Mezcla Pt/C - Pd/C	AF	50	250	50,0	24,4	9,1	71,08	28,92	10,09	89,24	0,67						
	II						48,5	23,7	8,9	68,45	31,55	10,51	88,81	0,69						
18	I				300	59,0	27,1	10,0	76,90	23,10	41,92	57,40	0,67							
	II					63,5	29,1	10,7	73,03	26,97	40,18	59,12	0,68							
19	I	100			250	57,0	28,0	10,3	74,02	25,98	9,99	89,29	0,72							
	II					57,0	28,4	10,5	69,59	30,41	8,12	90,92	0,66							
20	I	300		76,5	35,2	12,7	73,71	26,29	44,85	54,50	0,66	76,0	33,9	12,3	68,36	31,64	39,69	59,63	0,68	
	II																			
21	I	EtOH		50	250	57,0	21,7	3,4	79,07	20,93	5,87	93,80	0,33							
	II					53,0	20,0	3,2	72,64	27,36	5,85	93,86	0,29							
22	I				300	69,5	26,1	3,9	74,59	25,41	45,52	54,17	0,31							
	II					52,0	17,1	2,9	82,74	17,26	40,71	59,02	0,27							
23	I		100		250	65,5	26,0	3,9	84,17	15,83	6,70	92,98	0,32							
	II					59,0	23,4	3,6	78,74	21,26	6,17	93,45	0,37							
24	I		300	78,0	30,3	4,4	75,89	24,11	58,32	41,31	0,37	77,0	30,1	4,3	75,51	24,49	55,56	44,07	0,36	
	II																			

En la Tabla 4-1 se puede además observar que la masa de la fase gaseosa siempre es menor que las demás, de hecho, en la mayoría de casos coincide con lo esperado teóricamente; de acuerdo con los cálculos del Anexo G, se estima que la distribución aproximada de gases en masa que se espera es de 5% para HDO, 15% para DCN y 20% para DCX; en este caso el promedio de todos los ensayos, casi la cuarta parte (24,59%) de la masa corresponde a la fase gaseosa, lo que indica que como se evidencia predominó la ruta de la descarboxilación.

El mayor porcentaje de fase líquida se presentó en el ensayo 15-I en el que también se observó la menor concentración de hidrógeno (1,59%) y de dióxido de carbono (3,12%), y la mayor de otros gases permanentes diferentes al monóxido y al metano, como etano, etileno, propano y propileno, (Ver Tabla 4-3); en este ensayo que corresponde a Pd con un 100% de etanol a 250 °C, posiblemente predominó la descomposición del alcohol por deshidratación con la generación de etileno.

Por otro lado, en las fases líquidas predominó la fase orgánica sobre la acuosa, en promedio la fracción másica de agua fue de 0,43%, con un máximo de 0,72% (Ensayo 19-I, y en general para los ensayos con Pt-Pd y ácido fórmico) y un mínimo de 0,17% (Ensayos 6-II y 7-II, y en general para los ensayos con platino y etanol). Esto indica que, en términos generales, predomina la DCX sobre las otras rutas de desoxigenación, ya que, de acuerdo con los cálculos teóricos del Anexo G, si el proceso se hubiera orientado solo por la HDO se esperaría máximo un 13% de humedad, y si hubiese sido por DCN sería máximo un 6,3%.

Respecto a la fase líquida orgánica donde están los productos de interés, a nivel general se ve que prevalecen los ácidos grasos (media 73,2% en masa) sobre los hidrocarburos. Sólo en 8 de los 48 ensayos (2-I, 2-II, 4-I, 4-II, 6-II, 10-I, 24-1 y 24-II) los hidrocarburos tuvieron una mayor proporción que los ácidos grasos, mientras que en 10 ensayos la presencia de hidrocarburos estuvo entre el 40,0% y el 49,9% en masa (6-I, 10-II, 12-I, 12-II, 18-I, 18-II, 20-I, 20-II, 22-I y 22-II). Aunque el aceite de palma prácticamente se consumió en todos los ensayos (salvo los mencionados anteriormente), parece que la etapa controlante fue la desoxigenación de ácidos grasos hacia hidrocarburos, no por la falta de hidrógeno en la atmósfera, sino, quizás, por otras razones relacionadas con el catalizador.

Tabla 4-2. Composición de la fase líquida orgánica de los ensayos del diseño de exp.

No.	R	C	D	E [%]	T [°C]	AP [%]	AG [% p/p]			HC [% p/p]				
							C16:0	C18:0	C18:1	C-15	C-16	C-17	C-18	
1	I	Pt/C	AF	50	250	0.100	49,11	4,152	41,72	1,051	1,188	1,322	1,363	
	0.000					57,29	4,439	33,43	1,064	0,937	1,188	1,654		
2	I				300	0.000	4,230	4,082	0,391	36,12	1,548	52,36	1,265	
	0.000					1,223	1,679	0,351	39,34	1,312	54,59	1,504		
3	I			100	250	0.000	41,91	54,32	1,309	0,510	0,586	0,122	1,236	
	0.000					41,92	54,20	1,377	0,470	0,637	0,193	1,203		
4	I			300	0.000	28,59	19,78	0,662	20,69	0,581	26,82	2,870		
	0.000				20,18	19,43	1,393	23,99	1,472	31,70	1,828			
5	I		EtOH	50	250	0.000	40,13	28,93	27,19	1,413	0,770	1,117	0,458	
	0.000					39,59	24,49	32,02	1,456	0,361	1,152	0,934		
6	I				300	0.000	29,94	26,27	0,410	17,60	0,496	24,55	0,739	
	0.000					19,50	17,51	1,670	24,47	0,427	35,68	0,755		
7	I			100	250	0.000	39,42	53,33	4,076	0,955	0,669	1,027	0,528	
	0.000					37,71	51,81	7,275	1,175	0,677	0,872	0,474		
8	I			300	0.000	37,66	43,12	4,654	6,312	0,463	6,857	0,930		
	0.000				37,74	42,40	4,358	6,265	0,814	7,893	0,528			
9	I		Pd/C	AF	50	250	0.000	45,54	47,28	1,111	1,842	0,957	0,655	2,616
	0.203						55,77	32,80	1,873	2,193	2,172	3,156	1,827	
10	I					300	0.000	22,79	15,49	1,225	25,01	2,005	31,50	1,966
	0.000						28,41	22,38	0,383	21,02	0,600	23,90	3,308	
11	I				100	250	0.000	58,16	33,59	1,944	1,705	1,783	1,157	1,659
	0.000						50,81	40,86	2,002	1,652	1,834	1,238	1,599	
12	I				300	0.000	32,44	20,25	0,272	19,32	0,801	24,56	2,365	
	0.000					33,36	21,37	0,557	16,90	2,664	24,09	1,063		
13	I	EtOH		50	250	0.000	43,00	41,36	2,778	3,525	2,079	5,903	1,348	
	0.000					43,63	42,55	1,884	2,221	2,944	6,384	0,387		
14	I				300	0.000	48,04	29,23	0,342	7,981	2,206	11,32	0,878	
	0.000					44,16	32,78	0,214	9,399	0,893	10,22	2,335		
15	I			100	250	0.000	49,40	28,35	0,493	1,801	1,460	16,98	1,514	
	0.000					53,01	27,38	0,506	2,628	1,222	13,31	1,935		
16	I			300	0.000	42,50	31,20	0,531	5,222	0,818	17,64	2,090		
	0.000				48,29	23,80	0,274	5,621	0,825	19,04	2,147			
17	I	Mezcla Pt/C - Pd/C	AF	50	250	0.000	53,50	34,99	1,355	1,070	1,561	4,492	3,034	
	0.000					54,55	31,64	3,222	1,542	2,293	4,431	2,314		
18	I				300	0.013	36,00	20,89	0,888	16,28	1,303	21,33	3,288	
	0.030					35,51	23,23	0,776	16,06	0,677	19,67	4,039		
19	I			100	250	0.000	54,68	34,27	0,993	2,785	1,678	2,326	3,270	
	0.299					58,71	27,71	5,105	2,227	1,474	1,426	3,045		
20	I			300	0.000	34,49	20,21	0,155	16,60	3,651	24,31	0,584		
	0.000				32,75	26,60	0,687	15,14	2,626	20,31	1,881			
21	I		EtOH	50	250	0.000	54,71	37,96	1,438	3,440	1,874	0,365	0,213	
	0.000					46,83	46,47	0,829	2,329	0,793	1,583	1,164		
22	I				300	0.000	29,63	24,44	0,263	16,44	0,997	27,13	1,087	
	0.000					26,81	32,09	0,280	16,57	0,487	22,37	1,397		
23	I			100	250	0.000	53,75	38,68	0,848	2,737	0,784	1,837	1,367	
	0.000					49,85	42,83	1,124	1,899	1,278	1,808	1,212		
24	I			300	0.000	17,72	22,65	1,090	24,68	1,829	31,43	0,598		
	0.011				31,85	10,64	1,734	23,82	0,987	29,48	1,467			

Revisando en la Tabla 4-2, en la composición de los ácidos grasos, es una sorpresa encontrar ácido oleico, y aún más, que este se encuentre en concentraciones elevadas en 4 ensayos: 1-I (41,7%), 1-II (33,4%), 5-I (28,9%), 5-II (32,03%), teniendo en cuenta que en estos ensayos la atmósfera final (Tabla 4-3), aún mostraba la presencia apreciable de gas hidrógeno: 25,1%, 24,6%, 14,11% y 16,07% respectivamente. En estos ensayos hay una coincidencia y es que fueron realizados con el catalizador de platino a 250 °C y 50% de exceso de donante, en los ensayos 1-I y 1-II con ácido fórmico y los ensayos 5-I y 5-II con etanol. Al mismo tiempo se observa que la generación de hidrocarburos en estos ensayos fue baja, no superó el 5%. En este caso, se puede deducir que gran parte de los triglicéridos fueron inicialmente desdoblados hacia ácidos grasos, sin sufrir una hidrogenación previa para ser saturados como se esperaba. Probablemente con mayor tiempo de reacción el ácido oleico se habría hidrogenado hacia esteárico y, posteriormente, el conjunto de ácidos grasos se habría desoxigenado hacia hidrocarburos. Una posible explicación al resultado de estos cuatro ensayos con respecto al los otros 44, puede estar en la desactivación del catalizador de platino, o en que este no tuvo una correcta reducción, o que parte del ácido esteárico generado se haya deshidrogenado (Fu, Lu, et al., 2011), o, finalmente, que el ácido linoleico se haya hidrogenado parcialmente; otros estudios han detectado ácidos grasos insaturados cuando se emplean catalizadores Pt/C y Pd/C (Kouzu et al., 2021).

También se puede concluir a partir de los resultados presentados en la Tabla 4-2 que, en términos generales, la producción de hidrocarburos por desoxigenación de ácidos grasos estuvo controlada por la DCNX y no por la HDO, puesto que se obtuvo una media de 23,9% de parafinas impares (C-15 y C-17), contra 2,9% de pares (C-16 y C-18). Esto era de esperarse debido a que los catalizadores con fase activa de platino y paladio favorecen la desoxigenación por descarboxilación. Sólo en unos pocos casos (8 ensayos de 48), la proporción de alcanos pares fue superior a la de impares: 1-I, 1-II, 3-I, 3-II, 9-I, 11-I, 11-II, 19-II.

Para hidrocarburos pares la mayor proporción en masa fue de 4,9% (Ensayo 19-I) empleando Pt-Pd con 100% de exceso de ácido fórmico a 250 °C, en general se favorecen estos valores (entre 4-5%) con el sistema Pt-Pd y AF; mientras que la menor proporción fue de 1,1% (Ensayo 7-II) con Pt y 100% de exceso de EtOH a 250 °C, y se puede ver que se desfavorece esta concentración con el sistema Pt-etanol ya que están entre 1,1 y 1,4%.

En el caso de los alcanos impares, la máxima concentración fue de 93,03% (Ensayo 2-II), que corresponde al catalizador Pt/C con 50% de exceso de ácido fórmico a 300 °C. Entre tanto, la mínima concentración fue de 0,63% (Ensayo 3-I), ensayo que se realizó con el mismo catalizador y el mismo donante, pero con un exceso de 100% a 250 °C. La tendencia hacia mayores concentraciones de alcanos impares se da a 300 °C, con el catalizador de platino, ácido fórmico como donante y menor exceso de donante. Los menores valores, entre 0,6 y 3%, se obtienen con el catalizador de platino a 250 °C, y mayores excesos de cualquiera de los dos donantes. Con el de paladio pasa algo similar, sólo que cuando el donante es el ácido fórmico. Mientras que con la mezcla Pd-Pt, aparentemente no hay una variación significativa al cambiar el exceso de los donantes.

Finalmente, en la Tabla 4-3 se observa la composición molar de la fase gaseosa en todos los ensayos. En términos generales se tiene un promedio de 18,9% de hidrógeno, 2,2% de monóxido de carbono, 6,5% de metano, 35,4% de dióxido de carbono y 37,1% de otros gases como etano, propano, etileno y propileno. Para el hidrógeno, los valores máximos de concentración (30,7% mol y 29,2% mol) se obtuvieron para el Ensayo 3-I y su réplica (3-II), en estos se empleó platino y 100% de exceso de ácido fórmico a 250 °C. El valor mínimo (1,6% mol) se obtuvo en el Ensayo 15-I, efectuado con catalizador de paladio, 100% de exceso de etanol a 250 °C. Para el monóxido de carbono, la mayor concentración (12,8% mol) se obtuvo en el Ensayo 5-II, con platino, 50% de exceso de etanol a 250 °C; la menor concentración (0,1% mol) se dio en el Ensayo 22-II, con la mezcla Pt-Pd como catalizador, 50% de exceso de etanol a 300 °C; resaltando que no se detectó en cuatro ensayos (21-I, 21-II, 23-I y 23-II). En cuanto al metano, la concentración máxima de 22,8% mol (Ensayo 5-II) se obtuvo con platino y 50% de exceso de etanol a 250 °C, también se debe considerar el Ensayo 7-II (concentración de 22,6% mol), con el mismo sistema catalítico, la misma temperatura pero con un exceso del 100%; la concentración más baja (0,1% mol) se presentó en el Ensayo 3-I, con platino como catalizador, 100% de exceso de ácido fórmico a 250 °C. Para el dióxido de carbono, las mayores concentraciones (64,9% mol y 62,4% mol), se presentaron en el ensayo 3-I y su réplica (3-II), con catalizador de platino, y 100% de exceso de ácido fórmico a 250 °C; la menor concentración (3,1% mol) se obtuvo en el Ensayo 15-1, con paladio y 100% de exceso de etanol a 250 °C.

Tabla 4-3. Composición molar de la fase gaseosa en los ensayos del diseño de exp.

No.	R	C	D	E [%]	T [°C]	Gases Permanentes, [% mol]							
						H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	Otros			
1	I	Pt/C	AF	50	250	25,15	1,60	0,54	58,98	13,73			
	II					24,58	1,68	1,01	52,27	20,46			
2	I				300	20,54	1,16	1,54	56,47	20,28			
	II					20,88	1,68	1,83	49,21	26,40			
3	I				100	250	30,74	2,43	0,14	62,43	4,26		
	II						29,20	1,99	0,24	64,92	3,65		
4	I			300		20,51	2,78	0,82	50,51	25,38			
	II					22,65	2,85	1,13	52,41	20,96			
5	I			EtOH		50	250	14,11	11,28	19,93	21,94	32,74	
	II							16,07	12,79	22,79	20,31	28,05	
6	I				300		20,52	0,25	17,32	28,47	33,45		
	II						26,27	0,24	18,37	28,25	26,87		
7	I		100		250		17,08	12,69	22,59	23,74	23,90		
	II						17,82	11,99	22,09	24,96	23,15		
8	I				300	19,67	0,45	14,82	22,73	42,32			
	II					19,63	0,15	15,15	23,22	41,85			
9	I				Pd/C	AF	50	250	12,38	0,15	0,26	31,01	56,20
	II								22,36	0,28	1,22	51,79	24,35
10	I		300					23,34	0,36	1,82	49,92	24,56	
	II							21,77	0,34	1,57	49,06	27,27	
11	I		100	250				27,20	0,51	0,86	61,61	9,82	
	II							29,07	0,30	0,24	62,39	8,00	
12	I			300			25,10	0,95	1,02	56,55	16,39		
	II						26,78	0,48	0,87	59,81	12,07		
13	I	EtOH		50			250	5,04	1,73	2,83	7,82	82,59	
	II							4,38	1,57	3,12	6,25	84,67	
14	I		300				10,80	7,77	8,42	9,28	63,74		
	II						11,36	7,88	9,57	9,71	61,48		
15	I		100			250	1,59	2,94	1,39	3,12	90,95		
	II						3,17	3,67	2,07	4,84	86,26		
16	I			300		8,87	2,50	6,61	8,05	73,96			
	II					7,61	2,75	7,13	7,84	74,67			
17	I			AF		50	250	27,95	0,30	0,62	52,30	18,83	
	II							25,36	0,23	1,10	52,79	20,51	
18	I		300				23,25	0,51	1,35	51,75	23,14		
	II						22,36	0,34	1,19	49,10	27,00		
19	I	100	250				22,39	0,39	0,15	52,43	24,64		
	II						22,23	0,42	0,47	50,95	25,94		
20	I		300			21,08	0,53	0,93	56,06	21,41			
	II					26,31	0,68	0,98	58,87	13,16			
21	I		Mezcla Pt/C - Pd/C		50	250	12,50	0,00	9,80	16,11	61,59		
	II						11,68	0,00	8,95	14,73	64,64		
22	I	300				19,94	0,19	15,95	26,07	37,85			
	II					19,66	0,10	15,04	24,17	41,04			
23	I	100		250		13,52	0,00	9,88	16,95	59,64			
	II					11,08	0,00	8,61	14,30	66,00			
24	I			300	21,06	0,42	15,74	22,87	39,90				
	II				18,80	0,38	12,30	19,45	49,07				

Para los alcanos y alquenos de dos y tres carbonos, la mayor concentración (90,9% mol) se presentó en el Ensayo 15-I, recientemente mencionado, y la menor concentración (3,6% mol) se obtuvo en el Ensayo 3-II, platino con 100% de exceso de ácido fórmico a 250°C. Los ensayos con platino y 100% de exceso de ácido fórmico a 250 °C, que presentan los valores más altos de concentración de hidrógeno y dióxido carbono, los más bajos de metano y otros gases, y una discreta concentración de monóxido de carbono, casualmente también tienen la mayor selectividad a HDO, y la menor generación de hidrocarburos.

En términos generales, todos los ensayos con ácido fórmico presentan una mayor concentración de hidrógeno y dióxido de carbono, y muy bajas concentraciones de monóxido y metano, ya que la descomposición del ácido es favorecida catalíticamente por la ruta de la descarboxilación, mientras que la descarbonilación que lleva a la producción de monóxido y agua no es significativa; la baja cantidad de monóxido en este caso tiene dos orígenes, por un lado la mencionada anteriormente, y por el otro la descarbonilación de los ácidos grasos. La baja presencia de metano se debe a la metanación por la reacción de monóxido e hidrógeno, que también conduce a la formación de agua. En el caso de los ensayos con etanol, se puede ver que ocurre lo contrario a lo que sucede con ácido fórmico, pues, en conjunto presentan, los menores valores de concentración de hidrógeno y dióxido carbono, y mayores niveles de metano y monóxido; salvo en los ensayos de mezclas Pt-Pd, ya que en la metanación del etanol para producir hidrógeno se generan otros gases como metano y monóxido de carbono.

4.2 Análisis de Varianza

Los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos para las variables de respuesta establecidas se presentan en la Tabla 4-4. Para cada uno de los tratamientos se reportan los valores de las dos réplicas (R), así como la media aritmética. Se evidencia que el ensayo de Pt/C y ácido fórmico con un exceso del 50% a 300 °C (No. 2) es el que mejor producción de hidrocarburos genera con un 94,02%; mientras que el mismo sistema, pero con un exceso del 100% a 250 °C (No. 3) tiene la mayor selectividad a HDO con un valor de 2,53, así como la más alta concentración de H₂ en la atmósfera con un 29,97%.

Tabla 4-4. Resultados del diseño de experimentos.

No.	R	C	D	E [%]	T [°C]	HC [% p/p]		HDO/DCNX		H ₂ [% mol]		X [%]		
						R	Media	R	Media	R	Media	R	Media	
1	I	Pt/C	AF	50	250	4,93	4,89	1,02	1,04	25,15	24,87	97,81	98,90	
	4,84					1,07		24,58		100,0				
2	I				300	91,30	94,02	0,03	0,03	20,54	20,71	100,0	100,0	
	96,75					0,03		20,88		100,0				
3	I			100	250	2,45	2,48	2,56	2,53	30,74	29,97	100,0	100,0	
	2,50							2,50		29,20		100,0		
4	I				300	50,96	54,98	0,07	0,06	20,51	21,58	100,0	100,0	
	58,99							0,06		22,65		100,0		
5	I		EtOH	50	250	3,76	3,83	0,46	0,46	14,11	15,09	100,0	100,0	
	3,90							0,45		16,07		100,0		
6	I				300	43,39	52,36	0,03	0,02	20,52	23,39	100,0	100,0	
	61,33							0,02		26,27		100,0		
7	I			100	250	3,18	3,19	0,57	0,55	17,08	17,45	100,0	100,0	
	3,20							0,53		17,82		100,0		
8	I				300	14,56	15,03	0,10	0,09	19,67	19,65	100,0	100,0	
	15,50							0,09		19,63		100,0		
9	I		Pd/C	AF	50	250	6,07	7,72	1,27	0,99	12,38	17,37	100,0	97,79
	9,37								0,72		22,36		95,57	
10	I					300	60,49	54,66	0,07	0,07	23,34	22,55	100,0	100,0
	48,83								0,08		21,77		100,0	
11	I				100	250	6,30	6,31	1,12	1,12	27,20	28,13	100,0	100,0
	6,32								1,11		29,07		100,0	
12	I					300	47,04	45,88	0,07	0,08	25,10	25,94	100,0	100,0
	44,71								0,09		26,78		100,0	
13	I	EtOH		50	250	12,86	12,40	0,35	0,37	5,04	4,71	100,0	100,0	
	11,94							0,39		4,38		100,0		
14	I				300	22,39	22,61	0,16	0,15	10,80	11,08	100,0	100,0	
	22,84							0,15		11,36		100,0		
15	I			100	250	21,75	20,43	0,16	0,17	1,59	2,38	100,0	100,0	
	19,10							0,19		3,17		100,0		
16	I				300	25,77	26,70	0,12	0,12	8,87	8,24	100,0	100,0	
	27,63							0,11		7,61		100,0		
17	I	Mezcla Pt/C - Pd/C		AF	50	250	10,16	10,37	0,79	0,77	27,95	26,66	100,0	100,0
	10,58								0,75		25,36		100,0	
18	I					300	42,21	41,34	0,11	0,12	23,25	22,81	99,72	99,53
	40,46								0,12		22,36		99,35	
19	I				100	250	10,06	9,13	0,89	1,01	22,39	22,31	100,0	96,74
	8,20								1,13		22,23		93,48	
20	I					300	45,14	42,55	0,10	0,11	21,08	23,70	100,0	100,0
	39,96								0,12		26,31		100,0	
21	I		EtOH	50	250	5,89	5,88	0,51	0,49	12,50	12,09	100,0	100,0	
	5,87							0,46		11,68		100,0		
22	I				300	45,66	43,24	0,05	0,05	19,94	19,80	100,0	100,0	
	40,82							0,04		19,66		100,0		
23	I			100	250	6,73	6,46	0,43	0,53	13,52	12,30	100,0	100,0	
	6,20							0,63		11,08		100,0		
24	I				300	58,54	57,15	0,04	0,04	21,06	19,93	100,0	99,88	
	55,77							0,04		18,80		99,75		

Prácticamente en casi todos los 48 ensayos la conversión fue completa, excepto en tres, pero igualmente cercanos al 100%, los tres coinciden en que la temperatura fue 250 °C. Respecto a “malos desempeños”, se encuentra que el ensayo No. 3 es el de menor concentración de hidrocarburos (2,48%), el No. 6 (Pt con 50% exceso de etanol a 300 °C), tiene la menor selectividad a HDO (0,02) junto con el No. 2 (0,03), mientras que el No. 15 (Pd con con exceso del 100% de etanol a 250 °C) es el de más baja generación de hidrógeno (2,38%). No es coincidencia que el tratamiento que más genera hidrocarburos (Ensayo No. 2) es uno de los más baja selectividad a la HDO, así como el que menos produce hidrocarburos (Ensayo No. 3) es el que más alta selectividad tiene a la HDO con la atmósfera de mayor concentración de hidrógeno.

De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla anterior, el sistema Pt con ácido fórmico es el que presenta los mejores y peores comportamientos catalíticos, se corrobora igualmente que un aumento en la concentración de hidrógeno a bajas temperaturas, tiende a favorecer la ruta de la HDO con una muy baja producción de hidrocarburos (Ensayo 3: 250 °C, 100% de exceso de fórmico con una atmósfera de 29,97% de H₂), mientras que disminuir el exceso de donante (la concentración de hidrógeno) y aumentar la temperatura, favorece la ruta de la DCNX con una alta producción de hidrocarburos (Ensayo 2: 300 °C, 50% de exceso de fórmico, aunque la atmósfera con 20,71% de H₂ no sea tan pobre). Estos dos ensayos están muy alejados de los demás: el ensayo No. 2 (94,02% p/p de HC) está 64,51% por encima en concentración de hidrocarburos con respecto al segundo (ensayo No. 24) que presentó concentración de HC de 57,15% p/p; mientras que, el ensayo No. 3 (2,53 de selectividad hacia la HDO), es 2,26 veces superior al segundo, es decir el No. 11 (con 1,12 de selectividad hacia la HDO).

Con respecto a los sistemas catalíticos Pd y mezcla Pt-Pd con etanol como donante, se presenta un comportamiento contrario al del sistema Pt, ya que al aumentar el exceso de etanol se incrementa la generación de hidrocarburos y disminuye la selectividad hacia HDO; algo similar se presenta con la concentración de hidrógeno en la atmósfera. En el sistema paladio-etanol pareciera que el efecto del exceso de donante sobre la generación de hidrocarburos, es más marcado que el de la temperatura. Para hacer un análisis más sistemático y riguroso, más allá de las observaciones postuladas hasta el momento, se

procederá a realizar el análisis estadístico de varianza, para lo cual se empleará el modelo del Anexo I para cada una de las variables.

Para cada una de las variables de respuesta, se desarrolla la Tabla ANOVA de acuerdo con la estructura planteada en la Tabla 3-11, excepto para la conversión ya que, como se mencionó, en casi todos los ensayos fue completa. Las pruebas estadísticas se realizaron con un nivel de significancia, α , del 5%.

4.2.1 Producción de Hidrocarburos

En la Tabla 4-5 se presenta el análisis de varianza de los factores establecidos sobre la concentración de hidrocarburos producidos, %HC.

Tabla 4-5. ANOVA para la producción de hidrocarburos.

Fuente de Variación	<i>GL</i>	<i>SC</i>	<i>CM</i>	<i>F</i>	<i>F_c</i>	<i>p – valor</i>
Catalizador (<i>C</i>)	2	370,19	185,10	43,40	3,40	1,07E-08
Donante (<i>D</i>)	1	1209,53	1209,53	283,59	4,26	8,52E-15
Exceso (<i>E</i>)	1	9,12	9,12	2,14	4,26	1,57E-01
Temperatura (<i>T</i>)	1	56,65	56,65	13,28	4,26	1,29E-03
<i>CD</i>	2	294,10	147,05	34,48	3,40	8,77E-08
<i>CE</i>	2	18,77	9,39	2,20	3,40	1,33E-01
<i>CT</i>	2	43,79	21,89	5,13	3,40	1,39E-02
<i>DE</i>	1	43,55	43,55	10,21	4,26	3,88E-03
<i>DT</i>	1	209,05	209,05	49,01	4,26	3,07E-07
<i>ET</i>	1	14,20	14,20	3,33	4,26	8,06E-02
<i>CDE</i>	2	66,89	33,44	7,84	3,40	2,39E-03
<i>CDT</i>	2	24,33	12,16	2,85	3,40	7,74E-02
<i>CET</i>	2	34,67	17,33	4,06	3,40	3,02E-02
<i>DET</i>	1	0,01	0,01	0,00	4,26	9,65E-01
<i>CDET</i>	2	19,73	9,87	2,31	3,40	1,21E-01
Error (ϵ)	24	102,36	4,27			
TOTAL	47	2516,94				

De acuerdo con el ANOVA se observa que los resultados del análisis, (al comparar F con F_c o utilizar el p -valor α) muestran que, con un 5% de significancia, hay evidencia estadística de que el catalizador, el donante, el exceso del mismo y la temperatura tienen un efecto significativo sobre la desoxigenación para la generación de hidrocarburos (ya que $F > F_c$ o $p - valor < \alpha$), así como el resto de interacciones, excepto dos interacciones

triples (*CDE* y *DET*) y la cuádruple que no presentan efecto significativo. Además, el modelo explica el 98,82% de los resultados. El factor que más contribuye con la variación en la concentración de hidrocarburos es la temperatura con un 63,7%, después está la interacción catalizador-donante-temperatura con un 6,1%, seguido de las interacciones dobles: donante-temperatura con 5,0%, catalizador-exceso con 4,7%, catalizador-temperatura con 4,5%, catalizador-donante con 3,8%, y la triple catalizador-exceso-temperatura también con 3,8%; el donante aporta un 3,4%, el exceso 1,2% y el catalizador 0,5%, mientras que el resto de interacciones dobles y triples sin mencionar aportan el complemento.

De acuerdo con lo anterior, ya que la temperatura es un factor importante en la generación de hidrocarburos, y en menor extensión el exceso de donante, y que ambos son factores cuantitativos; con el objetivo de profundizar en el análisis estadístico, el diseño de arreglo factorial dispuesto de $C \times D \times E \times T = 3 \times 2 \times 2 \times 2$ con dos réplicas, se puede desglosar en 6 bloques de dos factores cuantitativos (exceso y temperatura), donde cada bloque corresponde a un diseño 2^k , ya que se habían establecido 2 niveles en cada una de estas dos variables ($k = 2$); entonces se generan 6 diseños $2^k = 2^2$. De otra manera:

$$C \times D \times E \times T = 3 \times 2 \times 2 \times 2 = (3 \times 2) \times (2 \times 2) = 6 \times 2^2$$

Los 6 diseños corresponden a combinaciones i, j , donde $i = 1, 2, 3 = (Pt, Pd, Pt - Pd)$ y $j = 1, 2 = (AF, EtOH)$. Así, cada uno de los 6 diseños 2^2 : $Pt - AF$, $Pt - EtOH$, $Pd - AF$, $Pd - EtOH$, $Pt - Pd - AF$, $Pt - Pd - EtOH$, se analizará a continuación.

4.2.1.1 Bloque Pt-AF

En la Tabla 4-6 se presenta el análisis de varianza - ANOVA para este bloque:

Tabla 4-6. ANOVA para la producción de hidrocarburos en el bloque Pt-AF.

Fuente de Variación	GL	SC	CM	F	F _c	p - valor
Exceso (E)	1	859,10	859,10	72,93	7,71	1,03E-03
Temperatura (T)	1	10030,29	10030,29	851,49	7,71	8,21E-06
ET	1	671,08	671,08	56,97	7,71	1,65E-03
Error (ε)	4	47,12	11,78			
TOTAL	7	11607,58				

De acuerdo con la Tabla anterior, se puede afirmar con un 95% de confianza que ambos factores y su interacción tienen un efecto significativo sobre la concentración de hidrocarburos. Como fuente de variación, el factor temperatura contribuye con el 86,4%, mientras que el exceso de donante lo hace con el 7,4%, y la interacción entre los dos con 5,78%. Este modelo explica el 99,59% de los resultados obtenidos. Dado que todas las fuentes de variación presentan un efecto significativo, se calculan los efectos de los contrastes de cada uno de los factores.

El efecto del exceso de donante es negativo, ya que al pasar de un 50 a un 100% conduce a un descenso de 20,72% en la concentración de hidrocarburos; contrario a lo que sucede con la temperatura, en este caso el efecto es positivo, pues al pasar de 250 °C a 300 °C se produce un aumento del 70,82% en la concentración de hidrocarburos. Finalmente, el efecto de la interacción exceso-temperatura es negativo, ya que pasar de 50% de exceso y 250 °C a 100% de exceso y 300 °C, representa una disminución de 18,32% en el contenido de hidrocarburos.

Los intervalos de confianza para los efectos, con un nivel de significancia del 5%, son: (i) -29,21% a -12,24% para el exceso de donante; es decir que, al doblar el exceso de donante, la concentración de hidrocarburos desciende entre 29,21% y 12,24%. (ii) 62,33% a 79,30% para la temperatura; es decir que un incremento del 20% en la temperatura, hace que la concentración de hidrocarburos aumente entre 62,33% y 79,30%. (iii) -26,80% a -9,83% para la interacción exceso-temperatura, lo que significa que, al combinar los dos efectos anteriores, la concentración de hidrocarburos disminuye entre 26,80% a 9,83%.

La superficie de respuesta para esta situación se presenta en la Ecuación 4.1:

$$\%HC = a_0 + a_E E + a_T T + a_{ET} ET = -621,5595 + 3,6154E + 2,5154T - 0,0147ET \quad (4.1)$$

Esta superficie tiene un punto crítico en $E = 171,65\%$ y $T = 246,71^\circ C$, pero este corresponde a un punto de silla. Las gráficas de la superficie de respuesta y del mapa de contornos (o curvas de nivel) se pueden observar en la Figura 4-1.

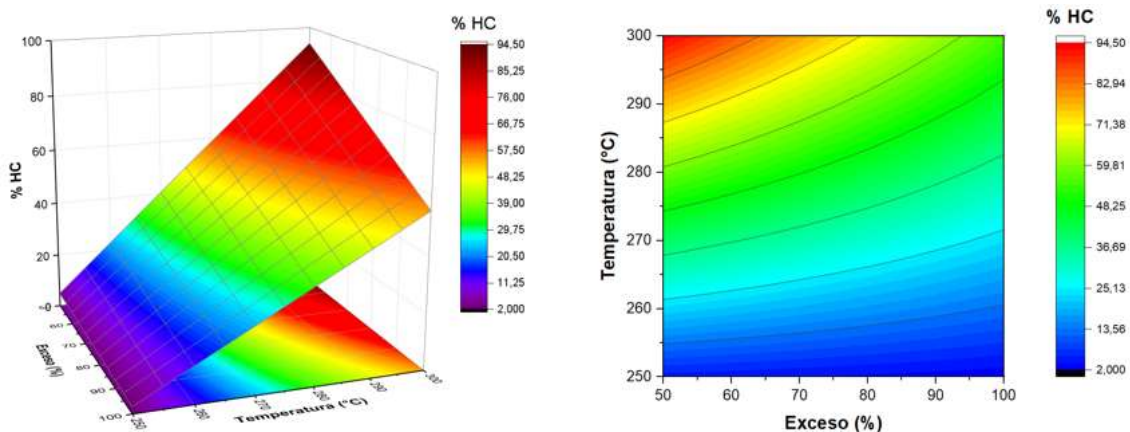


Figura 4-1. Producción de hidrocarburos del bloque Pt-AF respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).

Claramente en la Figura 4-1 se observa que, para incrementar la proporción de hidrocarburos, es necesario aumentar la temperatura por encima de 300 °C y/o reducir el exceso por debajo de 50%, puntos que están por fuera del modelo. Para la concentración de hidrocarburos, la media es de 39,0% con un intervalo de confianza del 95% entre 30,61% y 47,57%.

4.2.1.2 Bloque Pt-EtOH

En la Tabla 4-7 se presenta el análisis de varianza - ANOVA para este bloque.

Tabla 4-7. ANOVA para la producción de hidrocarburos en el bloque Pt-EtOH.

Fuente de Variación	<i>GL</i>	<i>SC</i>	<i>CM</i>	<i>F</i>	<i>F_c</i>	<i>p – valor</i>
Exceso (<i>E</i>)	1	720,77	720,77	17,87	7,71	1,34E-02
Temperatura (<i>T</i>)	1	1822,30	1822,30	45,17	7,71	2,55E-03
<i>ET</i>	1	672,88	672,88	16,68	7,71	1,51E-02
Error (<i>ε</i>)	4	161,38	40,35			
TOTAL	7	3377,34				

Al igual que en el bloque Pt-AF, la Tabla anterior indica, con un 5% de nivel de significancia, que tanto el exceso de donante como la temperatura, y su interacción, tienen un efecto significativo sobre la concentración de hidrocarburos. El exceso de donante aporta menos en la concentración de hidrocarburos que la temperatura, ya su contribución es de 21,34%,

frente a 53,96% de la segunda; la interacción de las dos variables contribuye con el 5,78%. Este modelo explica el 95,22% de los resultados obtenidos. Dado que todas las fuentes de variación presentan un efecto significativo, se calculan los efectos de los contrastes.

También los efectos se comportan igual que en el bloque Pt-AF, es decir, nuevamente el efecto del exceso de donante es negativo, ya que al pasar de 50% a 100% hay un descenso de 18,98% en la concentración de hidrocarburos; en el caso de la temperatura, el efecto es positivo, ya que al pasar de 250 °C a 300 °C hay un aumento de 30,19% en la concentración de hidrocarburos; el efecto de la interacción exceso-temperatura nuevamente es negativo, ya que al pasar de 50% a 100% de exceso y desde 250 °C a 300 °C, hay un descenso de 18,34% en la concentración de hidrocarburos, muy similar al del anterior sistema Pt-AF (-18,32%). Los intervalos de confianza para tales efectos con un nivel de confianza del 95% son: [-34,68%, -3,28%] para el exceso de donante, [14,49%, 45,88%] para la temperatura y [-34,04%, -2,64%] para la interacción.

La superficie de respuesta que modela este sistema está contenida en la Ecuación 4.2:

$$\%HC = a_0 + a_E E + a_T T + a_{ET} ET = -421,5901 + 3,6556E + 1,7043T - 0,0147ET \quad (4.2)$$

La superficie anterior, que se presenta junto con las curvas de nivel en la Figura 4-2 también tiene un punto de silla en $E = 116,14\%$ y $T = 249,13\text{ }^\circ\text{C}$.

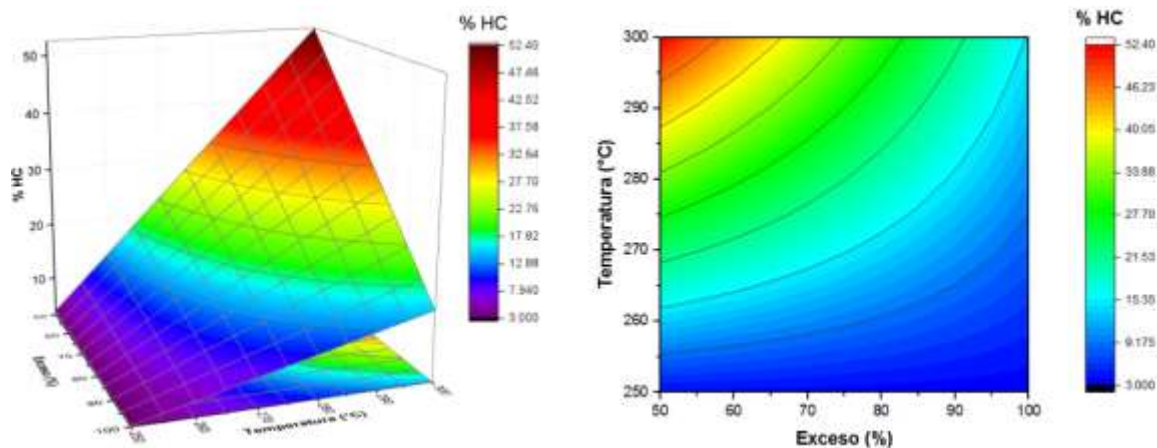


Figura 4-2. Producción de hidrocarburos del bloque Pt-EtOH respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).

Al igual que la Figura 4-1, en la Figura anterior se observa que para incrementar la proporción de hidrocarburos en el sistema Pt-EtOH, es necesario aumentar la temperatura por encima de 300°C y/o reducir el exceso por debajo de 50%. Para la concentración de hidrocarburos, la media es de 18,6% en un intervalo de confianza del 95% entre 2,90% y 34,30%.

4.2.1.3 Bloque Pd-AF

La ANOVA para el bloque del sistema Pd-AF se presenta en la Tabla 4-8.

Tabla 4-8. ANOVA para la producción de hidrocarburos en el bloque Pd-AF.

Fuente de Variación	GL	SC	CM	F	F _c	p – valor
Exceso (E)	1	51,87	51,87	2,73	7,71	1,74E-01
Temperatura (T)	1	3741,24	3741,24	196,63	7,71	1,50E-04
ET	1	27,19	27,19	1,43	7,71	2,98E-01
Error (ε)	4	76,11	19,03			
TOTAL	7	3896,41				

Con un 5% de nivel de significancia solamente la temperatura tiene un efecto significativo sobre la concentración de hidrocarburos, aportando el 96,02% de la variación. Este modelo explica el 96,02% de los resultados obtenidos. El efecto de la temperatura es positivo, ya que al pasar de 250 °C a 300 °C hay un aumento de 43,25% en la concentración de hidrocarburos, llevando a que esté con un 95% de confianza entre 32,47% y 54,03%.

La superficie de respuesta que corresponde al sistema señalado se presenta a continuación (Ecuación 4.3):

$$\%HC = a_0 + a_T T = -209,2373 + 0,8650T \quad (4.3)$$

La Figura 4-3 presenta la anterior superficie de respuesta, y respecto a la temperatura señala la misma tendencia de los anteriores sistemas para incrementar la proporción de hidrocarburos, es decir una relación directa o positiva. Por otro lado, para este sistema la proporción de hidrocarburos resulta independiente del exceso de donante. La media de hidrocarburos generados es de 28,64% en un intervalo de confianza del 95% de 17,86% a 39,42%

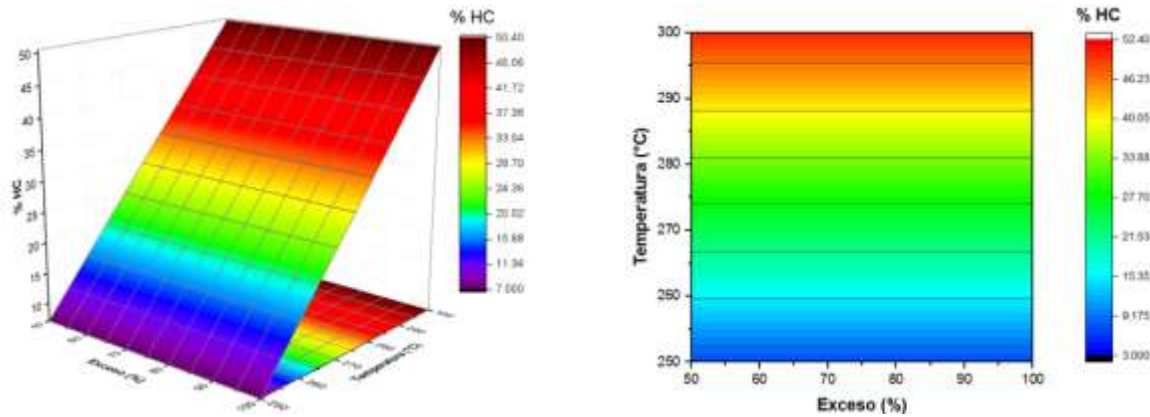


Figura 4-3. Producción de hidrocarburos del bloque Pd-AF respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).

4.2.1.4 Bloque Pd-EtOH

Para el bloque de este sistema, el resultado de la ANOVA se puede ver en la Tabla 4-9.

Tabla 4-9. ANOVA para la producción de hidrocarburos en el bloque Pd-EtOH.

Fuente de Variación	<i>GL</i>	<i>SC</i>	<i>CM</i>	<i>F</i>	<i>F_c</i>	<i>p – valor</i>
Exceso (<i>E</i>)	1	73,45	73,45	50,86	7,71	2,04E-03
Temperatura (<i>T</i>)	1	136,05	136,05	94,20	7,71	6,31E-04
<i>ET</i>	1	7,77	7,77	5,38	7,71	8,12E-02
Error (ϵ)	4	5,78	1,44			
TOTAL	7	223,05				

En este caso, se observa que las dos variables, más no su interacción, tienen un efecto significativo con un 95% de confianza sobre la proporción de hidrocarburos. La temperatura contribuye con el 61% de la variabilidad, mientras que el exceso lo hace con el 32,93%, siendo entonces, hasta ahora, el sistema más afectado por la cantidad de donante. El modelo explica el 93,93% de los resultados arrojados. Se confirma lo presupuestado desde que se presentaron los resultados en la Tabla 4-1, en el sentido de que este es uno de los casos donde el exceso de donante tiene un efecto positivo, ya que al pasar de 50% a 100%, la concentración de hidrocarburos aumenta en un 6,06%, con un intervalo de confianza del 95% desde 3,09% hasta 9,03%; la temperatura al pasar del nivel inferior de 250 °C al superior de 300 °C, genera un aumento en el %*HC* del 8,25%, con un intervalo de confianza (también del 95%) entre 5,28% y 11,22%. La superficie de respuesta es:

$$\%HC = a_0 + a_E E + a_T T = -33,92 + 0,1212E + 0,1650T \quad (4.4)$$

En la Figura 4-4 se puede apreciar tanto la superficie de respuesta como el mapa de contornos para el sistema en mención. Se observa en ambos que la tendencia es incrementar la proporción de hidrocarburos, si aumentan la temperatura y el exceso de donante, diferente a los sistemas anteriores. La media para la concentración e hidrocarburos generados es de 20,53% dentro de un intervalo con 95% de confianza de 17,56% a 23,51%.

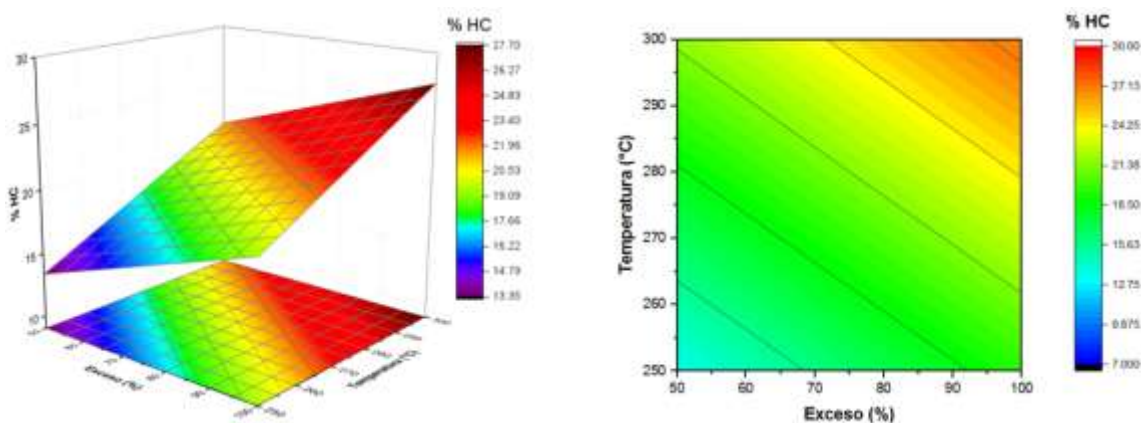


Figura 4-4. Producción de hidrocarburos del bloque Pd-EtOH respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).

4.2.1.5 Bloque (Pt-Pd)-AF

Para el bloque del sistema conformado por la mezcla Pt-Pd con el donante ácido fórmico, la Tabla 4-10 presenta el ANOVA correspondiente.

Tabla 4-10. ANOVA para la producción de hidrocarburos en el bloque (Pt-Pd)-AF.

Fuente de Variación	GL	SC	CM	F	F _c	p – valor
Exceso (E)	1	0,0004	0,0004	0,0001	7,71	9,93E-01
Temperatura (T)	1	2073,19402	2073,19402	494,141771	7,71	2,42E-05
ET	1	3,01	3,01	0,72	7,71	4,44E-01
Error (ε)	4	16,78	4,20			
TOTAL	7	3896,41				

Igual que el sistema Pd-AF, en este caso también se presenta evidencia estadística con un 5% de nivel de significancia para afirmar que solamente la temperatura tiene un efecto significativo sobre la concentración de hidrocarburos, contribuyendo con el 99,05% de la variación, con ese mismo valor de coeficiente de determinación, el modelo explica los resultados obtenidos, por lo que es muy fuerte la dependencia de la temperatura en este caso. El efecto de la temperatura es positivo, ya que al pasar de 250 °C a 300 °C hay un aumento de 27,13% en la concentración de hidrocarburos, llevando a que esté entre 27,13% y 37,26%.

La superficie de respuesta para esta situación se presenta a continuación (Ecuación 4.5):

$$\%HC = a_0 + a_T T = -151,2329 + 0,6439T \quad (4.5)$$

En la Figura 4-5 se puede visualizar tanto la superficie de respuesta como las curvas de nivel, y señala la misma tendencia de los anteriores sistemas del cambio de concentración de hidrocarburos respecto a la temperatura, la cual es independiente en este caso de exceso de donante, así como sucede en el sistema Pd-AF. La media para el modelo de este sistema tiene un valor de 25,85% con el siguiente intervalo de confianza del 95%: [20,78%, 30,91%].

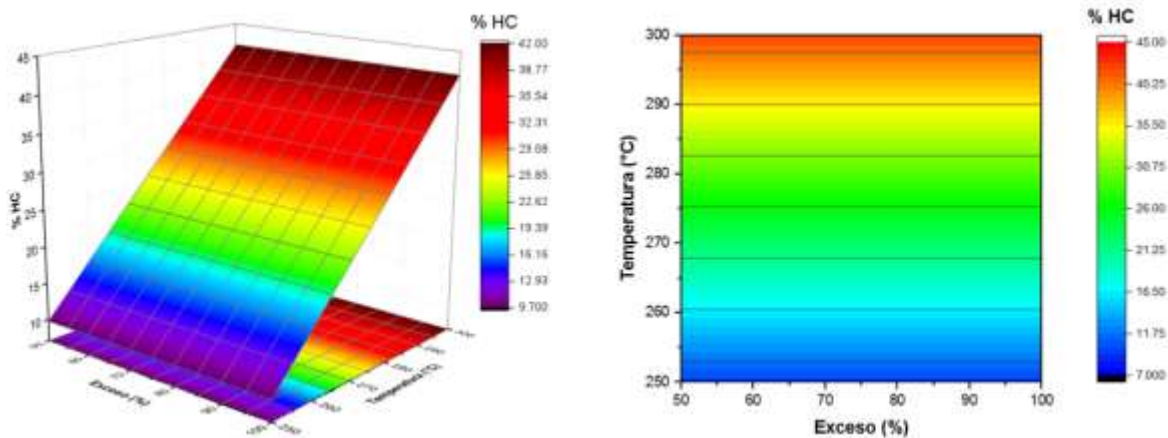


Figura 4-5. Producción de hidrocarburos del bloque (Pt-Pd)-AF respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).

4.2.1.6 Bloque (Pt-Pd)-EtOH

En la Tabla 4-11 se presenta la Tabla ANOVA para el presente bloque.

Tabla 4-11. ANOVA para la producción de hidrocarburos en el bloque (Pt-Pd)-EtOH.

Fuente de Variación	<i>GL</i>	<i>SC</i>	<i>CM</i>	<i>F</i>	<i>F_c</i>	<i>p – valor</i>
Exceso (<i>E</i>)	1	105,02	105,02	26,80	7,71	6,62E-03
Temperatura (<i>T</i>)	1	3876,47	3876,47	989,24	7,71	6,09E-06
<i>ET</i>	1	88,88	88,88	22,68	7,71	8,89E-03
Error (ϵ)	4	15,67	3,92			
TOTAL	7	4086,04				

De acuerdo con la Tabla anterior, con un 5% de nivel de significancia, el exceso de donante, la temperatura y la interacción entre ambos factores, tienen un efecto significativo sobre la concentración de hidrocarburos. La temperatura es la fuente de variación que más contribuye con un 94,87, mientras que el exceso de donante apenas aporta con 2,57% y la interacción con 2,18%. Este modelo explica el 99,62% de los resultados obtenidos. Como ambos factores y su interacción presentan un efecto significativo, se calculan los efectos de los contrastes de cada uno de éstos.

Como en todos los casos, la temperatura tiene un efecto positivo sobre la generación de hidrocarburos, pero a diferencia de los sistemas de Pt (con fórmico y etanol), y similar al de Pd-EtOH, el efecto del exceso de donante resulta siendo positivo, así como la interacción. Entonces cuando aumenta el exceso de un 50% a un 100%, la concentración de hidrocarburos aumenta un 7,25% (con un intervalo de confianza del 95% entre 2,35% y 12,14%); cuando la temperatura pasa de 250 °C a 300 °C hay un aumento de 44,02% en la proporción de hidrocarburos (intervalo de confianza del 95% desde 39,13% hasta 48,92%); mientras que la producción de hidrocarburos tiene un crecimiento del 6,67% cuando la interacción exceso-temperatura pasa de 50% de exceso y 250 °C, a 100% de exceso y 300 °C (intervalo de confianza del 95%: 1,77%-11,56%).

La ecuación de la superficie de respuesta para el sistema señalado es (Ecuación 4.6):

$$\%HC = a_0 + a_E E + a_T T + a_{ET} ET = -114,8282 - 1,3217E + 0,4805T + 0,0053ET \quad (4.6)$$

La anterior superficie que se observa junto con las curvas de nivel en la Figura 4-6 tiene un punto de silla en $E = -90,10\%$ y $T = 247,83\text{ }^{\circ}\text{C}$.

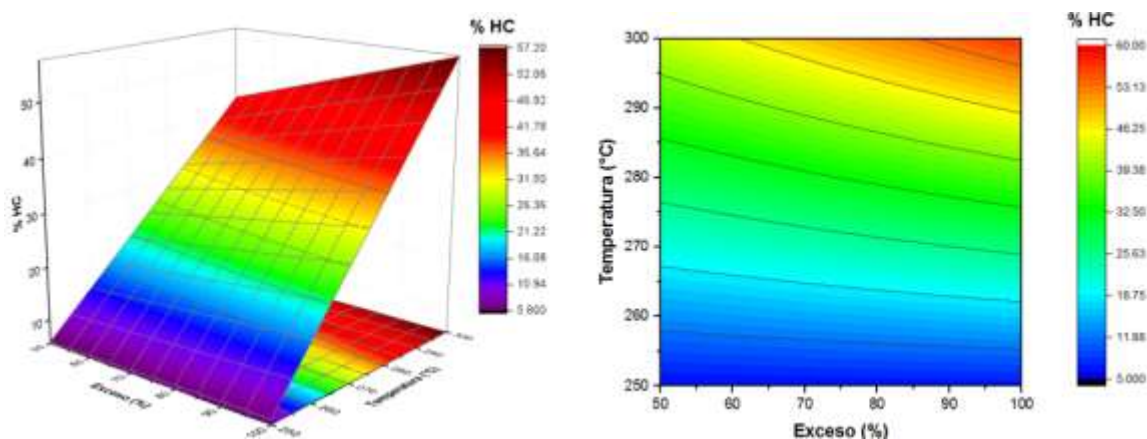


Figura 4-6. Producción de hidrocarburos de (Pt-Pd)-EtOH respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).

Al igual que la Figura 4-4, en la Figura anterior se observa que para incrementar la proporción de hidrocarburos en el sistema (Pt-Pd)-EtOH, es necesario aumentar la temperatura por encima de 300°C y/o aumentar el exceso por encima de 100% . Para la concentración de hidrocarburos, la media es de $28,18\%$ en un intervalo de confianza del 95% entre $23,29\%$ y $33,08\%$.

4.2.2 Selectividad hacia la Hidrodesoxigenación

El análisis de varianza de los factores establecidos sobre la selectividad en la desoxigenación por la ruta de la hidrodesoxigenación sobre la descarbonilación-descarboxilación *HDO/DCNX* se presenta en la Tabla 4-12, a partir de la misma se puede afirmar con un nivel de significancia del 5% que existe evidencia estadística de que los cuatro factores (catalizador, donante, exceso y temperatura), así como todas las interacciones entre éstos (6 binarias, 5 ternarias y 1 cuaternaria), tienen un efecto significativo sobre la selectividad indicada.

El factor que más contribuye con la variación en la concentración de hidrocarburos es la temperatura con un 44,63%, en menor proporción que la que se presenta sobre la concentración de hidrocarburos; aquí, el donante juega un papel más importante que sobre la producción de hidrocarburos, ya que aporta un 12,9% al igual que la interacción entre los factores temperatura y donante; continua otra interacción binaria entre el catalizador y la temperatura con un contribución del 4,4%, sigue el catalizador con un 3,1%, y la interacción ternaria catalizador-donante-temperatura con un 3,2%; por otro lado el exceso de donante aporta el 1,9% y es superado en aporte a la variabilidad por interacciones dobles como catalizador-donante (2,3%) y donante-exceso (2,0%); las demás fuentes de variación no superan el 2% en su contribución a la variación de la selectividad hacia la hidroxigenación. El modelo explica el 98,62% de los resultados obtenidos.

Tabla 4-12. ANOVA para la selectividad HDO/DCNX

Fuente de Variación	GL	SC	CM	F	F_c	p – valor
Catalizador (C)	2	0,48	0,24	26,96	3,40	7,29E-07
Donante (D)	1	1,99	1,99	224,08	4,26	1,14E-13
Exceso (E)	1	0,29	0,29	32,37	4,26	7,34E-06
Temperatura (T)	1	6,89	6,89	776,59	4,26	8,61E-20
CD	2	0,35	0,17	19,63	3,40	8,89E-06
CE	2	0,45	0,22	25,22	3,40	1,26E-06
CT	2	0,68	0,34	38,60	3,40	3,17E-08
DE	1	0,30	0,30	34,16	4,26	5,00E-06
DT	1	2,00	2,00	225,32	4,26	1,07E-13
ET	1	0,25	0,25	27,96	4,26	2,01E-05
CDE	2	0,20	0,10	11,13	3,40	3,81E-04
CDT	2	0,49	0,24	27,52	3,40	6,14E-07
CET	2	0,32	0,16	18,17	3,40	1,57E-05
DET	1	0,30	0,30	34,20	4,26	4,95E-06
CDET	2	0,24	0,12	13,52	3,40	1,17E-04
Error (ε)	24	0,21	0,01			
TOTAL	47	15,43				

Como en el del contenido de hidrocarburos, siguiendo la misma estrategia de generar 6 bloques de diseños 2^2 , para estudiar el efecto de los factores cuantitativos exceso y temperatura, así como su interacción sobre la selectividad a la hidroxigenación. Esto se justifica debido a la alta contribución de la temperatura en la variación de la selectividad.

4.2.2.1 Bloque Pt-AF

En la Tabla 4-13 se muestra la Tabla ANOVA para el bloque Pt-AF.

Tabla 4-13. ANOVA para la selectividad en el sistema Pt-AF.

Fuente de Variación	<i>GL</i>	<i>SC</i>	<i>CM</i>	<i>F</i>	<i>F_c</i>	<i>p – valor</i>
Exceso (<i>E</i>)	1	1,157586	1,16	1423,21	7,71	2,95E-06
Temperatura (<i>T</i>)	1	6,067851	6,07	7460,19	7,71	1,08E-07
<i>ET</i>	1	1,063249	1,06	1307,22	7,71	3,49E-06
Error (ϵ)	4	0,003253	0,00			
TOTAL	7	8,291940				

De acuerdo con lo presentado, se puede afirmar con un 95% de confianza que ambos factores y su interacción tienen un efecto significativo sobre la selectividad a hidrodeshidrogenación. Como fuente de variación, el factor temperatura contribuye con el 73,18%, en segundo lugar, está el exceso de donante con el 13,4%, y finalmente la interacción con 12,82%. Este modelo explica el 99,96% de los resultados obtenidos. Dado que todas las fuentes de variación presentan un efecto significativo, se calculan los efectos de los contrastes de cada uno de los factores.

Como era de esperarse, el efecto del exceso de donante es positivo y el de la temperatura negativo, ya que al pasar de un 50 a un 100% de exceso, hay un aumento de 0,7608 en la selectividad en un intervalo de 0,6903 a 0,8312 con 95% de confianza; mientras que al cambiar de 250 °C a 300 °C hay un descenso del 1,8123 en la selectividad en un intervalo de 1,8123 a 1,6713, también con 95% de confianza; en tanto, el efecto de la interacción exceso-temperatura es negativo, ya que al pasar de 50% de exceso y 250 °C, a 100% de exceso y 300 °C hay un descenso de 0,7291 en la selectividad en un intervalo de 0,7996 a 0,6586 con 95% de confianza.

La ecuación de la superficie de respuesta está dada por la expresión de la Ecuación 4.7:

$$HDO/DCNX = a_0 + a_E E + a_T T + a_{ET} ET = -2,6756 + 0,1756E + 0,0089T - 0,00006ET \quad (4.7)$$

Esta superficie tiene un valor crítico en $E = 15,28\%$ y $T = 301,09\text{ }^\circ\text{C}$, pero, nuevamente, corresponde a un punto de silla. Las gráficas tanto de la superficie de respuesta como del mapa de contornos se pueden visualizar en la Figura 4-7.

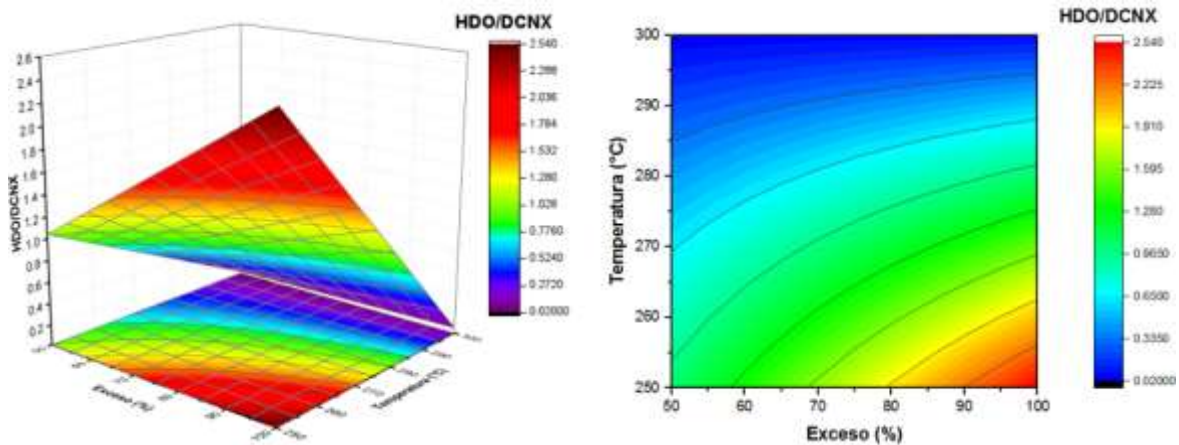


Figura 4-7. Selectividad a HDO del bloque Pt-AF respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).

En la Figura 4-7 es evidente que para favorecer la HDO sobre la DCNX es necesario incrementar el exceso de donante por encima del 100% y/o reducir la temperatura por debajo de 250 °C, sin embargo, esto correspondería a una extrapolación de los resultados del modelo. El modelo de este sistema tiene una selectividad media 0,92 con un intervalo de confianza del 95% entre 0,85 y 0,99.

4.2.2.2 Bloque Pt-EtOH

En la Tabla 4-14 se presenta la Tabla ANOVA para la selectividad del sistema Pt-EtOH.

Tabla 4-14. ANOVA para la selectividad hacia HDO en el bloque Pt-EtOH.

Fuente de Variación	<i>GL</i>	<i>SC</i>	<i>CM</i>	<i>F</i>	<i>F_c</i>	<i>p – valor</i>
Exceso (<i>E</i>)	1	0,0655	0,07	132,96	7,71	3,23E-04
Temperatura (<i>T</i>)	1	0,0655	0,07	132,96	7,71	3,23E-04
<i>ET</i>	1	0,1529	0,15	310,65	7,71	6,09E-05
Error (ϵ)	4	0,0020	5E-4			
TOTAL	7	0,2858				

La anterior tabla indica con un 5% de nivel de significancia que tanto el exceso como la temperatura, y la interacción entre ambos factores, tienen un efecto significativo sobre la selectividad *HDO/DCNX*, similar a lo acontecido con el sistema anterior Pt-AF. En este caso, la contribución de las dos variables es la misma, cada una con 22,9%, mientras que

la interacción exceso-temperatura es la que más influye con un 53,5%. Este modelo explica el 99,31% de los resultados obtenidos. Dado que todas las fuentes de variación presentan un efecto significativo, se calculan los efectos de los contrastes de cada factor, así como de su interacción.

Los efectos de la temperatura y la interacción se comportan igual que el sistema Pt-AF, es decir de forma negativa, así como el efecto del exceso de donante, ya que al pasar de un 50 a un 100%, hay un descenso de 0,1809 en la selectividad; esta misma reducción en la selectividad se da al cambiar de 250 °C a 300 °C; cuando se pasa de 50% de exceso y 250 °C, a 100% de exceso y 300 °C hay un descenso de 0,2765 en la selectividad. Los intervalos de confianza para tales efectos con un nivel de confianza del 95% son: [-0,2357, -0,1261] tanto para el exceso de donante para la temperatura, y [-0,3314 -0,2217] para la interacción.

La superficie de respuesta para este modelo es (Ecuación 4.8):

$$HDO/DCNX = a_0 + a_E E + a_T T + a_{ET} ET = -2,8827 + 0,0572E + 0,0130T - 0,0002ET \quad (4.8)$$

Esta superficie que se presenta junto con las curvas de nivel en la Figura 4-8 tiene un punto de silla en $E = 58,65\%$ y $T = 258,64\text{ °C}$.

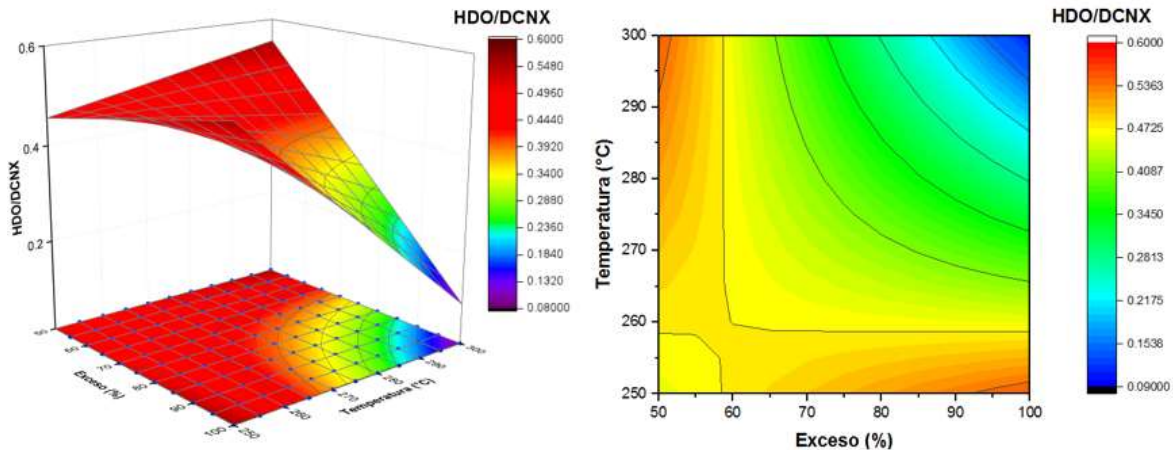


Figura 4-8. Selectividad a HDO del bloque Pt-EtOH respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).

En la Figura anterior se observa que para incrementar la selectividad en el sistema Pt-EtOH, es necesario disminuir la temperatura por debajo de 250°C y/o reducir el exceso por debajo de 50%. Para la selectividad, la media es de 0,41 en un intervalo de confianza del 95% entre 0,36 y 0,47.

4.2.2.3 Bloque Pd-AF

La ANOVA para el bloque del sistema Pd-AF se presenta en la Tabla 4-15.

Tabla 4-15. ANOVA para la selectividad a HDO en el bloque Pd-AF.

Fuente de Variación	<i>GL</i>	<i>SC</i>	<i>CM</i>	<i>F</i>	<i>F_c</i>	<i>p – valor</i>
Exceso (<i>E</i>)	1	0,0129	0,01	0,32	7,71	6,04E-01
Temperatura (<i>T</i>)	1	1,9888	1,99	48,64	7,71	2,22E-03
<i>ET</i>	1	0,0036	0,00	0,09	7,71	7,82E-01
Error (ϵ)	4	0,1636	0,04			
TOTAL	7	2,1689				

Con un 5% de nivel de significancia, se encuentra que en este sistema solamente la temperatura tiene un efecto significativo sobre la selectividad, aportando el 91,70% de la variación. Este modelo explica el 91,70% de los resultados obtenidos. El efecto de la temperatura es negativo, ya que al pasar de 250 °C a 300 °C hay un descenso de 0,9972 en la selectividad, llevando a que esté la reducción entre -1,4970 y 0,4575 con un 95% de confianza.

La superficie de respuesta está dada por la siguiente expresión (Ecuación 4.9):

$$HDO/DCNX = a_0 + a_7T = 6,05004 - 0,01994T \quad (4.9)$$

La Figura 4-9 presenta la superficie de respuesta y las curvas de nivel, y respecto a la temperatura señala la misma tendencia de los anteriores sistemas para incrementar la selectividad, es decir una relación inversa o negativa. En este sistema, la media de selectividad es de 0,57 en un intervalo de confianza del 95% de 0,07 a 1,07.

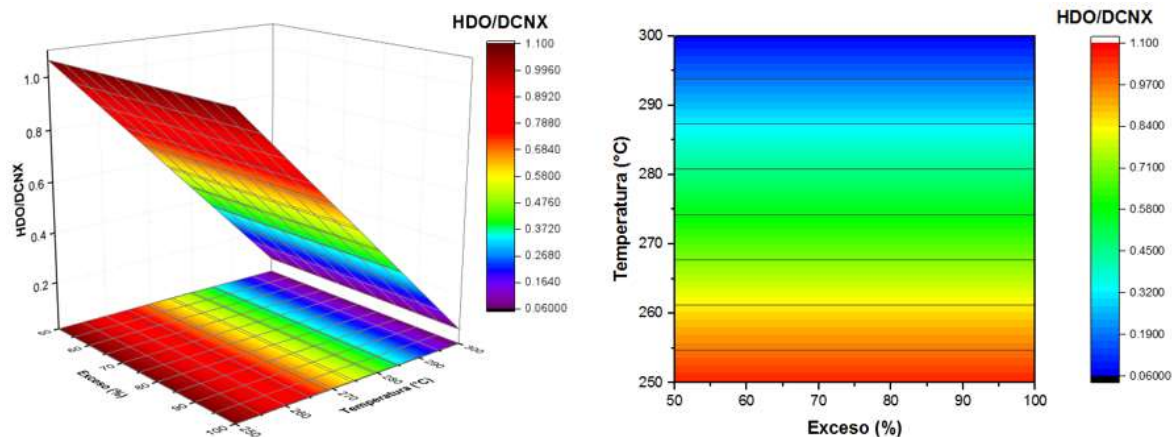


Figura 4-9. Selectividad a HDO del bloque Pd-AF respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).

4.2.2.4 Bloque Pd-EtOH

Para el bloque de este sistema, el resultado de la ANOVA se puede ver en la Tabla 4-16.

Tabla 4-16. ANOVA para la selectividad en el bloque Pd-EtOH.

Fuente de Variación	<i>GL</i>	<i>SC</i>	<i>CM</i>	<i>F</i>	<i>F_c</i>	<i>p – valor</i>
Exceso (<i>E</i>)	1	0.0273	0.03	74.58	7.71	9.89E-04
Temperatura (<i>T</i>)	1	0.0379	0.04	103.48	7.71	5.26E-04
<i>ET</i>	1	0.0131	0.01	35.72	7.71	3.94E-03
Error (ϵ)	4	0.0015	3.67E-04			
TOTAL	7	0.0799				

Igual que en los dos sistemas de Pt (AF y EtOH), las tres fuentes de variación tienen un efecto significativo con un 95% de confiabilidad sobre la selectividad a *HDO/DCNX*. La temperatura contribuye con el 47,5% de la variabilidad, el exceso lo hace con el 34,2% (siendo hasta ahora el sistema más afectado en la selectividad por la cantidad de donante), y la interacción entre los dos factores aporta el 16,4% de la variación. El modelo ajusta el 98,16% de los datos. Se confirma lo que ocurrió también en el sistema Pt-EtOH, donde el exceso de donante tiene un efecto negativo, ya que al pasar de 50% a 100%, la selectividad disminuye en 0,1169, dentro de un intervalo de confianza del 95% de 0.1643 a 0,0696; la temperatura al cambiar del nivel inferior de 250 °C al superior de 300 °C, genera un descenso en la selectividad *HDO/DCNX*, como ha pasado hasta el momento, de 0,1377,

con un intervalo de confianza (también del 95%) entre -0,1851 y 0,0904; finalmente cuando simultáneamente se pasa de 50% a 100% de exceso de donante, de 250 °C a 300 °C, se observa un aumento de 0,0809 con un intervalo del 95% de confianza de 0,0336 a 0,1283. Para esta situación, la superficie de respuesta se describe por la Ecuación 4.10:

$$HDO/DCNX = a_0 + a_E E + a_T T = 2,4728 - 0,0201E - 0,0076T + 0,000065ET \quad (4.10)$$

En la Figura 4-10 se puede apreciar tanto la superficie de respuesta como el mapa de contornos para el sistema en mención. Existe un punto de silla en 117,55% de exceso y 311,12 °C. Se observa en ambas gráficas que la tendencia es a disminuir la selectividad, si aumentan la temperatura y el exceso de donante. La media para la selectividad es de 0,20 con 95% de confianza entre 0,16 y 0,25. La tendencia hacia el óptimo de selectividad indica que para ello es necesario reducir tanto la temperatura como el exceso de donante.

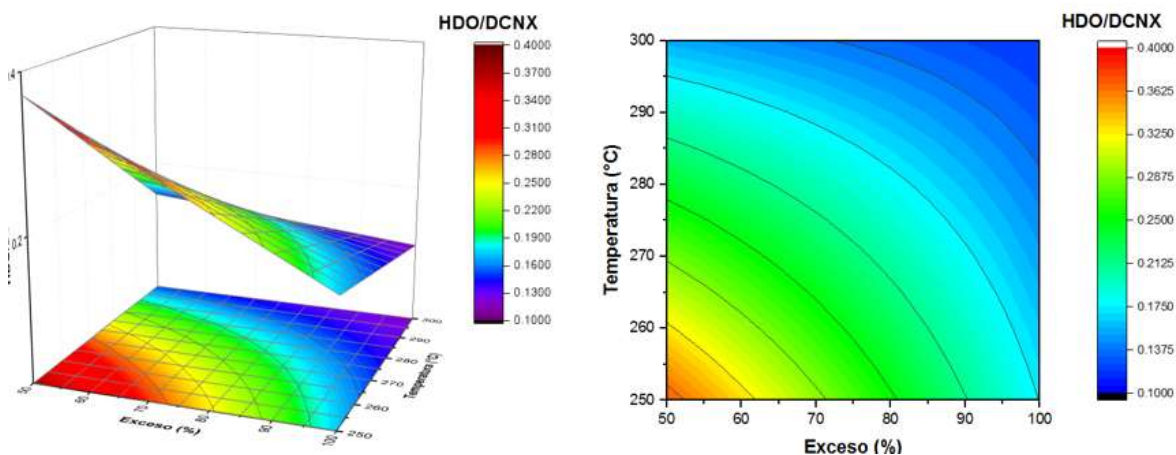


Figura 4-10. Selectividad a HDO del bloque Pd-EtOH respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).

4.2.2.5 Bloque (Pt-Pd)-AF

Para el bloque del sistema conformado por la mezcla Pt-Pd con el donante ácido fórmico, la Tabla 4-17 presenta el ANOVA correspondiente. Igual que el sistema Pd-AF, en este caso también se presenta evidencia estadística con un 5% de nivel de significancia para afirmar que solamente la temperatura tiene un efecto significativo sobre la selectividad, contribuyendo con el 93,38% de la variación, con ese mismo valor de coeficiente de

determinación, el modelo explica los resultados obtenidos, por lo que en este caso es muy alta la dependencia de la selectividad con la temperatura. Como es de esperarse, el efecto de la temperatura es negativo, ya que al pasar de 250 °C a 300 °C hay un descenso de 0,774 en la selectividad, llevando a que esté en un intervalo de confianza del 95% entre 0,986 y 0,564.

Tabla 4-17. ANOVA para la selectividad en el bloque (Pt-Pd)-AF.

Fuente de Variación	<i>GL</i>	<i>SC</i>	<i>CM</i>	<i>F</i>	<i>F_c</i>	<i>p – valor</i>
Exceso (<i>E</i>)	1	0,03	0,03	3,71	7,71	1,27E-01
Temperatura (<i>T</i>)	1	1,20076	1,20076	164,582143	7,71	2,13E-04
<i>ET</i>	1	0,03	0,03	3,97	7,71	1,17E-01
Error (ϵ)	4	0,03	0,01			
TOTAL	7	1,29				

La ecuación para la superficie de respuesta de este sistema Pt-Pd es (Ecuación 4.11):

$$HDO/DCNX = a_0 + a_7T = 4,7634 - 0,01550T \quad (4.11)$$

En la Figura 4-11 se puede visualizar tanto la superficie de respuesta como las curvas de nivel, y señala la misma tendencia de los anteriores sistemas, del cambio inverso de la selectividad respecto a la temperatura, la cual además en este caso es independiente del exceso de donante, así como sucede en el sistema Pd-AF. La media del modelo de este sistema tiene un valor de 0,50 con el siguiente intervalo de confianza del 95%: [0,29, 0,71].

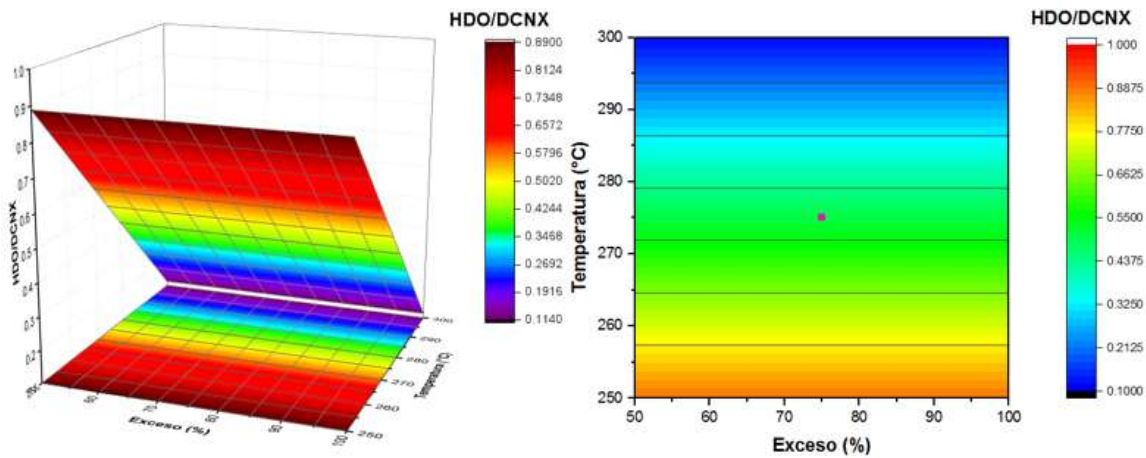


Figura 4-11. Selectividad a HDO del bloque (Pt-Pd)-AF respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).

4.2.2.6 Bloque (Pt-Pd)-EtOH

En la Tabla 4-18 se presenta la Tabla ANOVA para el presente bloque.

Tabla 4-18. ANOVA para la selectividad a HDO en el bloque (Pt-Pd)-EtOH.

Fuente de Variación	<i>GL</i>	<i>SC</i>	<i>CM</i>	<i>F</i>	<i>F_c</i>	<i>p – valor</i>
Exceso (<i>E</i>)	1	0,0009	0,0009	0,16	7,71	7,12E-01
Temperatura (<i>T</i>)	1	0,43	0,43	79,39	7,71	8,77E-04
<i>ET</i>	1	0,00	0,00	0,20	7,71	6,80E-01
Error (ϵ)	4	0,02	0,01			
TOTAL	7	0,46				

Nuevamente, en este bloque con un 5% de nivel de significancia, existe evidencia significativa de que solamente la temperatura tiene un efecto sobre la selectividad. La temperatura como única fuente contribuye con el 94,80% de la variación, que es el mismo valor del coeficiente de determinación ajustado, por lo que este modelo explica el 94,80% de los resultados obtenidos.

Como en todos los casos descritos anteriormente, en este sistema la temperatura también tiene un efecto negativo sobre la selectividad, ya que pasar de 250 °C a 300 °C hay un descenso en la selectividad de 0,4655 (intervalo de confianza del 95%: 0,6481 a 0,2829). A continuación, se presenta el modelo de superficie de respuesta para este sistema conformado por la mezcla equimásica de catalizadores 5% Pt/C-5% Pd/C con el donante etanol (Ecuación 4.12):

$$HDO/DCNX = a_0 + a_T T = 2,8368 - 0,0093T \quad (4.12)$$

La anterior superficie se presenta junto con las curvas de nivel en la Figura 4-12. Al igual que la Figura 4-11, en la Figura anterior se observa que para incrementar la selectividad en el sistema (Pt-Pd)-EtOH, es necesario solamente reducir la temperatura por debajo de 250°C, ya que en este caso la selectividad es independiente del exceso de donante. La media es de 0,28 en un intervalo de confianza del 95% entre 0,09 y 0,46.

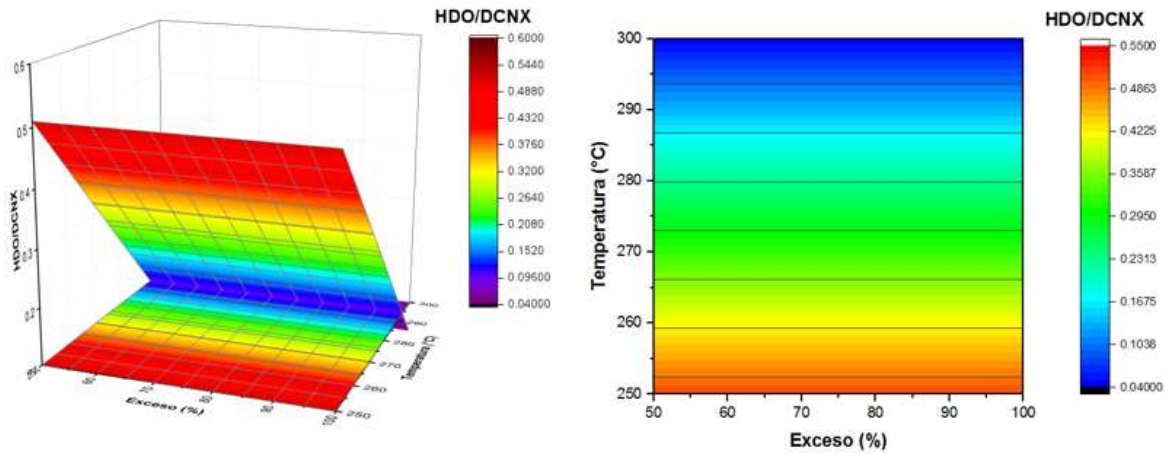


Figura 4-12. Selectividad a HDO del bloque (Pt-Pd)-EtOH respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).

4.2.3 Concentración de Hidrógeno

En la Tabla 4-19 se encuentra compilado el ANOVA para el análisis del efecto de cada uno de los 4 factores definidos sobre la generación de hidrógeno, el cual se determina como la fracción molar de hidrógeno en la atmósfera del reactor.

Tabla 4-19. ANOVA para la concentración de %H₂ (mol).

Fuente de Variación	<i>GL</i>	<i>SC</i>	<i>CM</i>	<i>F</i>	<i>F_c</i>	<i>p – valor</i>
Catalizador (<i>C</i>)	2	370.19	185.10	43.40	3.40	1.07E-08
Donante (<i>D</i>)	1	1209.53	1209.53	283.59	4.26	8.52E-15
Exceso (<i>E</i>)	1	9.12	9.12	2.14	4.26	1.57E-01
Temperatura (<i>T</i>)	1	56.65	56.65	13.28	4.26	1.29E-03
<i>CD</i>	2	294.10	147.05	34.48	3.40	8.77E-08
<i>CE</i>	2	18.77	9.39	2.20	3.40	1.33E-01
<i>CT</i>	2	43.79	21.89	5.13	3.40	1.39E-02
<i>DE</i>	1	43.55	43.55	10.21	4.26	3.88E-03
<i>DT</i>	1	209.05	209.05	49.01	4.26	3.07E-07
<i>ET</i>	1	14.20	14.20	3.33	4.26	8.06E-02
<i>CDE</i>	2	66.89	33.44	7.84	3.40	2.39E-03
<i>CDT</i>	2	24.33	12.16	2.85	3.40	7.74E-02
<i>CET</i>	2	34.67	17.33	4.06	3.40	3.02E-02
<i>DET</i>	1	0.01	0.01	0.00	4.26	9.65E-01
<i>CDET</i>	2	19.73	9.87	2.31	3.40	1.21E-01
Error (ϵ)	24	102.36	4.27			
TOTAL	47	2516.94				

Se puede apreciar en el anterior ANOVA que con un nivel de significancia del 5% existe evidencia estadística de que el catalizador, el donante y la temperatura tienen un efecto significativo sobre la generación de hidrógeno, reflejada en la concentración de hidrógeno; los factores que no presentan un efecto significativo son el exceso de donante y las interacciones catalizador-exceso, exceso-temperatura, catalizador-donante-temperatura, donante-exceso-temperatura y catalizador-donante-exceso-temperatura. La contribución sobre la variación de la concentración de hidrógeno de cada uno de los factores, así como de sus interacciones, que presentan un efecto significativo sobre la misma, es en orden de importancia la siguiente: 48,1% donante, 14,7% catalizador, 11,7% catalizador-donante, 8,3% donante-temperatura, 2,7% catalizador-donante-exceso, 2,3% Temperatura, y el resto de interacciones que están por debajo del 2%. A diferencia de las dos anteriores variables de respuesta (%HC y HDO/DCNX), la temperatura no tiene mayor peso sobre la generación de hidrógeno, sino, esencialmente, el tipo de donante, pero no el exceso. Por otro lado, el modelo explica el 95,80% de los resultados obtenidos.

Aunque a diferencia de las anteriores variables de respuesta, la temperatura no tiene un efecto notable sobre la concentración de hidrógeno, se va a seguir la estrategia de generar 6 bloques de diseños 2^2 , para analizar el efecto de los factores cuantitativos exceso y temperatura, así como su interacción sobre la generación de hidrógeno, esperando que en varios casos no haya relación con el exceso de donante.

4.2.3.1 Bloque Pt-AF

En la Tabla 4-20 se muestra la Tabla ANOVA para el bloque Pt-AF.

Tabla 4-20. ANOVA para la concentración de hidrógeno en el sistema Pt-AF.

Fuente de Variación	<i>GL</i>	<i>SC</i>	<i>CM</i>	<i>F</i>	<i>F_c</i>	<i>p – valor</i>
Exceso (<i>E</i>)	1	17,86	17,86	19,40	7,71	1,17E-02
Temperatura (<i>T</i>)	1	78,64	78,64	85,42	7,71	7,62E-04
<i>ET</i>	1	8,95	8,95	9,72	7,71	3,56E-02
Error (ϵ)	4	3,68	0,92			
TOTAL	7	109,13				

De acuerdo a lo presentado, se puede afirmar con un 95% de confianza que ambos factores y su interacción tienen un efecto significativo sobre la concentración de hidrógeno. Como fuente de variación, el factor temperatura contribuye con el 72,1% en segundo lugar el exceso con el 16,4% y finalmente la interacción con 8,2%. Este modelo explica el 96,63% de los resultados obtenidos. Dado que todas las fuentes de variación presentan un efecto significativo, se calculan los efectos de los contrastes de cada uno de los factores.

Como era de esperarse, el efecto del exceso de donante es positivo y de la temperatura negativo, ya que al pasar de un 50 a un 100% de exceso, hay un aumento de 2,9881% en la concentración de hidrógeno en un intervalo de 0,6166% a 5,3597% al 95% de confianza; mientras que al cambiar de 250 °C a 300 °C hay un descenso del 6,2708% en la generación de hidrógeno en un intervalo de 8,6423% a 3,8992 al 95% de confianza; en tanto, el efecto de la interacción exceso-temperatura es negativo, ya que al pasar de 50% de exceso y 250 °C, a 100% de exceso y 300 °C hay un descenso de 2,1150% en la concentración de hidrógeno en un intervalo de 4,4865% a 0,2566% al 95% de confianza

La superficie de respuesta que representa este bloque es (Ecuación 4.13):

$$\%H_2 = a_0 + a_E E + a_T T + a_{ET} ET = 19,3918 + 0,5251E + 0,0015T - 0,0017ET \quad (4.13)$$

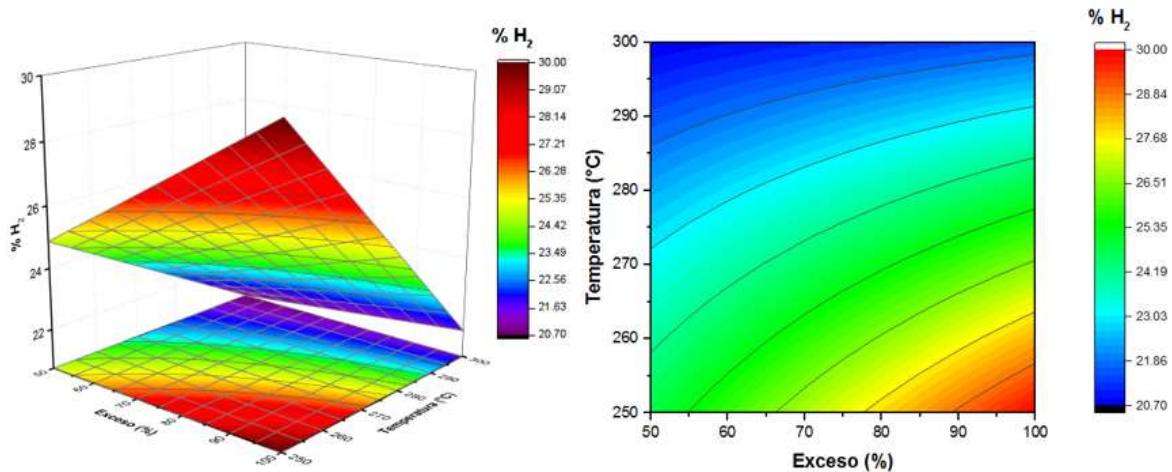


Figura 4-13. Concentración de hidrógeno del bloque Pt-AF respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).

Esta superficie presenta un punto crítico en $E = 0,88\%$ y $T = 310,32\text{ }^{\circ}\text{C}$, pero corresponde a un punto de silla. Las gráficas tanto de la superficie de respuesta como del mapa de

contornos se pueden visualizar en la Figura 4-13, en la cual es evidente que para mejorar la concentración de hidrógeno es necesario incrementar el exceso de donante por encima del 100% y/o reducir la temperatura por debajo de 250 °C. El modelo de este sistema tiene una media en la concentración de hidrógeno de 24,28% con un intervalo de confianza del 95% entre 21,91% y 26,65%.

4.2.3.2 Bloque Pt-EtOH

En la Tabla 4-21 está la Tabla ANOVA para la concentración de hidrógeno de Pt-EtOH.

Tabla 4-21. ANOVA para la concentración de hidrógeno en el bloque Pt-EtOH.

Fuente de Variación	GL	SC	CM	F	F _c	p – valor
Exceso (E)	1	0,9587	0,96	0,20	7,71	6,74E-01
Temperatura (T)	1	55,2440	55,24	11,81	7,71	2,64E-02
ET	1	18,5863	18,59	3,97	7,71	1,17E-01
Error (ε)	4	18,7185	4,68			
TOTAL	7	93,5075				

La Tabla anterior indica con un 5% de nivel de significancia que solamente la temperatura, tienen un efecto significativo sobre la concentración de hidrógeno. La contribución a la variación en el % de H₂, es del 59,1%. Este modelo explica el 59,08% de los resultados obtenidos. El efecto de la temperatura es de forma positiva ya que al cambiar de 250 °C a 300 °C hay un aumento de 5,2557% en la concentración de hidrógeno, con un intervalo de confianza del 95%: [-0,0911%, 10,6024%]. La superficie de respuesta para esta situación, se presenta en la siguiente expresión (Ecuación 4.14):

$$\%H_2 = a_0 + a_T T = -10,0100 + 0,1051T \quad (4.14)$$

En la Figura 4-14 donde se grafica tanto la superficie de respuesta como el mapa de contornos, se observa que para incrementar la concentración de hidrógeno en el sistema Pt-EtOH, es necesario aumentar la temperatura por encima de 300°C, mientras que la concentración de hidrógeno es independiente del exceso de donante. Para la concentración de hidrógeno, la media es de 18,90% en un intervalo de confianza del 95% entre 13,55% y 24,24%.

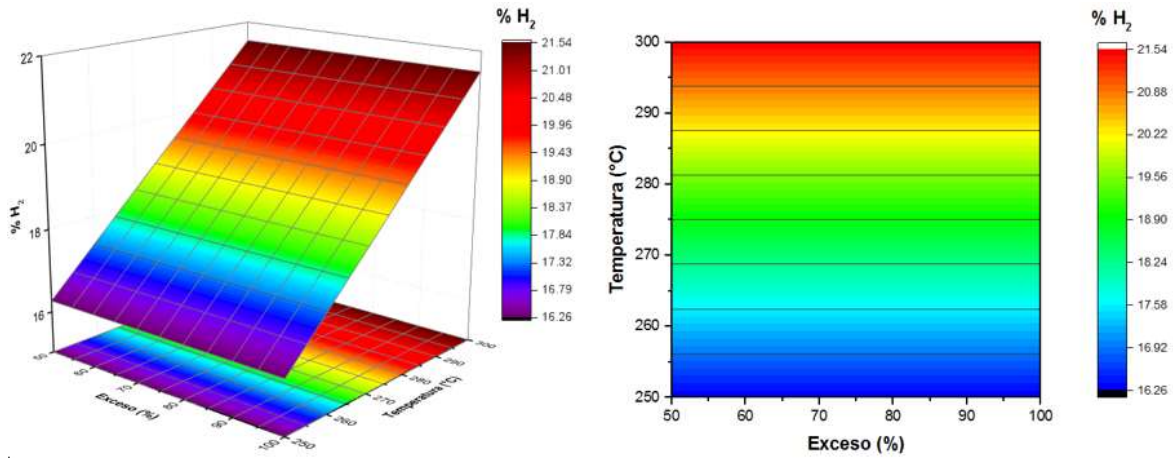


Figura 4-14. Concentración de hidrógeno del bloque Pt-EtOH respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).

4.2.3.3 Pd-AF

El ANOVA para el bloque del sistema Pd-AF se presenta en la Tabla 4-22.

Tabla 4-22. ANOVA para la concentración de hidrógeno a HDO en el bloque Pd-AF.

Fuente de Variación	<i>GL</i>	<i>SC</i>	<i>CM</i>	<i>F</i>	<i>F_c</i>	<i>p – valor</i>
Exceso (<i>E</i>)	1	100,1209	100,12	7,39	7,34	5,31E-02
Temperatura (<i>T</i>)	1	4,4793	4,48	0,33	7,34	5,96E-01
<i>ET</i>	1	27,2090	27,21	2,01	7,34	2,29E-01
Error (ϵ)	4	54,1880	13,55			
TOTAL	7	185,9972				

Con un nivel de significancia del 5% solamente el exceso tiene un efecto significativo sobre la concentración de hidrógeno, aportando el 53,83% de la variación, valor que también corresponde a la proporción de resultados explicados por el modelo. El efecto del exceso del donante es positivo, ya que al pasar de 50% a 100% se genera un aumento del 7,0753% en la concentración de hidrógeno, llevando a que con una confianza del 95% la variación de la concentración esté entre -7,6006% y 5,4087%. La superficie de respuesta para este sistema tiene se expresa mediante la Ecuación 4.15:

$$\%H_2 = a_0 + a_E E = 12,8870 + 0,1415E \quad (4.15)$$

La Figura 4-15 se puede visualizar la gráfica de la anterior superficie de respuesta, así como las respectivas curvas de nivel, que indican que para maximizar la concentración de

hidrógeno es necesario trabajar con altos excesos de donante. Por otro lado, para este sistema la proporción de hidrógeno resulta independiente de la temperatura. En este sistema, la media de concentración de hidrógeno es de 23,50% en un intervalo de confianza del 95% de 14,40% a 32,60%.

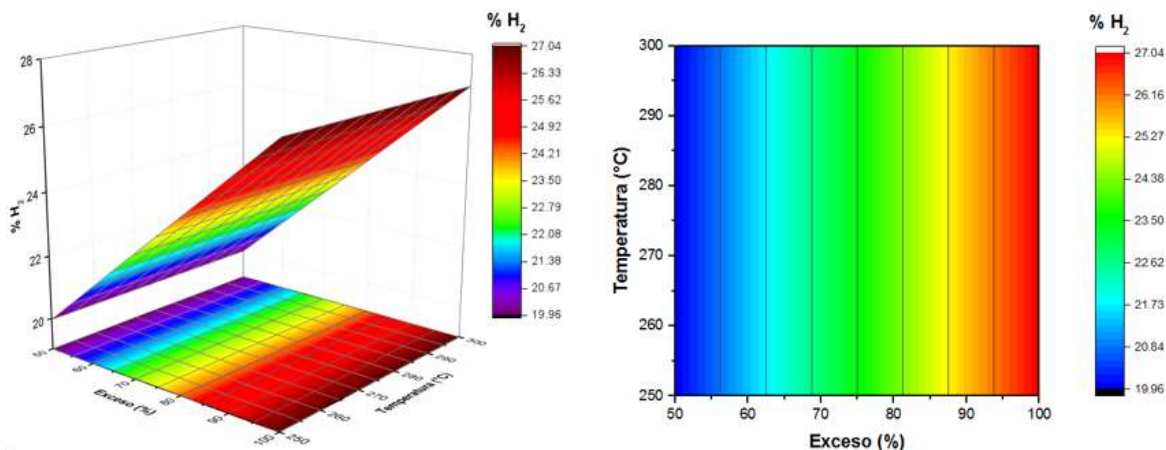


Figura 4-15. Concentración de hidrógeno del bloque Pd-AF respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).

4.2.3.4 Bloque Pd-EtOH

El resultado del ANOVA para este sistema se puede visualizar en la Tabla 4-23.

Tabla 4-23: ANOVA para la concentración de hidrógeno en el bloque Pd-EtOH.

Fuente de Variación	<i>GL</i>	<i>SC</i>	<i>CM</i>	<i>F</i>	<i>F_c</i>	<i>p – valor</i>
Exceso (<i>E</i>)	1	13,3287	13,33	22,05	7,71	9,34E-03
Temperatura (<i>T</i>)	1	74,7519	74,75	123,64	7,71	3,72E-04
<i>ET</i>	1	0,1291	0,13	0,21	7,71	6,68E-01
Error (<i>ε</i>)	4	2,4184	0,60			
TOTAL	7	90,6281				

Los dos factores de temperatura y exceso de donante (más no su interacción), tienen un efecto significativo del 95% de confiabilidad sobre la concentración de hidrógeno. La temperatura contribuye con el 82,5% de la variabilidad, mientras que el exceso lo hace con el 14,7%. El modelo ajusta el 97.19% de los datos. Se confirma lo que ocurrió también en el sistema Pt-EtOH, donde el exceso de donante tiene un efecto negativo, ya que al pasar

de 50% a 100%, la concentración de hidrógeno disminuye en 2,5815%, dentro de un intervalo de confianza del 95% de -4,5034% a -0,6597%; mientras que la temperatura, al cambiar del nivel inferior de 250 °C al superior de 300 °C, genera aumento en la concentración de hidrógeno, de 6,1136% con un intervalo de confianza (también del 95%) entre 4,1918% y 8,0354%. La superficie de respuesta para este bloque se expresa mediante la Ecuación 4.16:

$$\%H_2 = a_0 + a_E E + a_T T = -23,1488 - 0,0516E + 0,1222T \quad (4.16)$$

En la Figura 4-16 se visualiza tanto la superficie de respuesta como el mapa de contornos para el sistema en cuestión. Se observa en ambos que la tendencia es aumentar la proporción de hidrógeno generado, si se aumenta la temperatura y se reduce el exceso de donante. La media para la concentración de hidrógeno es de 6,60% dentro de un intervalo con 95% de confianza de 4,68% a 8,53%. Para optimizar la concentración de hidrógeno es necesario reducir el exceso de donante, es decir a valores menores a 50%, y aumentar la temperatura a valores mayores a 300 °C.

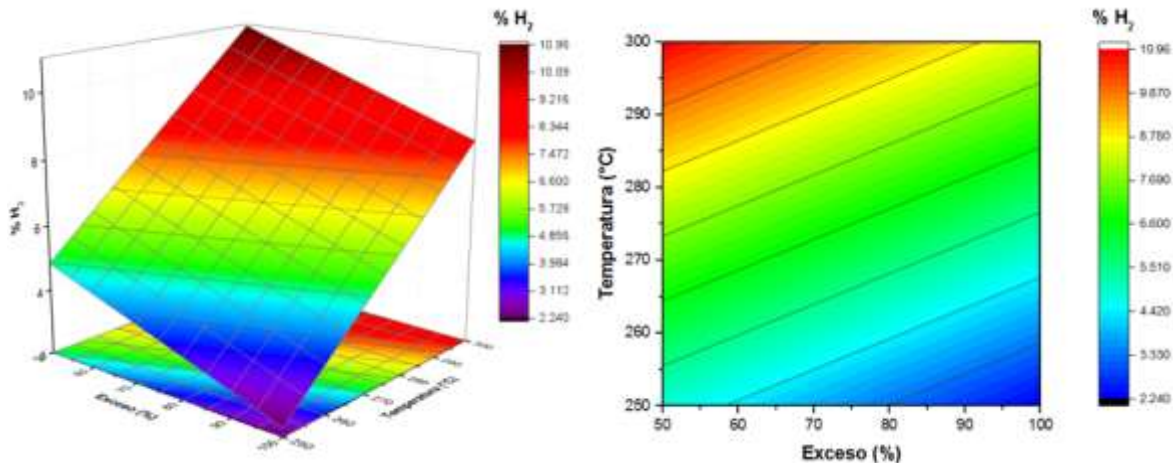


Figura 4-16. Concentración de hidrógeno del bloque Pd-EtOH respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).

4.2.3.5 Bloque (Pt-Pd)-AF

Para el bloque del sistema conformado por la mezcla Pt-Pd con el donante ácido fórmico, la Tabla 4-24 presenta el ANOVA correspondiente.

Tabla 4-24. ANOVA para la concentración de hidrógeno en el bloque (Pt-Pd)-AF.

Fuente de Variación	GL	SC	CM	F	F _c	p – valor
Exceso (E)	1	6,01	6,01	1,38	7,71	3,06E-01
Temperatura (T)	1	3,02087	3,02087	0,692254	7,71	4,52E-01
ET	1	13,73	13,73	3,15	7,71	1,51E-01
Error (ε)	4	17,46	4,36			
TOTAL	7	40,21				

De acuerdo a la anterior Tabla, con un 5% de nivel de significancia se presenta evidencia estadística para concluir que ni el exceso, ni la temperatura, ni la interacción entre éstas tienen un efecto significativo sobre la concentración de hidrógeno cuando se emplea el sistema mezcla de catalizadores con ácido fórmico. Así el modelo no explica ninguno de los resultados, y por ende para este sistema la superficie de respuesta, expresada en la Ecuación 4.17, es una constante que se representa en un plano horizontal como se muestra en la Figura 4-17.

$$\%H_2 = a_0 = 23,8675 \quad (4.17)$$

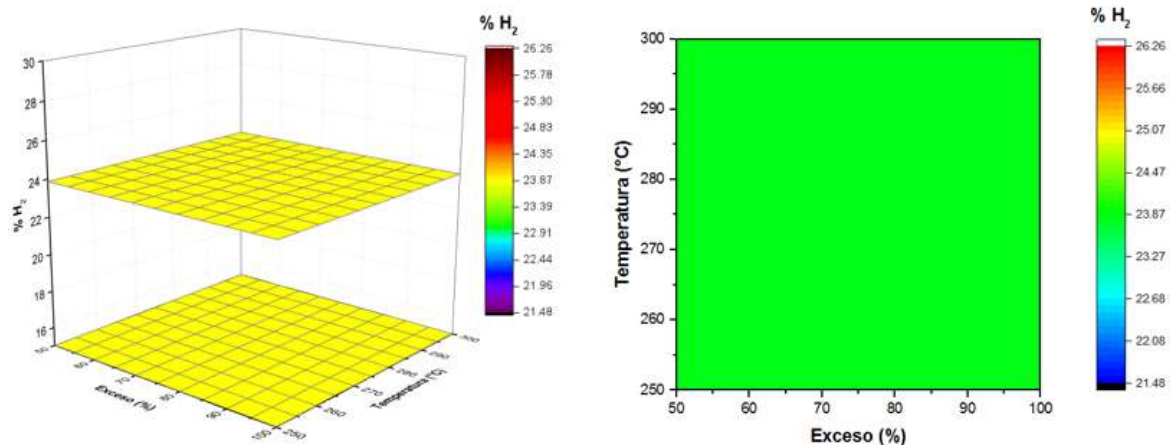


Figura 4-17. Concentración de hidrógeno de (Pt-Pd)-AF respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).

En la anterior Figura 4-17 se puede visualizar la superficie de respuesta y las curvas de nivel, evidenciando que para el sistema mezcla Pt-Pd con ácido fórmico, la concentración de hidrógeno no depende ni del exceso de donante, ni de la temperatura, presentando una media de 23,88675% en un intervalo de confianza del 95%: [18,70%, 29,03%].

4.2.3.6 Bloque (Pt-Pd)-EtOH

En la Tabla 4-25 se presenta la Tabla ANOVA para el bloque correspondiente al sistema de la mezcla Pt-Pd con etanol.

Tabla 4-25. ANOVA para la concentración de hidrógeno a HDO en el bloque (Pt-Pd)-EtOH.

Fuente de Variación	<i>GL</i>	<i>SC</i>	<i>CM</i>	<i>F</i>	<i>F_c</i>	<i>p – valor</i>
Exceso (<i>E</i>)	1	0,06	0,06	0,04	7,71	8,49E-01
Temperatura (<i>T</i>)	1	117,67	117,67	79,80	7,71	8,68E-04
<i>ET</i>	1	0,00	0,00	0,00	7,71	9,65E-01
Error (ϵ)	4	5,90	1,47			
TOTAL	7	123,64				

En el presente sistema, de etanol como donante empleando la mezcla equimásica de catalizadores Pt-Pd, con un 5% de nivel de significancia existe evidencia estadística de que solamente la temperatura tiene un efecto significativo sobre la concentración de hidrógeno. La temperatura como única fuente contribuye con el 95,18% de la variación, es el mismo valor del coeficiente de determinación ajustado, por lo que este modelo explica el 95,18% de los resultados obtenidos. Se evidencia que la temperatura tiene un efecto positivo sobre la concentración de hidrógeno, ya que pasar de 250 °C a 300 °C hay un aumento en la concentración de hidrógeno de 7,6705% (intervalo de confianza del 95%: 4,6692% a 10,6719).

La superficie de respuesta que representa esta situación está descrita en la Ecuación 4.18:

$$\%H_2 = a_0 + a_T T = -26,1568 + 0,1534T \quad (4.18)$$

En la Figura 4-18 se observa que para incrementar la concentración de hidrógeno en el sistema (Pt-Pd)-EtOH, es necesario solamente aumentar la temperatura por encima de 300°C, ya que en este caso la concentración de hidrógeno es independiente del exceso de donante. La media es de 16,03% en un intervalo de confianza del 95% entre 13,03% y 19,03%.

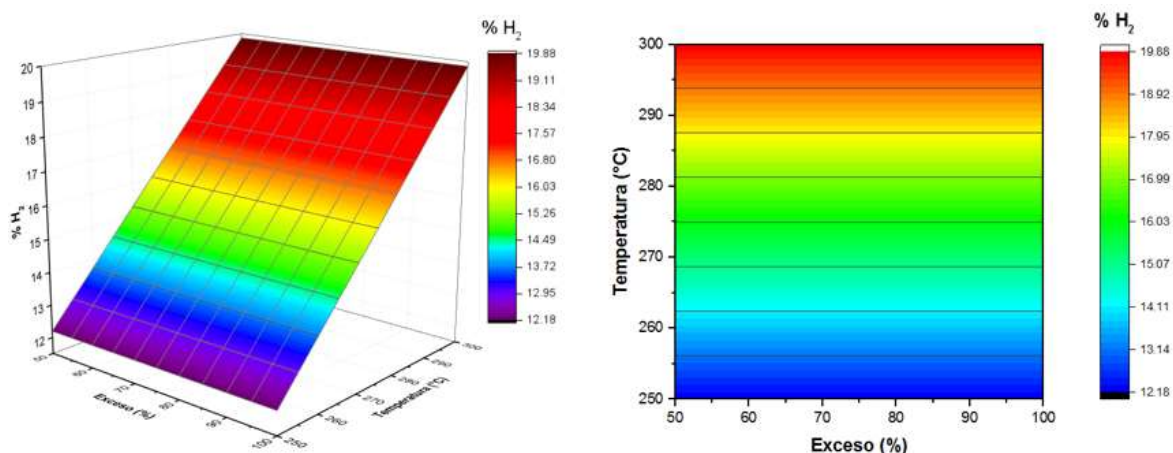


Figura 4-18. Concentración de hidrógeno de (Pt-Pd)-EtOH respecto a la temperatura y el exceso de donante. Superficie de respuesta (izq.) y mapa de contornos (der.).

4.3 Ensayos de Referencia

Se desarrollaron dos tipos de ensayos de referencia, todos los cuales se efectuaron en ausencia de donante, primero los que pretendían observar si además del donante, ácido fórmico o etanol, también otras sustancias del sistema, como solventes, agua y aceite de palma, podrían generar hidrógeno sometidos a las condiciones establecidas de proceso. Segundo, los ensayos que buscaban realizar el hidrotratamiento convencional para comparar con resultados obtenidos a las mismas condiciones excepto por la fuente de hidrógeno.

4.3.1 Fuentes de hidrógeno

Los ensayos No. 1, 2 y 3 de la Tabla 3-13, que se llevaron a cabo a 300 °C, 6 bar He y 500 rpm durante 4 h, se realizaron para verificar la generación de hidrógeno por fuentes diferentes a los donantes propuestos. Los resultados de los análisis para la fase gaseosa, que se presentan en la Tabla 4-26, indican que no se detectó la presencia de hidrógeno en ninguna de las muestras tomadas.

Tabla 4-26. Composición de la fase gaseosa para detectar fuentes de hidrógeno.

No.	Efecto	H ₂	Aire	CO	CH ₄	CO ₂	C ₃ H ₈
1	Solvente	0,0000	99,9868	0,0000	0,0000	0,0000	0,0132
2	Agua	0,0000	99,8532	0,0000	0,0000	0,1093	0,0375
3	Aceite de Palma	0,0000	97,7885	0,0000	1,0126	0,9667	0,2322

En el ensayo No. 1, que pretendía revisar el efecto de los solventes. Se encontró solamente trazas de propano (0,0132% mol). La presencia de este gas en muy baja concentración se pudo ocasionar por la ruptura térmica del n-hexano o del n-dodecano; existe la posibilidad de que también se hayan generado pequeñas cantidades de hidrógeno por deshidrogenación del solvente, pero este no fue detectado. Sin embargo, por las pequeñas cantidades del gas encontrado, se corrobora lo expresado por varios autores que plantean que el efecto de la deshidrogenación del solvente no puede ser significativo (Gosselink et al., 2013).

En el ensayo No. 2, cuya diferencia con el primero es la presencia de agua, se detectaron pequeñas cantidades de propano (0,0375%) y de dióxido de carbono (0,1093%). Respecto al dióxido de carbono, ya se ha reportado en la literatura que cuando se trabajan catalizadores soportados en carbono en medios acuosos a condiciones hidrotermales, como sucede en este ensayo, el carbono del soporte puede oxidarse por la acción del agua y generar CO₂; este proceso se da con los átomos de carbono de la superficie del soporte, puede haber generación de monóxido de carbono e hidrógeno, y, posteriormente, a través de la reacción de desplazamiento de agua, WGS, el monóxido con el agua produce dióxido de carbono y más hidrógeno; incluso el dióxido de carbono puede reaccionar con más átomos de carbono para formar más monóxido a través de la reacción de Boudouard, llevando a una leve reducción en la masa del soporte (Hongloi et al., 2022); sin embargo en la muestra No. 2 no se detectó monóxido ni hidrógeno; el hidrógeno pudo haberse fugado, entonces la presencia de CO₂ puede ser un indicio de que pudo haberse generado una pequeña cantidad de hidrógeno por acción hidrotérmica del agua.

En el ensayo No. 3, cuya diferencia con el primero es la presencia de aceite de palma, se identificaron los dos gases de las muestras anteriores: propano (0,2322%) y dióxido de carbono (0,9667%) con una mayor concentración respecto a los anteriores ensayos, pero adicionalmente se encontró metano (1,0126%). Por acción térmica y catalítica el aceite se pudo tener una descomposición de los triglicéridos, como algo de desoxigenación directa que llevó a la generación de ácidos grasos que luego sufrieron descarboxilación generando CO₂, o incluso escisión carbono (β)-carbono (γ). El análisis de la fase líquida de este ensayo permitió observar que se generaron hidrocarburos en una fracción másica de 27,3% y un 6,9% de ácidos grasos.

De acuerdo con lo anterior, se puede considerar que la generación significativa de hidrógeno es resultado tanto de la transferencia catalítica (CTH) como del reformado (APR) del donante, ya que las generaciones a partir de otras sustancias del sistema como el sustrato y el solvente son despreciables, tal como se ha reportado en varias publicaciones de la literatura.

4.3.2 Hidrotratamientos Convencionales

Los ensayos de referencia respecto al hidrotratamiento convencional fueron analizados tanto para la fase gaseosa como para la líquida, arrojando las composiciones que se presentan en la Tabla 4-27, junto con los indicadores de proceso empleados en este trabajo como la proporción de hidrocarburos (%*HC*), la selectividad (*HDO/DCNX*) y la conversión (%*X*); el %*H*₂ no aplica porque se supone que en este caso no se genera in situ, sino que se alimenta externamente.

Tabla 4-27. Análisis de ensayos de referencia hidrotratamiento convencional.

No.		4	5	6	7	8
Catalizador		Pt		Pd		Pt-Pd
P, bar		1 H ₂ , 9 He	1 H ₂ , 9 He	1 H ₂ , 9 He	1 H ₂ , 9 He	3 H ₂ , 7 He
T, °C		250	300	250	300	300
Fase Líquida, %		85,7261	84,2191	90,4293	88,9813	88,2640
Fase Gaseosa, %		14,2739	15,7809	9,5707	11,0187	11,7360
Fase Gaseosa (% mol)	H ₂	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-
	Aire	98,3197	97,7519	100,0000	99,7359	-
	CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-
	CH ₄	0,5222	2,2456	0,0000	0,0000	-
	CO ₂	1,1582	0,0000	0,0000	0,2641	-
	C ₃ H ₈	0,0000	0,0025	0,0000	0,0000	-
Fase Líquida (% masa)	C16:0	25,7677	27,2276	21,5568	24,7718	22,8903
	C18:1	3,5616	2,5602	2,5240	2,4592	2,6689
	C18:0	34,5175	23,9552	28,8680	22,4575	23,0015
	AG	63,8468	53,7430	52,9487	49,6885	48,5608
	C-15	6,8199	14,2957	5,1667	15,8654	14,2194
	C-16	9,0479	0,8172	4,0886	0,9700	3,3332
	C-17	1,6969	29,2506	24,8339	31,3975	30,7665
	C-18	18,5885	1,8934	5,7397	2,0786	2,6043
HC	36,1532	46,2570	47,0513	50,3115	51,4392	
HDO/DCNX (mol)	2,8856	0,0585	0,3183	0,0607	0,1208	
X (%)	99,9731	100,0000	99,9461	100,0000	100,0000	

La atmósfera para la desoxigenación puede ser inerte con N_2 , Ar o He, o reductora con una mezcla de hidrógeno con alguno de los gases inertes, la concentración del hidrógeno se encuentra entre 1 y 5% en volumen, sin embargo, en algunos casos se ha trabajado concentraciones más elevadas como 10%, 30%, 50% 75% e incluso 100% de H_2 . Varios investigadores encontraron que el valor óptimo de concentración de hidrógeno en una atmósfera reductora para el hidrotreatmento de triglicéridos y ácidos grasos con el catalizador de 5% Pd/C era de 10% H_2/N_2 para maximizar la conversión y selectividad (Santillan-jimenez et al., 2013). El tener una atmósfera con mayor concentración de hidrógeno favorece principalmente las reacciones de hidrogenación (Di et al., 2021).

Los resultados anteriores son coherentes con lo observado previamente, a medida que se incrementa la temperatura, aumenta la producción de hidrocarburos, y se desfavorece la hidrodeseoxigenación con respecto a la descarboxilación-descarbonilación. También se encuentra que los dos catalizadores se comportan de forma similar, el paladio algo superior para el hidrotreatmento, pero al mezclarlos, se genera una sinergia que mejora el desempeño levemente, la atmósfera inicial para este caso es del 30% H_2 , a diferencia de los otros ensayos No. 4, 5, 6 y 7 donde estuvo al 10%.

Para los ensayos convencionales se encontró, en la mayoría de los casos, en el análisis de las muestras gaseosas, la presencia de dióxido de carbono y metano en bajas concentraciones, esto indica que la ruta orientada fue la descarboxilación con bajas selectividades a HDO, como se puede ver en los resultados de la Tabla 4-27. También se resalta que, en todos los ensayos de hidrotreatmento convencional, la proporción de la fase líquida, con una media de 87,52%, es mayor a la de los hidrotreatmentos con generación in situ, con un promedio de 75,41%.

4.3.3 Desoxigenación con Generación In Situ

La anterior aclaración es necesaria para hacer equiparables los resultados de los ensayos de desoxigenación con generación in situ con los de hidrotreatmento convencional. Para hacer la comparación, se construye la Tabla 4-28 a partir de los resultados del diseño de experimentos de la Tabla 4-4; se organizan por catalizador y temperatura (las principales variables de acuerdo con el análisis del diseño de experimentos), los mejores resultados para la concentración de hidrocarburos (%HC) y la selectividad a *HDO/DCNX*. En cada

casilla está el valor de la variable de respuesta acompañado a la derecha y entre paréntesis del donante y del exceso, y en la parte inferior se presenta el valor de las otras dos variables de respuesta. Más allá del análisis de varianza ya realizado, es necesario revisar con mayor detalle descriptivo los resultados obtenidos, para lo cual se hace un análisis de comparación interno de la Tabla 4-28.

Tabla 4-28. Ensayos con generación de H₂ in situ con mejores resultados.

(c)	%HC		HDO/DCNX	
	250 °C	300 °C	250 °C	300 °C
Pt	4,89 (50% AF) 1,04 HDO; 24,87% H ₂	94,89 (50% AF) 0,03 HDO; 20,71% H ₂	2,53 (100% AF) 2,48% HC; 29,97% H ₂	0,09 (100% EtOH) 15,03% HC; 19,65% H ₂
Pd	20,43 (100% EtOH) 0,17 HDO; 2,38% H ₂	54,66 (50% AF) 0,07 HDO; 22,55% H ₂	1,12 (100% AF) 6,31% HC; 28,13% H ₂	0,15 (50% EtOH) 22,61% HC; 11,08% H ₂
Pt-Pd	10,37 (50% AF) 0,77 HDO; 26,66% H ₂	57,15 (100% EtOH) 0,04 HDO; 19,93% H ₂	1,01 (100%AF) 9,13% HC; 22,31% H ₂	0,12 (50% AF) 42,55% HC; 23,79% H ₂

Para el caso de ácido fórmico, los mejores resultados para concentración de hidrocarburos se dan con 50% de exceso, mientras que con etanol sucede con 100%. Ahora, para la selectividad con ácido fórmico, los mejores resultados se obtienen con 100% de exceso; mientras que con etanol, depende del catalizador (100% de exceso para Pt y 50% para Pd). También se observa que el Pt tiende a tener mejores selectividades a menores temperaturas (250 °C), contrario a lo que sucede. Finalmente, para la generación de hidrocarburos, el Pt se comporta mejor a altas temperaturas mientras que el Pd a bajas.

A 250 °C, la mezcla de catalizadores tiene un comportamiento intermedio respecto a platino (mayor) y paladio (menor) en el aumento de la concentración de hidrocarburos; mientras que a 300 °C la mezcla presenta un comportamiento totalmente asinérgico o entrópico. Respecto a la selectividad, la situación es contraria, a 250 °C la mezcla presenta asineria, pero a 300 °C un comportamiento intermedio y de bastante interés como se explica a continuación. El resultado anterior puede pasar desapercibido, pero si se mira con cuidado y detalle es de los pocos resultados que tiene un equilibrio entre la producción de hidrocarburos y la selectividad: a 300 °C y con 50% de exceso de ácido fórmico, la mezcla equimásica de catalizadores 5% Pt/C y 5%Pd/C genera una concentración aceptable de hidrocarburos (42,55%) con una también aceptable selectividad a la hidrodesoxigenación (0,12) sobre las otras dos formas de desoxigenación (DCNX).

Llama también la atención, los resultados obtenidos con etanol a 300 °C, porque el alcohol tiende a favorecer la selectividad a HDO ya sea con el catalizador de platino o de paladio, pero no mezclados, se tienen el mejor valor a 300 °C: 0,15 de selectividad HDO/DCNX con paladio y exceso del 50%, es decir, que para promover la hidrodeseoxigenación a altas temperaturas parece que los catalizadores tienen más afinidad con el etanol que con el ácido fórmico. Sin dejar de resaltar otros resultados también llamativos de la Tabla 4-4, como por ejemplo de 100% de exceso de etanol para la mezcla de catalizadores a 300 °C, que es de 57,15% en la concentración de hidrocarburos, así como también el de 100% pero con Pt para un 0,55 de HDO/DCNX a 250°C, es necesario notar que en la Tabla 4-28 existen también otros mejores valores para los sistemas catalíticos donde se empleó etanol y que brindaron resultados intermedios.

De acuerdo a esto último, es necesario resaltar que, por escala de resultados, no es conveniente rechazar el alcohol etílico como donante, ya que puede presentar ciertas ventajas operativas y de disponibilidad respecto al ácido fórmico, y que pueden impactar la viabilidad del proceso, por ejemplo no irritable, más concentrado, más tecnificada y desarrollada su producción biotecnológica, menos valor ácido para el producto de interés, entre otras ventajas.

4.3.4 Hidrotratamiento Convencional Vs. Generación In Situ

La Figura 4-19 presenta una comparación entre los valores de concentración de hidrocarburos y selectividad para los ensayos con generación de hidrógeno in situ (Tabla 4-28) y los ensayos con hidrógeno gaseoso (Tabla 4-27). Para el caso del platino a 250 °C se tiene un valor por hidrotratamiento convencional de 36,15% de concentración másica de hidrocarburos y 2,89 de selectividad a HDO/DCNX (Tabla 4-27); mientras que para la desoxigenación con generación in situ se tiene 4,89% de HC (1,04 HDO/DCNX con 50% AF) y 2,53% HDO/DCNX (2,48% HC @ 100% AF), por lo que a esta condición es claramente superior el proceso “convencional”, igual sucede si se compara el catalizador de paladio a 250 °C.

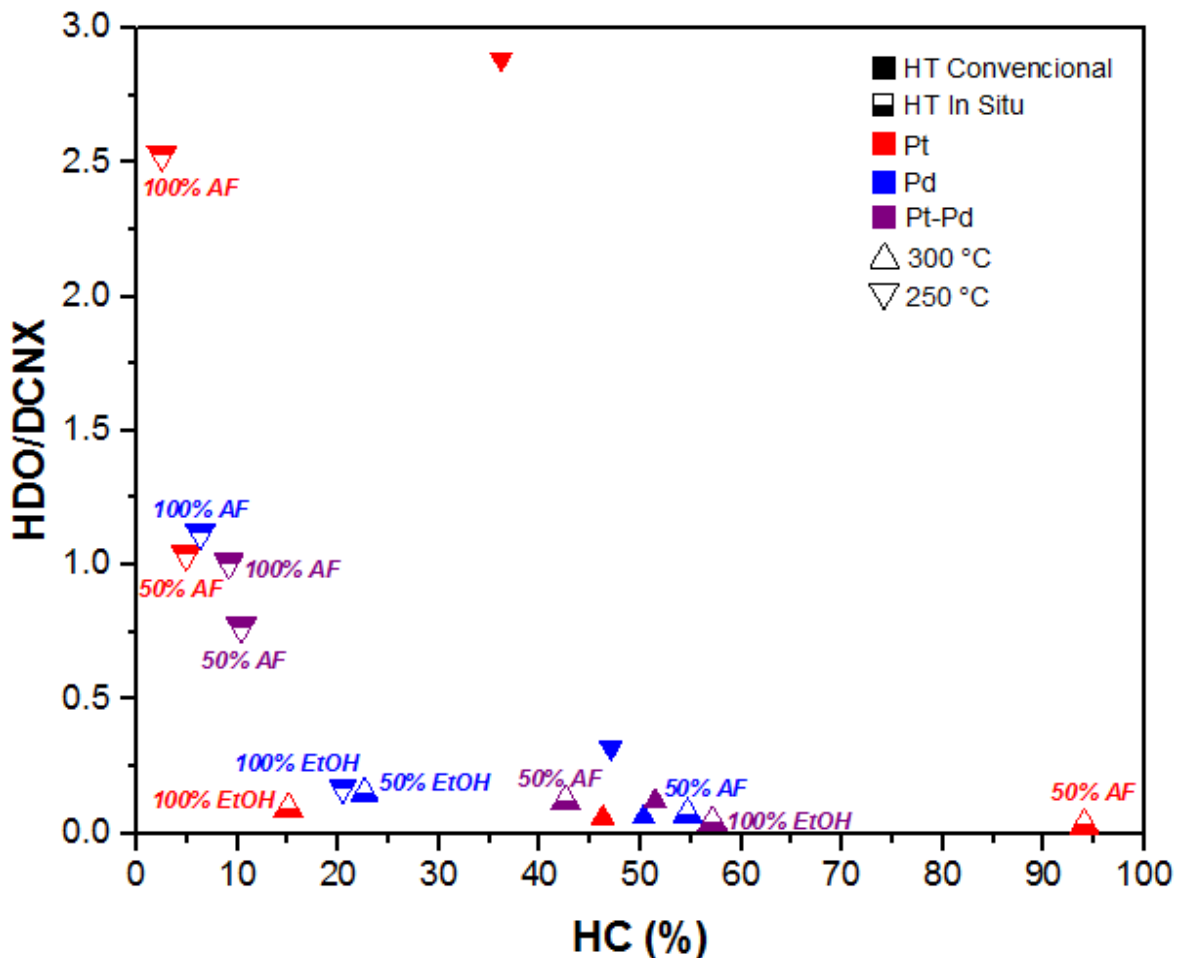


Figura 4-19. Hidrotratamiento (HT) Convencional Vs. HT In Situ.

Sin embargo, si se hace ahora la comparación del hidrotratamiento a 300 °C, en el proceso sin generación in situ, la concentración de hidrocarburos es de 46,26% con Pt, 50,31% con Pd y 51,44% con Pt-Pd; entre tanto, en el proceso con generación de hidrógeno se tiene 94,89% con Pt (0,03 HDO/DCNX con 50% AF), 54,66% con Pd (0,07 HDO/DCNX con 50% AF) y 19,83% con Pt-Pd (0,04 HDO con 100% EtOH). Entonces, en el aspecto de producción de hidrocarburos, para el catalizador de Pt, la generación in situ tiene un aumento superior de más de doble y con una selectividad muy similar; para el caso del Pd la generación in situ es moderadamente mayor a la convencional, ya que aumenta alrededor de 4% la concentración de hidrocarburos, pero con una selectividad también levemente superior casi en un 15%. Finalmente, en el caso de mezcla Pt-Pd el

comportamiento es disfuncional, ya que tanto la concentración como la selectividad se reducen dramáticamente, alrededor de la tercera parte.

Ahora, confrontando con respecto a la selectividad HDO/DCNX del hidrotreamiento a 300 °C, el proceso “convencional” llega a 0,056 con Pt, 0,0607 con Pd, 0,1208 con la mezcla de catalizadores, mientras que el proceso con generación de hidrógeno llega a 0,09 con Pt (15,03% HC con 100% EtOH), 0,15 con Pd (22,61% HC con 50% EtOH) y 0,12 con Pt-Pd (41,34% HC y 22,81% H₂ con 50% AF), muy similar al de 0,11 también con Pt-Pd (42,55% HC y 23,70% H₂ con 100% AF). La comparación en la selectividad indica que el proceso in situ hace una mejora, respecto al convencional, en casi 50% con el Pt, 2,5 veces con el Pd y la iguala con la mezcla; claro la producción de hidrocarburos se reduce en el proceso in situ respecto al convencional: cae a la tercera parte con Pt, se reduce 2,2 veces (55% aprox.), con Pd, pero con Pt-Pd apenas pierde un 17,3%. Por esta razón el sistema equimásico Pt/C-Pd/C (con 50% o 100% AF) es el más equilibrado y que podría ser promisorio para reemplazar un hidrotreamiento convencional a 300 °C.

4.4 Ensayos de Interés Vs. Resultados de otros Trabajos

Teniendo como base la anterior discusión respecto a la comparación entre los ensayos de hidrotreamiento in situ respecto al convencional, se realizó un análisis un poco más exhaustivo de los ensayos que se definen de interés: el Ensayo No. 2 de la Tabla 4-4, que corresponde platino con 50% de exceso de ácido fórmico a 300 °C, ya que es el de mayor producción de hidrocarburos, y a la vez uno de los de más baja selectividad a hidrodeseoxigenación; el Ensayo No. 3, también con platino, pero con un 100% de exceso de ácido fórmico a 250 °C, el cual es el de la peor generación de hidrocarburos, pero ofrece la mejor selectividad a hidrodeseoxigenación; y el Ensayo No. 18, la mezcla equimásica Pt-Pd con un 50% en exceso de ácido fórmico a 300 °C, ya que junto con el Ensayo No. 20 son los más equilibrados en cuanto a la relación entre la producción de hidrocarburos y la selectividad a hidrodeseoxigenación (%HC – HDO/DCNX). Se promediaron aritméticamente los resultados de las réplicas y se reporta en la Tabla 4-29. Se indica que a la fase líquida orgánica obtenida en cada uno de estos tres ensayos se realizó la prueba de humedad por el método de Karl Fischer, y se encontró que para la muestra del Ensayo No. 2 es de 0,014%, para el Ensayo No. 3 de 0,035% y para el Ensayo No. 18 de 0,001%.

Tabla 4-29. Características de los ensayos de interés.

Ensayo No.		2	3	18
Catalizador		Pt/C	Pt/C	Pt/C-Pd/C
Donante		Ácido Fórmico	Ácido Fórmico	Ácido Fórmico
Exceso, %		50	100	50
Temperatura, °C		300	250	300
$P_{máx.}$ bar		64,50	64,25	7,73
ΔP_a , bar		29,12	31,73	28,08
P_a/P_i		10,71	11,58	10,36
Fase, %	Líquida	77,99	77,81	74,96
	Gas	22,01	22,19	25,04
Fase Líquida, %	HC	93,63	2,47	41,05
	AG	5,95	97,26	58,26
	H ₂ O	0,42	0,27	0,67
Composición Fase Líquida Orgánica, %	AP	0,00	0,00	0,02
	C16:0	2,73	41,92	35,75
	C18:0	2,88	54,26	22,06
	C18:1	0,37	1,34	0,83
	C-15	37,73	0,49	16,17
	C-16	1,43	0,61	0,99
	C-17	53,47	0,16	20,50
	C-18	1,38	1,22	3,66
Composición Fase Gaseosa, % mol	H ₂	20,71	29,97	22,81
	CO	1,42	2,21	0,43
	CH ₄	1,69	0,19	1,27
	CO ₂	52,84	63,68	50,42
	Otros	23,34	3,95	25,07
HC, %	Fase	94,02	2,48	41,34
	Global	73,04	1,92	30,79
HDO/DCNX		0,03	2,53	0,12
H ₂ , %		20,71	29,97	22,81
X, %		100,0	100,0	99,53

En términos de la generación de presión autógena en el sistema, los resultados de los 3 ensayos son similares debido a que emplean ácido fórmico, en el Ensayo No. 3 que emplea 100% de exceso era de esperarse un aumento levemente mayor. Respecto a la distribución de fases en los ensayos No. 2 y No. 3, que emplean platino como catalizador, el valor obtenido es prácticamente el mismo, mientras que en el Ensayo No. 18 que corresponde a platino-paladio, se tiene un leve aumento de la masa de la fase gaseosa, lo que puede deberse a que el paladio tiende a promover una mayor generación de gases

que el platino, por lo que su presencia en la mezcla lleva entonces a reducir levemente la masa líquida. Para cargas metálicas de 5% en el catalizador se ha reportado que se obtiene alrededor de 85,2% de productos líquidos para el paladio, mientras que de 79,5% para el platino (Di et al., 2021).

Frente a la relación hidrocarburos-ácidos grasos, los ensayos No. 2 y No. 3, ambos con solo platino están en dos extremos diametralmente opuestos, en el primero con un exceso de 50% y 300 °C es alta, mientras que en el segundo con exceso de 100% y 250 °C es baja; mientras que el Ensayo No. 18 con las mismas características del No. 2 salvo que no es solo platino, sino una mezcla con paladio juega un papel intermedio entre los dos anteriores, ya que la proporción entre hidrocarburos y ácidos grasos tiende a ser equilibrada. Se realizó un análisis de la composición global para estas especies de interés, disponible en el Anexo M, y se encontró fundamentalmente lo mismo que a nivel local.

La presencia de agua generada en los tres ensayos tiende a ser valores similares, como ésta se determinó por balance, es un indicativo que en el Ensayo No. 18 se presentó una mayor participación global de hidrocarburos pares, obviamente en el Ensayo No. 2 donde la selectividad hacia HDO es muy baja, y con respecto al Ensayo No. 3 porque aunque éste tiene una altísima y mayor selectividad a HDO, la conversión hacia hidrocarburos es muy pequeña, (%HC muy baja).

Adicionalmente, la mayor selectividad hacia HDO de la No. 3, y por ende una menor hacia DCNX, está relacionada con el mayor aumento de presión autógena respecto a los otros ensayos, ya que se aumenta la solubilidad del hidrógeno viabilizando la HDO e inhibiendo la DCN/DCX (Jęczmionek & Porzycka-Semczuk, 2014).

La relación entre los ácidos grasos para los ensayos No. 2 y No. 3 está acorde con el perfil lipídico del aceite de palma, mientras que en el Ensayo No. 3 la masa de los ácidos de 18 carbonos es menor a la del palmítico. Mientras que en los hidrocarburos, la proporción entre los de C17-C18 respecto a los C15-C16 en los tres ensayos guardan la proporción entre los ácidos grasos de aceite de palma de donde provienen; sin embargo solo en el Ensayo No. 2 la razón C18/C17 es similar a la de C16/C15, lo que puede indicar que quizás el proceso de desoxigenación fue homogéneo respecto a la masa de moléculas, mientras que en los otros dos ensayos no fue así, con mayor alcance en el Ensayo No. 18, en el

sentido de que pareciera que unos ácidos grasos no se desoxigenaron igual que otros, y por las mismas rutas, por lo que pudo desarrollarse durante la conversión algún problema de mezclado, o sucedió lo observado en APR por otros autores: 5%Pt/C favorece la DCX de ácido palmítico a n-pentadecano, mientras que 5% Pd/C promueve la DCX de ácido esteárico a n-heptadecano, lo que pudo generar cierta asimetría (Fu, Lu, et al., 2011), (Fu et al., 2010). Con una atmósfera más rica de hidrógeno en el Ensayo No. 3 se observa una mayor proporción de hidrocarburos pares que impares, pues así se promueve la HDO.

En cuanto a la presencia de aceite de palma, ésta solo se visualiza en el Ensayo No. 18 donde hay una leve presencia de 0,02% que lleva a que la conversión no sea del todo completa (99,53%); observando otros ensayos donde ocurre lo mismo, coinciden con los No. 1 y 9 donde se empleó 50% de exceso de ácido fórmico a 250 °C, pero con la diferencia de que el No. 18 fue a 300 °C y con la participación adicional de paladio; aisladamente, paladio a 300 °C retrasa la conversión hacia hidrocarburos respecto al platino, lo que quizás pudo llevar a que en la mezcla, su presencia llevara al platino a un comportamiento lento, similar al de 250 °C, ya que se reduce la densidad de sitios activos de este metal. Se ha observado que al emplear catalizadores con cargas de metal altas de la fase activa metálica, entre el 5 al 10% en masa, favorece la conversión completa del sustrato (Di et al., 2021).

Frente a la composición de la fase gaseosa, los valores de las especies están en términos generales acordes con lo esperado por la descomposición por descarboxilación del ácido fórmico, donde predominan el dióxido de carbono, y el gas hidrógeno. Un ensayo con condiciones similares a las establecidas pero para aceite de jatropha generó alrededor de 52% de dióxido de carbono, 40,5% de hidrógeno, 5,2% de metano, 1,2% de monóxido de carbono y 1,1% de otros gases (etano y propano), distribución muy similar al de Ensayo No. 3, salvo por la cantidad de metano (Hwang et al., 2016).

Igualmente los gases identificados se observan típicamente durante el APR (Fu, Lu, et al., 2011). Es también coherente que en el Ensayo No. 3 se tenga una mayor proporción de hidrógeno y dióxido respecto a los otros dos ensayos, debido en lo fundamental a la mayor cantidad de ácido fórmico durante la carga para garantizar el exceso del 100% frente al

50%, además que al ocurrir a menor temperatura, 250 °C, se favorece la formación de hidrógeno por medio de la descarboxilación (reacción exotérmica) del ácido fórmico a menores temperaturas, lo cual se verifica también por la presencia de un mayor contenido de monóxido en el Ensayo No. 2 donde se viabilizó la descarboxilación, algo más que en el Ensayo No. 18. A la vez, la apreciable concentración de otros gases, en los ensayos No. 2 y No. 18 es un indicativo de la mayor desoxigenación de los ácidos grasos, a diferencia del Ensayo No. 3 donde estos no fueron representativos.

Analizando el caso del Ensayo No. 3, es posible que debido a la alta presión autógena y por la concentración de hidrógeno alcanzada, se llegue a una alta presión parcial de este gas que pudo haber presentado un efecto inhibitor del mismo hidrógeno sobre la velocidad de desoxigenación de los ácidos grasos debido al bloqueo de sitios superficiales por átomos de hidrógeno adsorbidos, lo que conlleva a la disminución también de la concentración superficial de los intermedios durante el proceso. Adicionalmente, esta alta presión parcial de hidrógeno, junto con la de dióxido de carbono, pueden favorecer el desplazamiento hacia la izquierda de la reacción WGS (WGS inversa) conduciendo a una mayor concentración de monóxido (2,42%), como se evidenció respecto a los otros dos ensayos (1,42% del Ensayo No. 2 y 0,43% del No.18) (Davda et al., 2005).

Respecto al efecto de la ruta de generación de hidrógeno sobre la distribución de productos, se ha reportado que la CTH por deshidrogenación de donantes influencia mucho más el hidrotratamiento que el APR, debido a que por esta vía el hidrógeno generado in situ es más reactivo, además que a estas condiciones se detectan ácidos grasos en vez de alcoholes grasos (Mao et al., 2017); pero en otros estudios se han identificado alcoholes grasos como octadecanol (J. Wang et al., 2020). Cuando se emplean catalizadores bifuncionales (no Pt/C y Pd/C) que promuevan la desoxigenación de ácidos grasos por la ruta de la HDO es más probable encontrar aldehídos y alcoholes grasos como intermedios, en lugar de ácidos grasos; como en la descarboxilación el ácido graso se desoxigena primero hacia un aldehído graso, es posible que se encuentren estas especies, de lo contrario, si no son detectadas, es porque prima la descarboxilación, lo cual se puede verificar a partir de la relación dióxido de carbono-monóxido de carbono.

La proporción molar CO_2/CO , despreciando las reacciones de metanación y WGS, es un indicativo de la relación entre la descarboxilación y la descarbonilación; en ese orden de ideas en los tres ensayos predomina la descarboxilación, lo que se ratifica en la baja presencia de agua encontrada en las tres muestras; se resalta que en el Ensayo No. 18, con presencia tanto de paladio como de platino, esta relación molar tiene un valor de 117,26, siendo el triple de la del Ensayo No. 2 y el cuádruple de la del Ensayo No. 3, lo cual ya fue reportado por otros autores, que observaron en el análisis de la fase gaseosa que la descarboxilación es más intensa en el catalizador de 5% Pd/C (relaciones altas), mientras que el de 5% Pt/C tiende a tener más predilección por la descarbonilación (menores relaciones) (Snåre et al., 2006). Igualmente, una alta generación de dióxido que coincide con una baja concentración de monóxido de carbono, muestra que se desarrolló la reacción de WGS, lo que además confirma que se llevó también a cabo la ruta de APR, ya que la WGS es el paso siguiente de esas reacciones de reformado (Furimsky, 2013b).

En la fase gaseosa, la presión parcial tanto del hidrógeno como del monóxido de carbono se incrementa gradualmente a medida que se desarrolla la descarboxilación, llevando a que el equilibrio se desplace hacia la izquierda, y entonces se promueve la descarbonilación, la cual se puede inhibir reduciendo el exceso de donante. Tener mayores presiones de hidrógeno como ocurre en el Ensayo No. 3 conlleva a promover las rupturas carbono-carbono, y a inhibir las de carbono-oxígeno, lo que debilita la desoxigenación de ácidos grasos, tal como ocurrió.

Respecto a los resultados de las variables de respuesta en el diseño de experimentos, a continuación, se procede a hacer un análisis comparativo con reportes de la literatura, varios de los cuales están contenidos en la Tabla 2-1, de la cual se extraen los más similares a las condiciones de los ensayos de interés y que son seleccionados para construir la Tabla 4-30. Es necesario hacer la anotación que hasta el momento no se han publicado resultados de ensayos idénticos a los desarrollados en este trabajo.

Los criterios para seleccionar los ensayos con cierta similitud se presentan a continuación: en cuanto a las materias primas o sustrato, es que sea un triglicérido, ácido graso, o FAME relacionado con el perfil lipídico del aceite de palma, o también un aceite vegetal; en cuanto

al catalizador, es que debe ser idéntico; en cuanto al donante, que sea en lo posible ácido fórmico o una de las sustancias que participó como solvente (agua, dodecano o hexano); en cuanto al reactor, que sea por lotes o semilotes; la temperatura entre 250 °C y 300 °C; mientras que los criterios de relación másica sustrato-catalizador y donante-sustrato no fueron tenidos en cuenta.

Tabla 4-30. Resultados de ensayos de interés Vs. ensayos de literatura con similitud.

#	Sustrato (S)	Catalizador (C)	Donante (D)	Reactor	S/C [m/m]	D/S [m/m]	T [°C]	t [h]	X [%]	HC [%]	DNX [%]	Ref.
2	Aceite de Palma RBD	5% Pt/C	Ácido fórmico	STR	10	1,12	300	4	100	94,02	91,21	Este trabajo
1,52						250	100		2,48	0,65		
1,12		300				99,53	41,34		36,38			
A	Ácido esteárico	5% Pd/C	n-C ₁₂ H ₂₆	Semibatch	4,5	19,1	300	6	100	99	98	(Snåre et al., 2006)
B		5% Pt/C							86	98	95	
C	Ácido palmítico	5% Pt/C	Agua	Micro Batch	3,3	17,1	330	3	92	-	70	(Fu et al., 2010)
D	Esteárico	5% Pt/C	Agua	Micro Batch	10,01	31,69	330	2,5	-	90	94	(Fu, Lu, et al., 2011)
E	Palmitico				9,03	35,16			-	89	92,5	
F	Láurico				7,05	45,00			-	88	91	
G	Oleico				9,94	31,91			83	11	15	
H	Linoleico				9,87	32,14			-	4	6	
I	FAME de ricino	5% Pd/C	Hexano supercrítico	STR	10	20	340	6	83	57	96	(Meller et al., 2014)
J			Hexano						22,5	61	39,6	
K	Ácido esteárico	5% Pt/C	Agua	STR	40	4	300	3	-	-	37	(Vardon et al., 2014)
L	Aceite crudo de Jatropa	5% Pd/C	30% soln. ácido fórmico	STR	10	1	340	4	100	88	-	(Hwang et al., 2016)
M	Ácido oleico	5% Pt/C	Agua	Micro batch	5	0,086	350	2	-	-	70	(H. Chen et al., 2017)
N	Trioleina	5% Pd/C	n-C ₁₂ H ₂₆	STR 10 ml H ₂ O	4,25	15,88	250	12	100	31,47	26,32	(Mao et al., 2017)
O	Aceite usado de soya	5% Pd/C	Agua	STR 15 ml H ₂ O destilada	6,67	0,67	300	3	-	60	-	(Choi et al., 2018)
P	Ácido oleico	5% Pt/C	Agua	Mini batch	5	150	290	4	79,9	16,4	16,4	(Edeh et al., 2019)
Q	Aceite de palma	2.5% Pt/C	Agua	STR	21,74	4	285	24	-	57	-	(M. Jin & Choi, 2019)
R	TOFA	5% Pd/C	2,5% soln. Ácido fórmico	Mini batch	5,5	1,2	326	2	100	99,5	91	(Konwar et al., 2020)
S	Ácido palmítico	5% Pd/C	Agua	STR	5	150	290	1,5	66,3	-	35,4	(Edeh et al., 2021a)
T	Ácido oleico						330	3	88,1	-	16,6	
U	C16:1+ C18:0+ C18:1	5% Pd/C	Agua	STR	5	150	290	1	-	33	-	(Edeh et al., 2021b)
V		5% Pt/C							-	38,4	-	
W	Tri-estearina	5% Pd/AC	Agua	Micro Batch	5,4 - 10,6	29,5	326	3	100	74,16	86,88	(Jyoti & Mikkola, 2022)
X		5% Pt/AC								61	90,18	

En esta Tabla la selectividad presentada no está dirigida de forma molar hacia hidrodesoxigenación como HDO/DCNX sino de forma másica porcentual hacia

descarbonilación-descarboxilación, es decir que DNX [%] equivale a $DCNX/(DCNX+HDO)$, casi que lo contrario a como se venía presentando, es decir que una alta DNX significa una baja HDO/DCNX y viceversa.

Se observa que el Ensayo No. 2 de este trabajo guarda similitud en el comportamiento de las variables de respuesta con el ensayo A y B de la literatura, los cuales tiene una mayor concentración de hidrocarburos y menor selectividad a HDO, lo cual se explica en un mayor tiempo de reacción, una mayor cantidad de catalizador y de donante; también con los ensayos D, E y F, los cuales tienen relaciones másicas sustrato-catalizador similares, pero indudablemente una mayor cantidad de donante, además que ocurren a mayor temperatura (330 °C) aunque con menos tiempo de reacción (3 h); igualmente con el ensayo R que tiene mayor cantidad de catalizador, aunque similar de donante, y lo importante es que emplea ácido fórmico, ocurre a mayor temperatura (326 °C) pero con menos tiempo (2 h), y usando %5 Pd/C como catalizador. Respecto solamente a la proporción de hidrocarburos generados, el Ensayo No. 2 presenta similitud con el Ensayo L que tiene igual cantidad de catalizador y prácticamente de donante, mayor temperatura (340 °C) pero igual tiempo de reacción.

Mientras que el Ensayo No. 3 tiene parecido con los resultados del Ensayo H con linoleico con cantidad similar de catalizador, pero mayor donante, mayor temperatura (330 °C) y menor tiempo (2,5 h); otros ensayos de la literatura que también reportan una baja selectividad a DNX son el G, P y T.

Respecto al Ensayo No. 18, presenta similitud con el Ensayo N, que se realiza con mayor cantidad de catalizador y donante, pero a menor temperatura (250 °C) y más tiempo de reacción (12 h); ensayos solamente con una proporción de hidrocarburos parecida son el J igual cantidad de catalizador pero mayor donante, temperatura y tiempo de reacción, así como también los Ensayos U y V que usan el doble de catalizador, pero con menos temperatura (290 °C) y tiempo (1 h) empleando como donante agua; mientras que con respecto a la selectividad, se presenta un resultado semejante con el Ensayo S, con el doble de catalizador, mucho más donante y menos tiempo de reacción.

Con los ensayos de la literatura que reportan tanto la proporción de hidrocarburos generados como la selectividad, se construye la gráfica comparativa presentada en la Figura 4-20, donde se observa una relación muy lineal entre estas dos variables de respuesta, lo cual se atribuye a las variaciones de actividad. En términos generales, parece que el catalizador de platino es más activo que el de paladio respecto a la desoxigenación de ácidos grasos, y sin discutir aún las propiedades inherentes al propio catalizador, esto es influenciado por la presencia de un medio acuoso (Santillan-Jimenez & Crocker, 2012b).

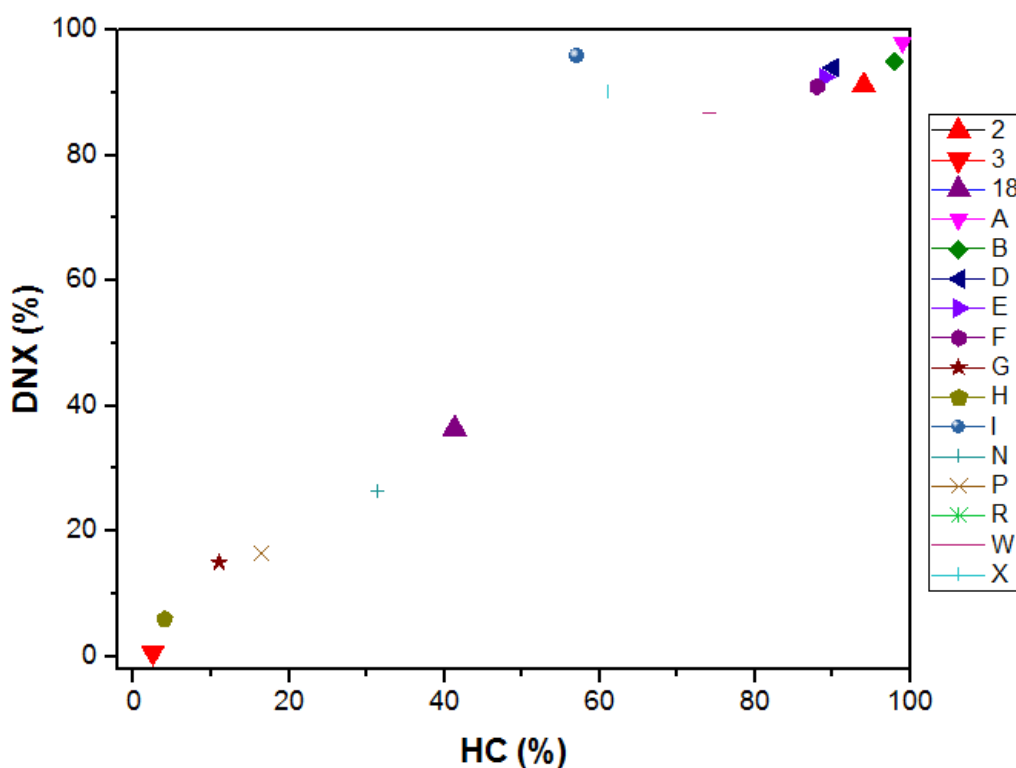


Figura 4-20. Ensayos de interés Vs. reportes de la literatura.

En todas las anteriores comparaciones entre los resultados obtenidos en este trabajo y resultados similares de la literatura, es notable la observación de que la relación sustrato-catalizador, después del tipo de catalizador y la temperatura es la que al parecer tiene mayor incidencia sobre la generación de hidrocarburos y la selectividad, mientras que el tipo de donante y su cantidad no tienen un efecto tan marcado o significativo. Al parecer se verifica que el aumento en el exceso hidrógeno no presenta un efecto tan significativo sobre la desoxigenación (Srifa et al., 2014).

4.5 Caracterización de Catalizadores

Se presentan los resultados obtenidos a través de las técnicas de caracterización para la determinación de propiedades y morfología de los sistemas catalíticos frescos, así como también de los catalizadores que tuvieron comportamientos destacados, una vez fueron usados. El contraste entre el estado inicial y final de cada catalizador, permitirá profundizar la comprensión de los resultados obtenidos en los tres ensayos de interés.

4.5.1 Catalizadores Frescos

Según la XRF, la composición elemental en moles para el catalizador de platino es: platino (49%), fósforo (28%), sodio (10%) y algunas trazas de aluminio, sílice y azufre; corroborando así el espectro infrarrojo (Figura 4-21), que tiene bandas asociadas con las vibraciones de Al-O-Al húmeda a 1637 cm^{-1} (Hosseini & Khosravi-Nikou, 2012). Mientras que para el catalizador de paladio: paladio (65%), sodio (22%) y trazas (0,5-0,7%) de calcio, azufre y aluminio, concordando con lo hallado en el difractograma (Figura 4-22).

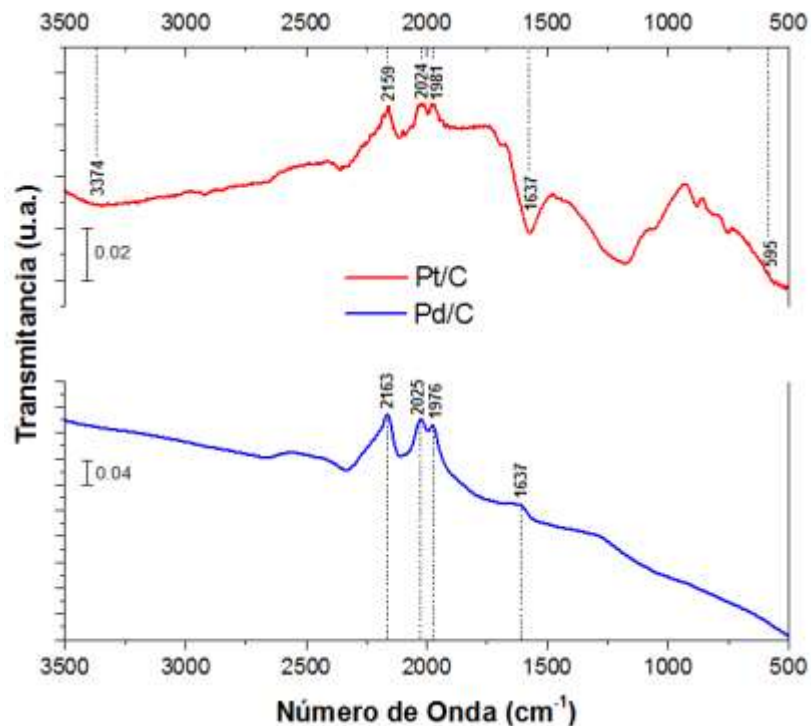


Figura 4-21. FTIR para ambos catalizadores.

El espectro de FTIR (Figura 4-21) para el catalizador de Pt/C presenta las siguientes bandas: en el tramo entre 459 y 595 cm^{-1} , el Al-O está en modo de estiramiento en una estructura octaédrica, como se explica en otros estudios (Djebaili et al., 2015); a la vez hay bandas de absorción de carbonilo en CO, que están en el rango de 2159 y 2024 cm^{-1} , asociados al estiramiento del enlace C-O; también hay una pequeña banda de Pt en los sitios oxidados en 2159 cm^{-1} , mientras que en 3374 cm^{-1} la banda corresponde a la duplicación de HOH y la estrechez de OH. En la banda de adsorción de agua, los catalizadores mostraron una banda IR de estiramiento del OH con una banda fuerte centrada a 3345 cm^{-1} , lo que corrobora la presencia de agua en la muestra, que puede provenir de la atmósfera; estas bandas también se encuentran en otros estudios (Ivanova et al., 2007). También se pueden ver bandas en pequeños picos en 2163 cm^{-1} , 2088 cm^{-1} y 2073 cm^{-1} , que parecen corresponder a fases de molibdeno-platino (Q. Wang et al., 2007), (Bach et al., 2016).

El catalizador de Pd/C presenta principalmente bandas desde 2163 cm^{-1} hasta 1976 cm^{-1} que corresponden a la adsorción de monóxido de carbono, más exactamente 2163 cm^{-1} y 2025 cm^{-1} para formas de enlace lineal y puente, respectivamente, entre la molécula CO y la superficie metálica de Pd (Skoda et al., 1994), (Sari et al., 2013), (R. Chen & Wang, 2019).

Los difractogramas XRD (Figura 4-22) de Pt/C y Pd/C tienen picos pronunciados, lo que sugiere que los metales nobles estaban muy dispersos como pequeños cristallitos. En general, los picos de menos de 30° corresponden al soporte de carbono amorfo, luego, tanto para platino como para paladio, los picos característicos del plano (0 0 2) de carbón activado a 2θ fueron 24,9° y 23,7°, respectivamente. Ambos metales presentaron tres picos característicos que corresponden a los planos (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0), lo que indica que ambos metales nobles depositados en los catalizadores tenían una estructura cúbica centrada en la cara (fcc) (JCPDS standard 05-0681).

En el caso del platino, estos picos XRD se ubican para valores de 2θ en 40,1°, 46,5° y 68,4°, respectivamente. Además, se encontraron diversas impurezas y se observaron fases como litio, galio y yodo (ICOD 00-041-089), (Yanase & Oi, 2008), además de fosfato de cesio (ICOD PFD 00-026-0398) (G. Zhang et al., 2016) y el cobalto (ICOD 00-027-0136)

(Laboratorium & Section, 1973). El catalizador también presenta fases con otras impurezas: un pico de molibdeno platino (1/2) (ICSD PDF 98-008-89803) en $25,9^\circ$ que es característico en otros estudios y es ortogonal, coincidiendo con lo encontrado en el FTIR (Roquero, 2011); también se encuentra óxido de bismuto (ICOD PDF), y está en fase cubica (Wind et al., 2015), pero que si se presenta como material amorfo puede dar indicios de la presencia de poros; sin embargo el análisis XPS no detectó molibdeno. Hay ausencia de picos de óxido de platino, por lo que la fase activa se encuentra en forma reducida, lo cual difiere a lo reportado en el informe del análisis FTIR.

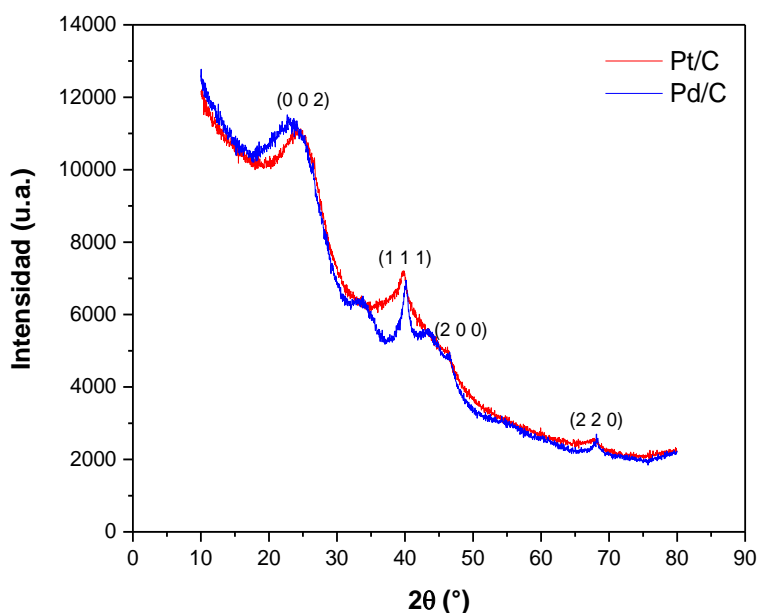


Figura 4-22. XRD para ambos catalizadores.

En el caso del paladio, los picos de XRD a 2θ de $40,2^\circ$, $46,7^\circ$ y $68,6^\circ$ correspondieron a los planos Pd (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0), respectivamente. Ambos catalizadores, Pt/C y Pd/C exhibieron picos en la región correspondiente al plano (1 1 1), que puede atribuirse tanto al platino como al paladio, respectivamente. Los picos distintos a $40,1^\circ$, $40,2^\circ$ (1 1 1), $68,4^\circ$ y $68,6^\circ$ (2 2 0) pueden estar directamente relacionados con la impregnación de ambos metales, respectivamente. Por lo tanto, la presencia de picos relacionados con estos metales nobles representa la impregnación exitosa de metales en el soporte de carbono.

Difractogramas similares se han informado anteriormente para Pt/C y Pd/C (Al-Muhtaseb et al., 2016). También se observan fases de baja cristalinidad y de agregados, como de material amorfo, que puede variar en tamaño, de acuerdo con los resultados de FTIR y XRF, lo que se atribuye al metal platino, ya que el difractograma muestra las fases asociadas con los componentes e impurezas identificados en el XRF. A diferencia del Pd/C, el catalizador de Pt/C es un material más amorfo.

Aunque los catalizadores de platino y paladio tienden a promover la ruta de la descarbonilación-descarboxilación sobre la hidrodeseoxigenación, es posible mejorar la orientación de los mismos hacia esta última ruta, ya que en estos metales nobles los orbitales electrónicos *d* están semillenos, lo que facilita la adsorción de las especies reactivas, generando una alta actividad catalítica para la hidrogenación a bajas temperaturas; en esta medida es fundamental garantizar la disposición del plano (1, 1, 1) donde principalmente se adsorben los carboxilatos en el paladio, al igual que en platino, sino que en este último también se adsorben los carbonilos, por lo que teóricamente el platino tiende a favorecer un poco más la descarbonilación (S. Chen et al., 2019). Entonces la reducción del pico en 40,2° en el paladio y 40,1° en el platino, significa una pérdida en la capacidad de desarrollar la desoxigenación via HDO.

Las imágenes SEM (Figura 4-23) muestran formas de hoja y un tamaño de partícula de 0,38 μm y 0,17 μm para Pt/C y Pd/C, respectivamente, utilizando el diámetro de Feret. La forma de hojas indica que el tamaño se dispersa en sustratos de carbono. A diferencia de otros estudios en los que se observan morfologías en grupos más compactos, estos exhibieron una morfología muy similar a un grupo poroso compuesto por muchas pequeñas partículas redondeadas a nanoescala (Chiu et al., 2019).

El SEM también muestra morfologías en forma de minas y agregados, además que parte de ellos están en el soporte, lo que también se había observado en el análisis del difractograma por Rayos X (DRX). En la microscopía de barrido del Pd/C se observa que está menos agregado que el Pt/C; además el sodio, un agente reductor, se detecta en ambos catalizadores (hallado también en XRF) y puede mejorar la actividad catalítica.

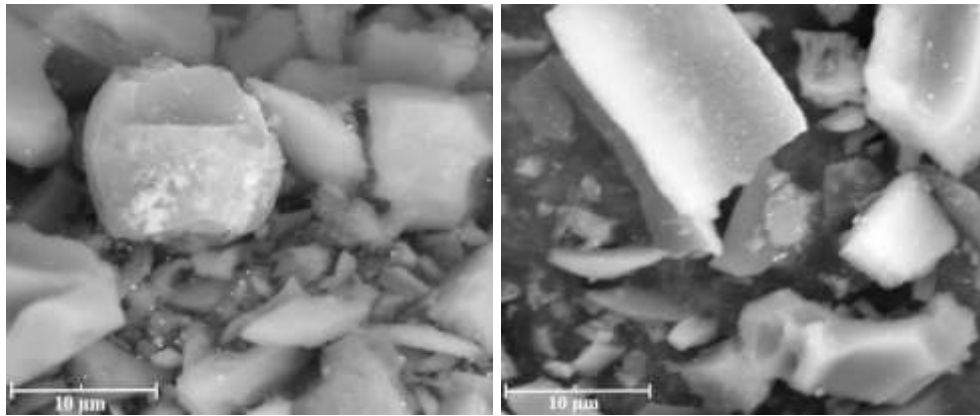


Figura 4-23. SEM para ambos catalizadores. 5% Pt/C (izq.) y 5% Pd/C (der.).

A partir de las imágenes de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) que se observan en la Figura 4-24, se realizó la medición del tamaño de partícula para ambos metales dispersos en el soporte de carbón en cada catalizador, de lo cual se obtiene un diámetro de $1,98 \pm 0,05 \text{ nm}$ y $2,95 \pm 0,07 \text{ nm}$ para el platino y paladio respectivamente.

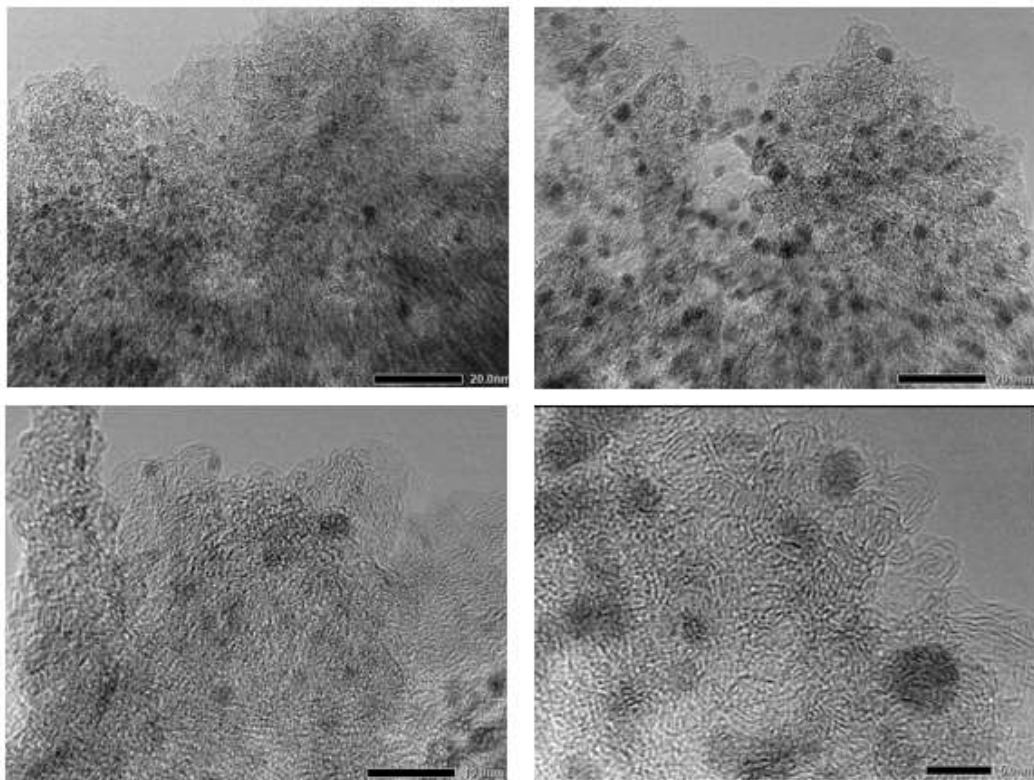


Figura 4-24. TEM para ambos catalizadores. 5% Pt/C (izq.) y 5% Pd/C (der.).

Para los cálculos del diámetro medio de partícula, \bar{d}_p , y el error, ϵ , como los valores reportados anteriormente, se emplean las siguientes ecuaciones (4.19 y 4.20), una vez se conocen los parámetros del máximo, $d_{m\acute{a}x.}$, y la varianza, s^2 , de la distribución muestral.

$$\bar{d}_p = d_{m\acute{a}x.} e^{-s^2} \quad (4.19)$$

$$\epsilon = D_{m\acute{a}x.} (1 - e^{-s^2}) \quad (4.20)$$

La distribución del tamaño de partícula se puede visualizar tanto para el platino como para el paladio en la Figura 4-25. Se observan granos de platino más pequeños y dispersos.

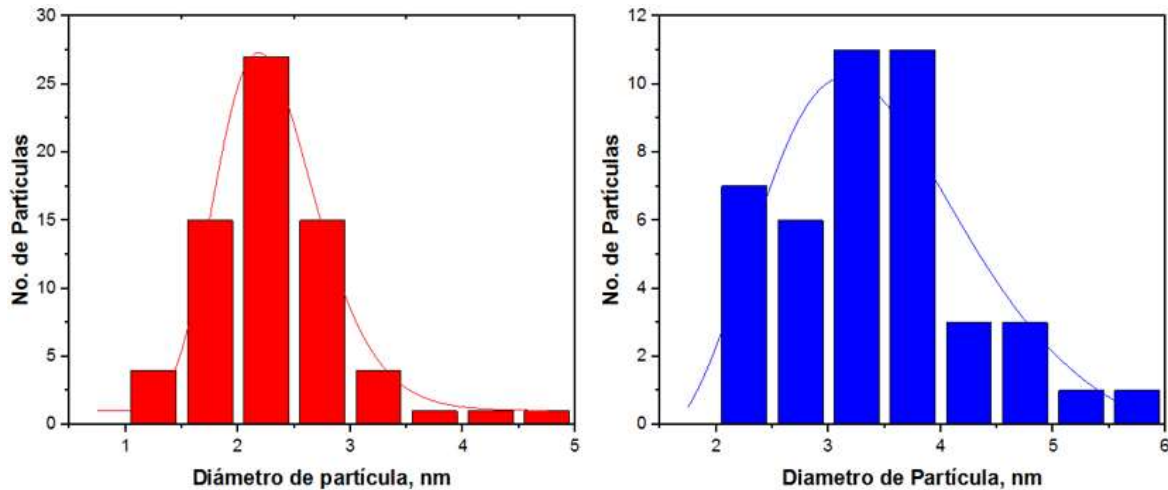


Figura 4-25. Distribución de tamaño de partícula. 5% Pt/C (izq.) y 5% Pd/C (der.).

Para la determinación de la dispersión, Di , se adoptó el modelo de partícula esférica (Paryczak & Szymura, 1979), lo cual se corrobora en las imágenes TEM de la Figura 4-24, por lo que se emplea la siguiente expresión (Ecuación 4.21):

$$Di = \frac{6\sigma M}{\rho N \bar{d}_p} \quad (4.21)$$

Donde, \bar{d}_p , es el diámetro promedio de las partículas metálicas en el catalizador en [m]; σ , es el número de átomos metálicos en la superficie [átomo/m²]; M , es la masa molar del metal [g/mol]; ρ , es la densidad del metal [g/m³], y N , es el Número de Avogadro. De esta forma, la dispersión para el caso del platino es del 54,98% mientras que del 34,15% para el paladio, lo cual se ve de manera cualitativa en las imágenes de la Figura 4-24.

El análisis EDS de la microscopía de transmisión electrónica determinó que se encontraba un 5,96% de platino en el catalizador de Pt/C, mientras un 18,07% de paladio en el catalizador de Pd/C, siendo esta última cantidad un valor inconsistente debido a que el catalizador comercial es de alrededor del 5%, lo que puede deberse posiblemente a que en el catalizador, el paladio no tenga una dispersión muy homogénea sobre el carbón.

Respecto a las propiedades texturales de ambos catalizadores, los resultados de sortometría, se pueden observar en la Tabla 4-31, donde se aprecian que ambos catalizadores tienen un área específica bastante alta, principalmente el de Pt/C, característica propia de los carbones activados. Ambos tienen una distribución de microporos y mesoporos compartida, pero tendiendo hacia los microporos, donde el diámetro de poro es muy cercano a los 5 nm (7,2 nm y 7,1 nm para Pt y Pd respectivamente).

Tabla 4-31. Propiedades texturales (sortometría) para ambos catalizadores frescos.

Propiedad Textural		5% Pt/C	5% Pd/C
Superficie específica, S_{BET}	(m ² /g)	1392	992
Superficie específica, $S_{Langmuir}$	(m ² /g)	1372	1080
Superficie de microporos (t-plot) ^a , S_{micro}	(m ² /g)	753	638
Superficie de mesoporos (t-plot), S_{meso}	(m ² /g)	639	354
S_{meso}/S_{BET}	(%)	46	36
Volumen total de poros, V_{TP}	(cm ³ /g)	1,1709	0,7152
Volumen de microporos, V_{micro}	(cm ³ /g)	0,3466	0,2766
Volumen de mesoporos ^b , V_{meso}	(cm ³ /g)	0,8243	0,4386
V_{meso}/V_{TP}	(%)	70	61
Diámetro medio de mesoporos, \bar{D}_p	(Å)	72,1	71,3

$$^a S_{micro} = S_{BET} - S_{meso}$$

$$^b V_{meso} = V_{TP} - V_{micro}$$

En el análisis textural de la anterior Tabla se observan áreas específicas altas (1000-1400 m²/g), donde el Pt/C tiene alrededor de un 40% mayor (BET). Ambos catalizadores poseen poros entre 20-200 Å, pero el Pt/C presenta significativamente un mayor volumen de mesoporos. En términos generales, se observa claramente que el catalizador de platino tiene una porosidad más alta que el de paladio.

En la Figura 4-26 se presentan las isotermas de adsorción-desorción para los dos catalizadores metálicos soportados en carbono. Ambos corresponden a curvas tipo IV,

característica de los sólidos mesoporosos que presentan histéresis, es decir que el llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido. Esta histéresis se observa más acentuada en el catalizador de Pt/C que en el de Pd/C.

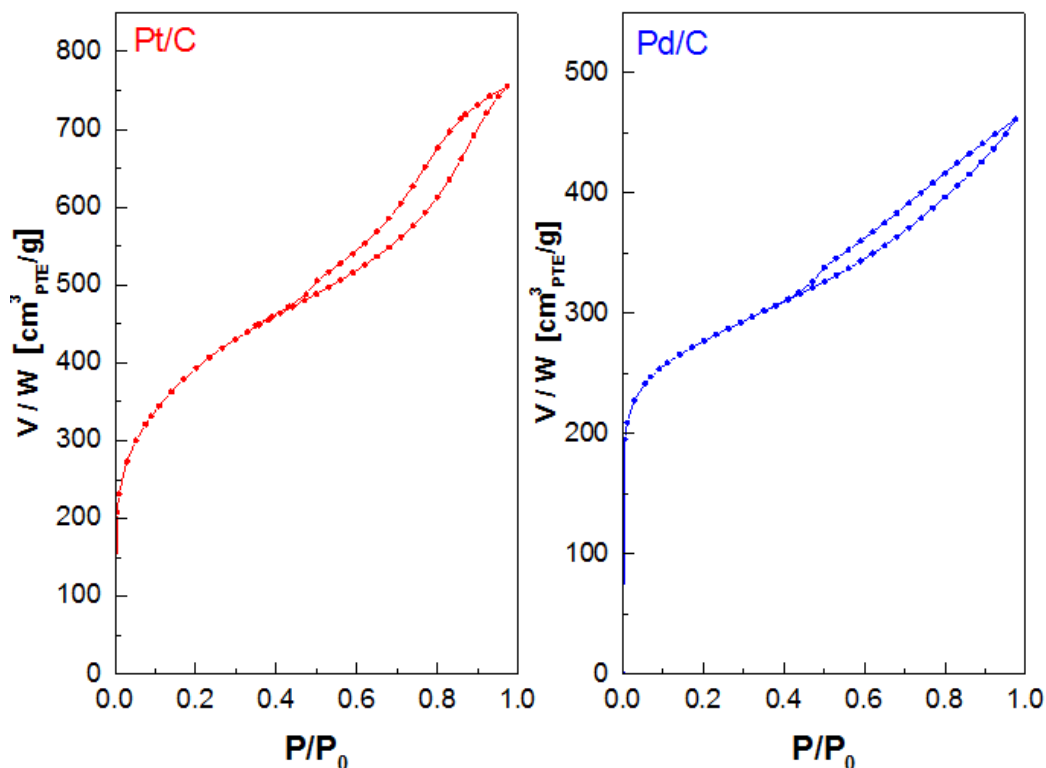


Figura 4-26. Isotherma de fisisorción de N₂ para ambos catalizadores.

La distribución de tamaño de poro se determinó por un modelo basado en la ecuación de Kelvin (aplicable a partir de 20 Å asumiendo condensación capilar en poros cilíndricos) (García, 2016), y se presenta en la Figura 4-27 donde se grafica la derivada del volumen absorbido por unidad de masa del sólido respecto al diámetro de poro. Se puede observar que los catalizadores tienen diámetros de poros entre el rango de 20-200 Å, además que comparando las áreas bajo las dos curvas de distribución el catalizador de Pt/C tiene significativamente un mayor volumen de mesoporos que el de Pd/C, lo cual puede corroborarse en la Tabla 4-26, sin embargo, la distribución es semejante.

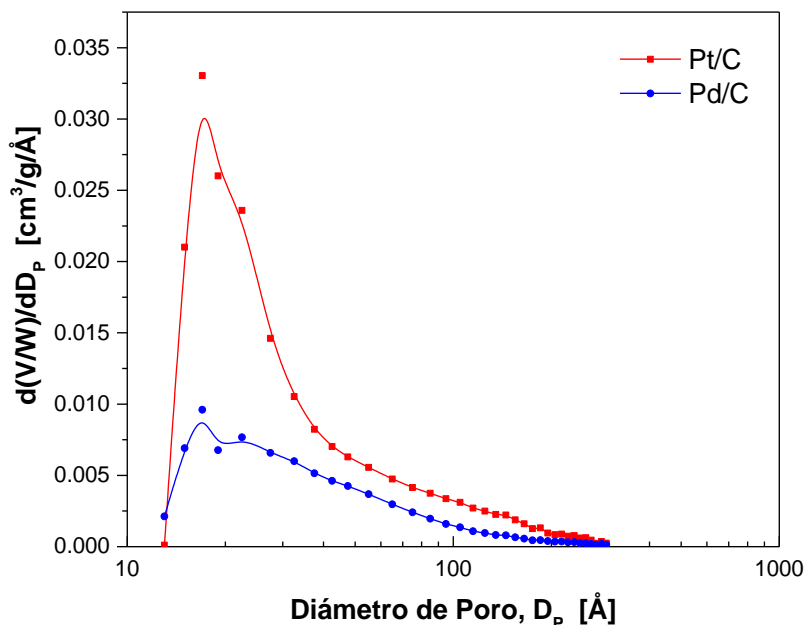


Figura 4-27. Distribución de tamaño de poro para ambos catalizadores.

En la Figura 4-28 se pueden apreciar los termogramas para ambos catalizadores. Respecto al TGA se observa que los dos catalizadores presentan una pérdida de masa de alrededor del 20% hasta una temperatura de aproximadamente 75 °C, la cual es atribuible a la desorción de agua. Posteriormente, la reducción de masa se hace más lenta, sin observar ningún cambio significativo hasta 300 °C, con una mayor estabilidad para el catalizador de platino. Ahora, para el caso del DSC, el comportamiento de ambos catalizadores tiene una tendencia similar hasta los 150 °C donde el catalizador Pt/C presenta un leve pico exotérmico, al igual que alrededor de los 230°C, los cuales no representan transformaciones, y pueden deberse a adsorciones de cantidades bajas de alguna especie. No se observan transiciones o cambios de fase, ya que los puntos de fusión para los dos metales son demasiado altos: 1769 °C para el platino y 1555 °C para el paladio. A partir de los termogramas se concluyó que ambos catalizadores permanecieron estables durante las condiciones de operación de los ensayos realizados. Se encuentra disponible en la literatura un perfil de reducción de la masa por TGA del catalizador de 5% Pd/C hasta 800 °C que muestra que El peso de Pd/C fresco se redujo

drásticamente de 210 °C a 490 °C en alrededor del 93 % debido a la pirólisis en masa de la estructura carbonosa del soporte (R. Chen & Wang, 2019); también para catalizador de 5% de Pt/C hasta 600 °C, donde se confirma que el pico cercano a 100 °C corresponde a la eliminación de agua físicamente adsorbida (H. Chen et al., 2017).

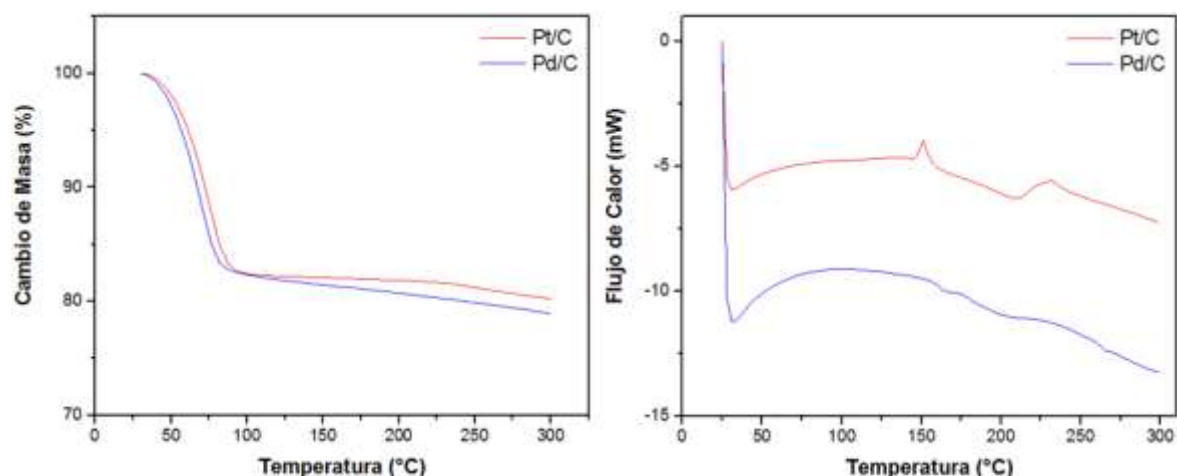


Figura 4-28. Termogramas para ambos catalizadores. TGA (izq.) y DSC (der.).

4.5.2 Catalizadores Usados

A partir del ensayo de hidrotratamiento convencional en el STA-HP, se pudo observar que alrededor de los 42 °C ocurre la fusión del aceite, entre 60 y 70 °C ocurre la hidrogenación de insaturaciones (ocurre primero con el Pt y después con el Pd), con una ganancia de masa. Luego se observan unos picos exotérmicos debidos a la hidrogenólisis alrededor de los 170 °C, y posteriormente otro a los 220 °C atribuibles posiblemente a la desoxigenación cuando empieza a verse una mayor pérdida de masa del sistema (cambio de oxígeno por hidrógeno para formar agua). Después de los 370°C se ven otros picos exotérmicos posiblemente por el rompimiento e isomerización de los hidrocarburos generados hasta los 440 °C aproximadamente (este se favorece a menores temperaturas con el catalizador de Pt). Pareciera que la hidrogenólisis se favorece a menores temperaturas con el Pd. Los termogramas de la Figura 4-29 permiten analizar el comportamiento del catalizador durante el proceso de hidrotratamiento convencional.

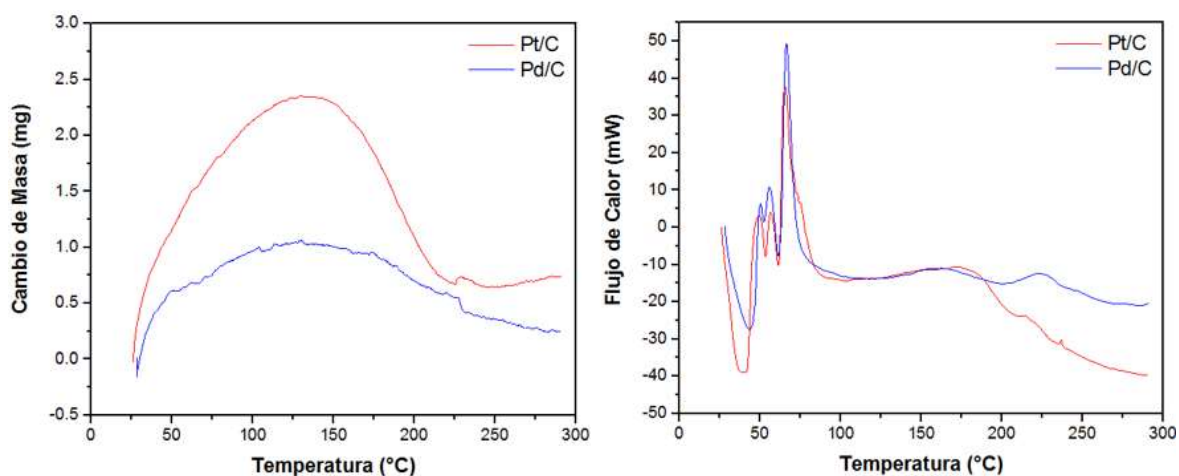


Figura 4-29. Termogramas STA-HP: TGA (izq.) y DSC (der.). 50 bar H₂.

Respecto a los mismos catalizadores, pero haciendo la desoxigenación in situ en el analizador de calorimetría diferencial de barrido a alta presión, DSC-HP. En la Figura 4-30 se puede visualizar el termograma de la evolución del flujo de calor. Comparando con la Figura 4-29 no se observan picos exotérmicos tan pronunciados como los mencionados anteriormente porque la cantidad generada de hidrógeno no es suficiente.

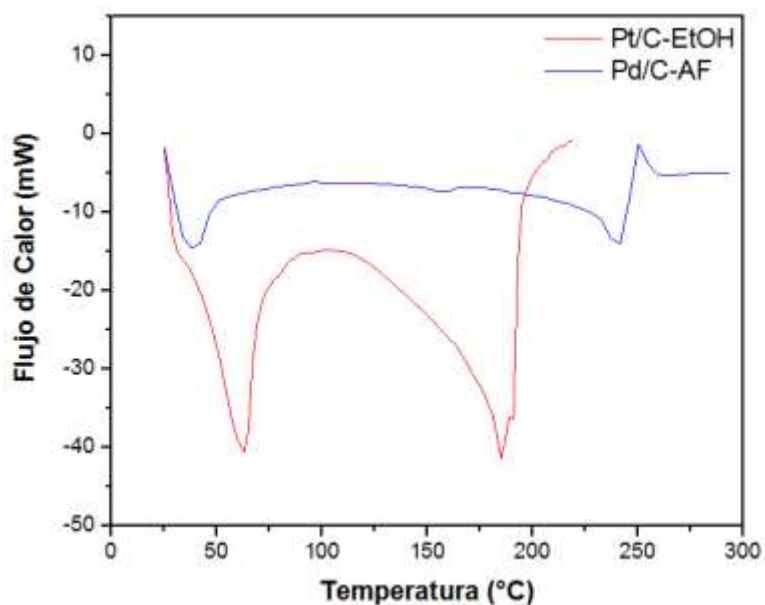


Figura 4-30. Termogramas DSC-HP. 50 bar N₂.

La Figura 4-31 contiene los espectros de infrarrojo para los catalizadores empleados en los ensayos de mejor desempeño. Entre los tres se observa una gran similitud: en primera instancia se tiene la banda 922 cm^{-1} ($\sim 910\text{ cm}^{-1}$) de adsorción de un alqueno, más específicamente a la deformación del grupo C-H monosustituido, el cual es más pronunciado en el caso de platino con 50% de exceso de ácido fórmico a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde se disponía de menos hidrógeno que impidió la saturación del enlace; por otro lado para el catalizador de platino con 100% en exceso de ácido fórmico pero a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ se ve un pico en 1482 cm^{-1} el cual está cercano a la banda de $1440\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la deformación del grupo OH de un ácido carboxílico, lo que indica que a esta temperatura la presencia de intermedios era significativa, antes de llegar a hidrocarburos; para la misma situación anterior se observa otro pico en 1777 cm^{-1} , el cual se aproxima a las bandas de vibración por tensión del grupo carbonilo de un anhidro ($1770\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$), así como de un ácido carboxílico ($1730\text{-}17000\text{ cm}^{-1}$), de ésteres ($1750\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$) y de aldehídos ($\sim 1725\text{ cm}^{-1}$) confirmando la presencia de especies intermedias durante el hidrotreamiento de triglicéridos, influenciado fundamentalmente por la temperatura; en las otras dos situaciones no se presenta este comportamiento, donde se observa que para este ensayo, que aunque tuvo la mayor selectividad a hidrodeseoxigenación, se obtuvo una de las peores generación de hidrocarburos.

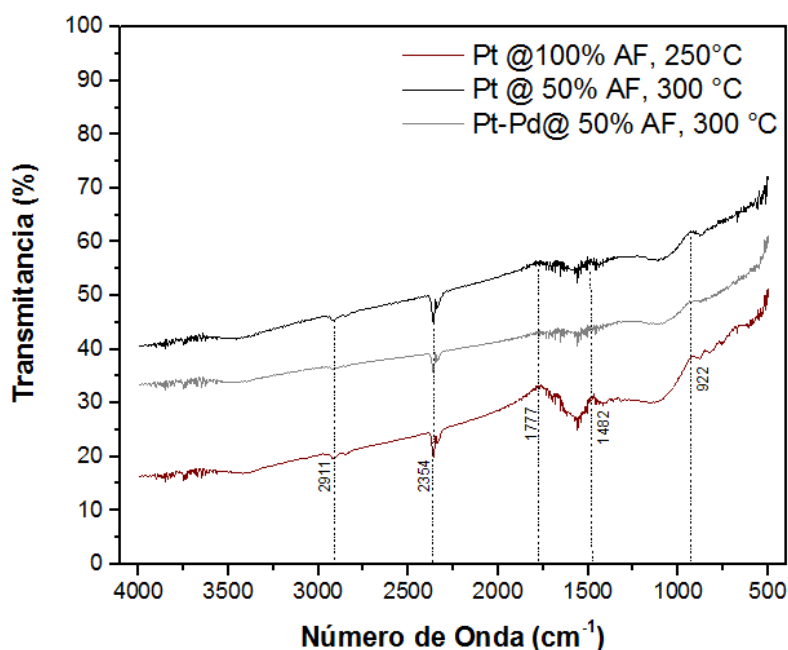


Figura 4-31. Espectros IR de los catalizadores con mejor desempeño.

Los tres catalizadores presentan un leve pico en alrededor de 2354 cm^{-1} el cual corresponde al estiramiento simétrico de CO_2 (2342 cm^{-1}), así como también es cercano a la banda de 2320 a 2270 cm^{-1} de tensión por vibración de las fosfinas, lo cual podría ocurrir dado que en el catalizador de Pt/C se encontró presencia de fósforo evidenciada por el análisis XRF y FTIR como se mencionó anteriormente. Finalmente, en todos los casos también se presenta un pequeño pico en 2911 cm^{-1} el cual corresponde a la banda de alcanos (2950 - 2800 cm^{-1}) que en lo concreto es por la vibración por tensión del grupo C-H, lo cual era de esperarse por la producción de parafinas, siendo más notorio para el caso del platino a 250 °C , donde al parecer los alcanos generados no se desorbían con mayor velocidad que en las otras situaciones, lo cual se debe fundamentalmente al efecto de la temperatura.

Los difractogramas DRX para los catalizadores usados que presentaron los mejores desempeños, se pueden ver en la Figura 4-32, en contraste con los frescos. En el caso del 5% Pt/C se observa que en el ensayo con un 50% de exceso de ácido fórmico a 300 °C , los picos característicos ya no son tan pronunciados, sugiriendo que se perdió dispersión y aumentó el tamaño de los granos metálicos, lo que se verificó luego con el TEM; además el pico del plano (2, 2, 0) ya no se evidencia, recordando que este estaba relacionado con la impregnación del metal, lo que entonces indica una pérdida de la misma.

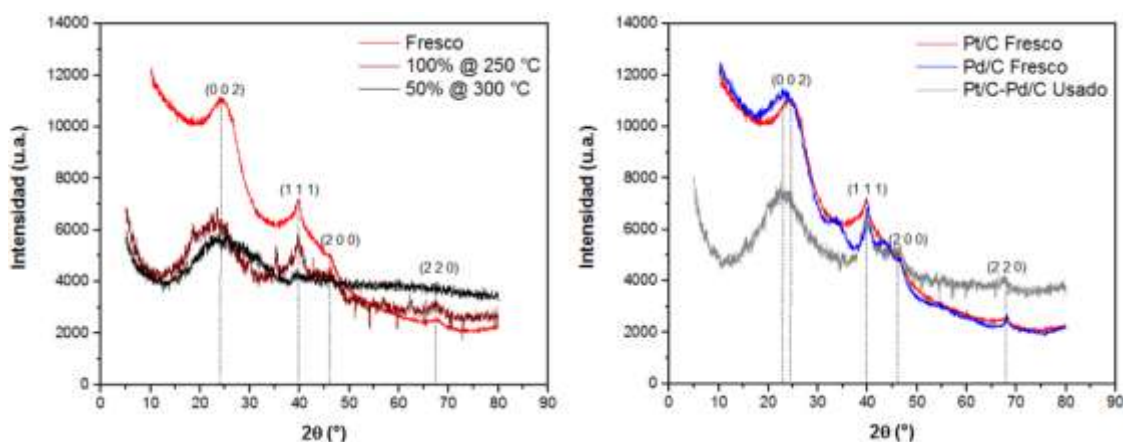


Figura 4-32. XRD para catalizadores usado respecto a los frescos: Pt/C con exceso de AF (izq.), y Pt/C-Pd/C con 50% de exceso de AF a 300 °C (der.).

Ya para el caso del mismo platino pero con un mayor exceso de ácido fórmico (100%) y menor temperatura (250 °C), los picos prácticamente se mantienen igual de pronunciados

por lo que indica que no hubo cambios significativos en la dispersión y el tamaño de los cristales metálicos, con la salvedad que para caso del ensayo No. 2 de platino con 50% de exceso de fórmico a 300 °C se reduce el pico correspondiente al plano (1, 1, 1), el cual es el responsable de la adsorción del carboxilato y el carbonilo, lo que a su vez evita que se desenvuelva la hidrodeshoxigenación, tal como efectivamente ocurrió. De la misma forma, en la mezcla de catalizadores de Pd-Pt se puede ver que la curva es una combinación de los dos individuales, donde se mantiene el pronunciamiento de los picos característicos, e incluso se refuerzan.

Para el catalizador de paladio se midió el diámetro de partícula a partir de las imágenes TEM, como se muestra en la Figura 4-33 que además incluye la distribución de tamaño de partícula, generando un valor de $3,35 \pm 0,09 \text{ nm}$, a partir de las Ecuaciones (3.1 y 3.2). La dispersión del Pd en el catalizador usado es de 33,4% y se calculó con la Ecuación (3.3).

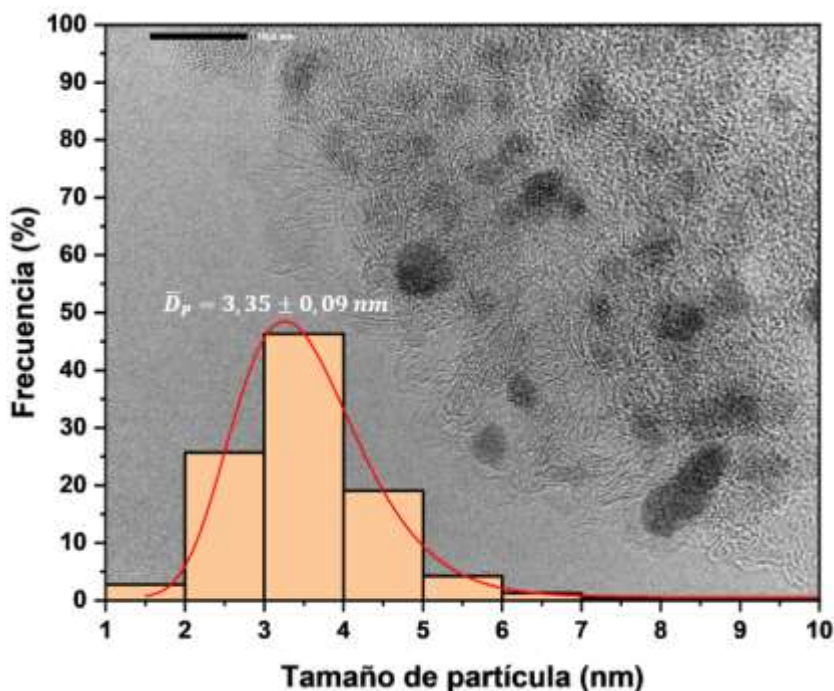


Figura 4-33. TEM y distribución de tamaño de partícula catalizador 5% Pd/C usado.

Para todos los catalizadores se reportan los valores de los parámetros, diámetro máximo, desviación estándar, diámetro medio, error y dispersión en la Tabla 4-32. También se

reporta el estado, así como el número de mediciones, n . Todas las distribuciones de tamaño generadas por las imágenes TEM se reportan en el Anexo N.

Tabla 4-32. Diámetro de partícula medio y dispersión metálica de los catalizadores.

Catalizador	Estado	n	$d_{m\acute{a}x.}$ [nm]	s [nm]	\bar{d}_p [nm]	ϵ [nm]	Di [%]
Pt	Fresco	2530	2,01	0,21	1,97	0,04	57,6
	Activado	2205	1,79	0,27	1,73	0,06	65,6
	Usado	1851	1,91	0,34	1,81	0,10	62,7
Pd	Fresco	868	3,03	0,22	2,95	0,07	37,9
	Usado	1581	3,44	0,23	3,35	0,09	33,4
Pt-Pd	Usado	1142	1,98	0,37	1,85	0,12	60,9

En la anterior Tabla se puede apreciar que los tamaños de partícula de los metales dispersos sobre el soporte tienen a ser más grandes a medida que se emplean, lo que puede indicar sinterización y/u oxidación, a diferencia del estado reducido que es más pequeño. Por otro lado, no se observan cambios negativos en cuanto a la dispersión después de que los catalizadores son empleados. Gracias a la información de la microscopía electrónica de transmisión se ve que el tamaño y la dispersión del metal son de 1,89 nm y 60% para Pt, mientras que de 3,44 nm y 34% para Pd, explicando en parte las diferencias en los resultados, debido a que el tamaño de grano, la dispersión y las propiedades morfológicas-texturales (que se presentan más adelante en la Tabla 4-33), afectan la actividad catalítica en cada catalizador.

La relación inversa entre el tamaño de grano y la dispersión es fundamental para entender la desactivación de los catalizadores; la alta dispersión (entre 47-65%) de los granos favorece la exposición del plano (1 1 1) lo que mejora la selectividad hacia la hidrodeshidrogenación como se había discutido respecto a los resultados del difractograma. Entonces al aumentar el tamaño del grano, lo que fue más significativo en el paladio que en el platino, se reduce la dispersión, desfavoreciendo la exposición del plano activo, y por ende también el desempeño como se evidenció en los ensayos del diseño experimental (S. Chen et al., 2019). Estructuras amorfas y con alta dispersión promueve la eliminación de los enlaces C-O, e inhibe la ruptura del enlace C-C, lo que es fundamental para la hidrodeshidrogenación.

La alta presencia de ácidos grasos en lugar de hidrocarburos en el Ensayo 3 se puede deber al mayor tamaño de las sitios activos metálicos, mientras que el alto desdoblamiento graso de los triacilglicerol en ácidos grasos es facilitado por la alta superficie del catalizador, otorgada por el soporte de carbono (Hengsawad et al., 2018).

Tabla 4-33. Resultados de sortimetría para propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	Pt/C	Pt/C	Pt/C - Pd/C	Pd/C	Pt/C	Pt/C	Pt/C - Pd/C
Proceso	Sin usar, activado	EtOH 100% E 250 °C 60 bar	AF 50% E 250 °C 50 bar	AF 50% E 250 °C 50 bar	AF 100% E 250 °C 50 bar	AF 50% E 300 °C 50 bar	AF 50% E 300 °C 50 bar
S_{BET} , m ² /g	1283,45	529,36	264,14	196,91	731,05	694,89	557,97
$S_{Langmuir}$, m ² /g	1274,78	494,47	240,90	191,73	705,87	656,54	530,19
S_{micro} , m ² /g	675,04	169,01	38,83	27,56	338,72	271,39	187,11
S_{meso} , m ² /g	608,41	360,35	225,32	169,35	392,32	423,51	370,86
S_{meso}/S_{BET} , %	47,40	68,07	85,30	86,00	53,67	60,95	66,47
V_{TP} , cm ³ /g	0,31	0,07	0,02	0,01	0,16	0,12	0,09
V_{micro} , cm ³ /g	0,79	0,50	0,31	0,23	0,52	0,56	0,47
V_{meso} , cm ³ /g	71,69	87,14	95,37	94,88	76,85	81,85	84,65
V_{meso}/V_{TP} , %	1,10	0,57	0,33	0,24	0,68	0,679	0,56
\bar{D}_p , Å	72,8	81,1	84,1	81,5	75,3	76,1	75,2
Variación, %							
S_{BET}	-7,79	-58,76	-76,79	-80,16	-43,04	-45,86	-50,97
$S_{Langmuir}$	-7,10	-61,21	-79,54	-82,25	-44,63	-48,50	-54,97
S_{micro}	-10,36	-74,96	-94,09	-95,68	-49,82	-59,80	-71,50
S_{meso}	-4,76	-40,77	-53,20	-52,22	-35,52	-30,39	-22,96
S_{meso}/S_{BET}	3,29	43,60	105,25	140,80	13,21	28,57	59,93
V_{TP}	-10,20	-76,45	-94,81	-95,52	-49,48	-60,39	-70,79
V_{micro}	-4,40	-36,98	-48,74	-47,62	-33,76	-29,45	-22,80
V_{meso}	1,83	21,56	43,40	54,72	7,20	14,18	27,28
V_{meso}/V_{TP}	-6,12	-48,16	-63,67	-66,15	-38,21	-38,21	-38,35
\bar{D}_p	0,97	11,40	16,72	14,31	3,43	4,53	4,37

En la anterior tabla, las variaciones de las propiedades en los catalizadores usados, se dan respecto al catalizador activado sin emplear, mientras que las del catalizador activado se dan respecto a las del fresco que se presentaron en la Tabla 4-31. Comparando con la desoxigenación de aceite de jatropha con generación de hidrógeno in situ a partir de ácido fórmico empleando 5% Pt/C se observó que el catalizador usado Vs. el fresco activado: una reducción del 63,62% de la superficie total BET, una disminución del 33,82% del volumen total de poros, y un aumento del 80,20% en el tamaño medio de los poros; revisando estos valores en confrontación con la columna de la Tabla 4-31 correspondiente al ensayo de %5 Pd/C con 50% de exceso de ácido fórmico a 250 °C se observa que los

dos primeros tienen cercanía pero la variación del aumento del diámetro de poro dado en la literatura está demasiado grande y lejos del valor encontrado, lo cual se pudo dar porque el ensayo de la literatura fue a 340 °C lo que pudo dilatar los poros (Hwang et al., 2016).

Entre los cambios registrados en cada una de las propiedades, se hace notoria la reducción del área, el agrandamiento de los poros, y la pérdida de mesoporosidad, en mayor medida en los ensayos donde participa el Pd a 250 °C con AF al 50%. En el caso de emplear etanol como donante y platino como catalizador, se presentan un efecto intermedio, respecto al caso anterior y los ensayos de interés, que son tratados a continuación.

Mientras que, en los ensayos de mejor desempeño, las anteriores tendencias en las variaciones son menos marcadas, es decir para el caso del empleo de catalizador de Pt o mezcla, con ácido fórmico a 300 °C, tal como se puede apreciar en la Tabla 4-28. En la Figura 4-34 se pueden ver las variaciones que presentó el catalizador de Pt/C usado en el ensayo de mayor producción de hidrocarburos (50% de exceso de ácido fórmico a 300 °C) respecto al catalizador fresco pero reducido. Al emplearse el catalizador de Pt/C, se reduce no solo la mesoporosidad como ya se había indicado anteriormente, sino que también la histéresis. El hecho de la pérdida de porosidad en la estructura, conlleva a limitaciones en el transporte interno de las especies hacia los sitios activos del catalizador, es decir que se incrementa el impedimento para acceder a éstos.

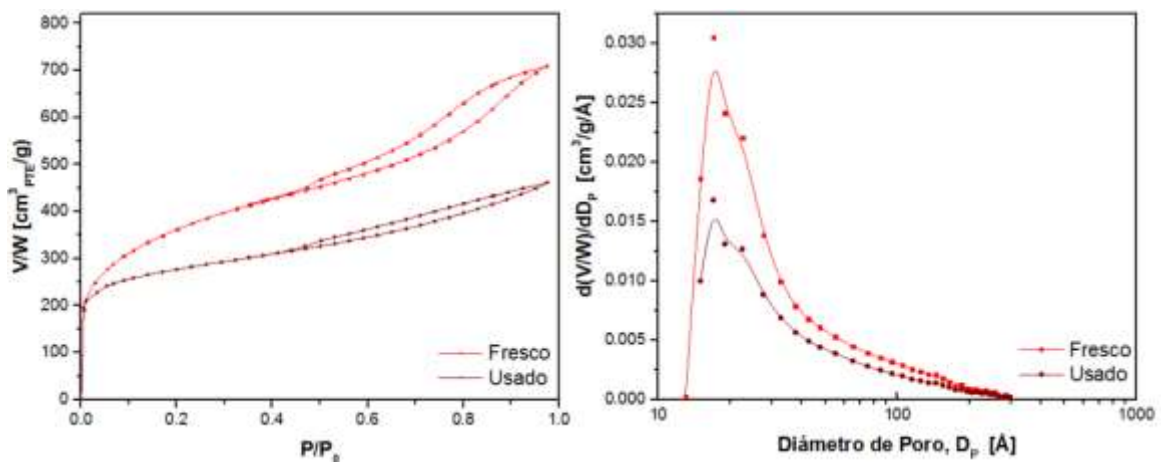


Figura 4-34. Isotermas de fisisorción (izq.) y distribución de tamaño de poro (der.) para Pt/C: fresco (activado) y usado (con 50% de exceso de AF a 300 °C).

Para el ensayo de Reducción a Temperatura Programada (TPR) para evaluar el consumo de hidrógeno requerido para activar el catalizador mediante la reducción del metal disponible en el óxido metálico, se obtuvieron las curvas que se presentan en la Figura 4-35, las que corresponde a los catalizadores de platino y paladio soportados en carbono.

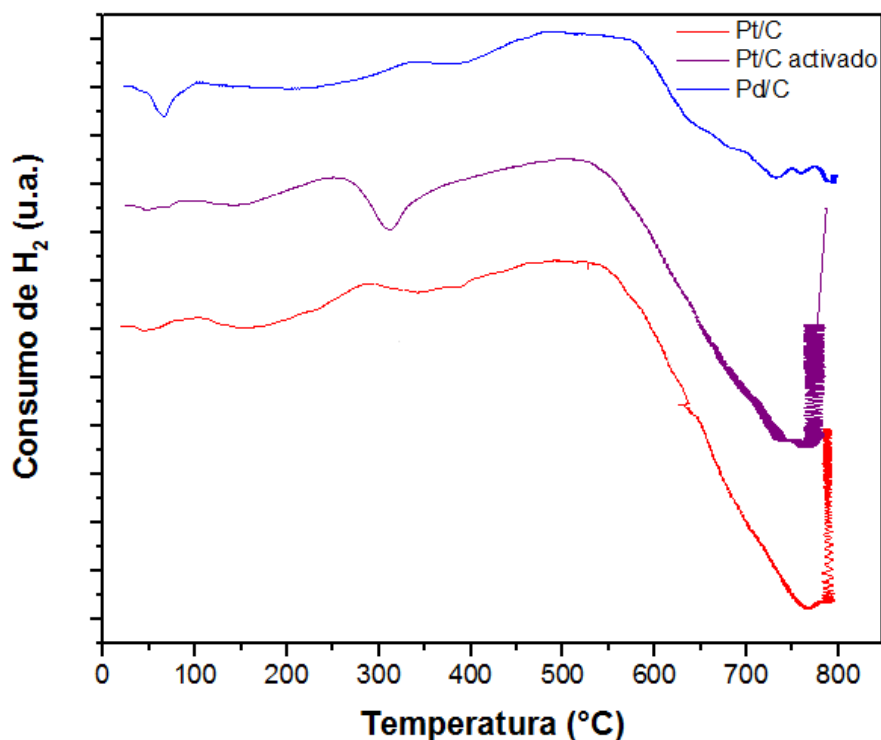


Figura 4-35. Perfil de TPR-H₂ para los catalizadores empleados.

En el caso del catalizador de Pd/C se observa un pico negativo en 65,3 °C, como ya se ha reportado en estudios anteriores para temperaturas menores a 100 °C, y suele atribuirse a la descomposición de la fase β del hidruro metálico de paladio (C. He et al., 2012); antes de 300 °C no se observan para el paladio picos significativos importantes. Mientras que para el catalizador de Pt/C se observa un leve pico positivo a 100 °C, el cual pierde preponderancia para el mismo catalizador pero en estado activo, lo que indica la presencia del óxido que platino, además que el activo requiere menos hidrógeno (Chiu et al., 2019); igual sucede hacia 290 °C pero con un pico algo más prominente, el cual no necesariamente puede estar solo asociado a óxidos, sino incluso a especies de carbono (W. Cao et al., 2017). El catalizador de platino con y sin activar presenta un patrón muy

similar de perfiles. Comparando entre ambos catalizadores metálicos, se observa que el de Pt/C tiene un mayor consumo de hidrógeno, lo que sugiere un mayor grado de dispersión de sitios activos que el de Pd/C, lo cual se corrobora con los resultados de la Tabla 4-30. Aun cuando el cálculo de la dispersión de cada catalizador con los resultados el TPR no coincide con los de la Tabla 4-30, pero mantienen el orden respecto a que el catalizador activado de platino tiene la mayor dispersión, seguido del de platino sin activar y finalmente el de paladio.

5. Conclusiones y Recomendaciones

A continuación se describen las conclusiones y recomendaciones emanadas de la culminación de la tesis doctoral *“Producción de Biodiésel No Éster mediante Desoxigenación Catalítica de Aceite de Palma con Generación de Hidrógeno In Situ”*

5.1 Conclusiones

A partir de lo desarrollado en esta tesis doctoral se pudo dar cumplimiento del objetivo general a través de los objetivos específicos planteados que permiten dar validez experimental a la hipótesis planteada.

Se seleccionaron dos sistemas catalíticos polifuncionales, es decir, capaces de generar hidrógeno in situ a partir de los dos donantes de hidrógeno elegidos, y de emplear ese hidrógeno para realizar el hidrotratamiento de los triglicéridos del aceite de palma a través de la hidrogenación e hidrogenólisis, y la posterior desoxigenación de ácidos grasos generados, hasta llevarlos a convertir en hidrocarburos, que es la base del biodiésel no éster. A partir de una serie de criterios y una metodología de selección (MACBETH), se definió que los catalizadores monometálicos nobles soportados son los más adecuados para el proceso, de los cuales se obtuvieron los de Pt, Pd, Rh y Ru soportados en carbono y γ -alúmina, y se preparó el de Pt sobre tres tipo de zeolita USY, que variaban de acidez. El algoritmo de selección multicriterio también permitió llegar a postular que los donantes más adecuados son el ácido fórmico y el etanol.

Se realizó un análisis termodinámico de las reacciones involucradas, para delimitar la ventana de condiciones de operación más favorable, para la generación de hidrógeno por transferencia catalítica y por reformado de los donantes, y el hidrotratamiento de los triglicéridos.

Los resultados del diseño de experimentos permitieron identificar aquellos ensayos con valores llamativos en cada una de las cuatro (4) variables de respuesta establecidas: Para la proporción de hidrocarburos, se obtuvo un máximo de 94,02% (masa) con Pt/C y ácido fórmico con un exceso del 50% a 300 °C; para la selectividad hacia hidrodesoxigenación sobre descarbonilación-descarboxilación, el mayor valor obtenido fue de 2,53 también con Pt/C y ácido fórmico pero con un exceso del 100% a 250 °C; para la concentración tiene tanto la mayor selectividad a HDO con un valor de 2,53, así como la más alta concentración de hidrógeno en la atmósfera se obtuvo con el mismo sistema anterior; finalmente para la conversión, los resultados arrojaron que prácticamente fue completa en los 48 ensayos, por lo que es independiente de los factores establecidos.

En cuanto la generación de hidrocarburos, el platino es más sensible que el paladio respecto al efecto negativo del aumento de exceso de ácido fórmico; en el paladio, quien determina un mayor efecto positivo en la concentración de hidrocarburos es la temperatura, pues el exceso de fórmico tiene un efecto negativo levemente significativo. Mientras que con etanol se evidencia un efecto negativo del exceso del mismo a altas temperaturas, 300 °C, en tanto con el paladio, el exceso de etanol tiene un efecto positivo medianamente significativo. En la mezcla platino-paladio cuando se emplea ácido fórmico, el efecto está marcado prácticamente solamente por la temperatura, con etanol el efecto del exceso es levemente positivo. La mezcla combina los efectos de ambos catalizadores.

Para cada una de las variables de respuesta se realizó el respectivo análisis de varianza, con nivel de significancia del 5%. Para la proporción de hidrocarburos generados, el modelo explica el 98,82% de los resultados y los 4 factores establecidos y casi todas sus interacciones tienen efecto significativo sobre ésta. Para la selectividad a hidrodesoxigenación, el modelo explica el 98,82% de los resultados, y al igual que el anterior, los factores tienen efecto significativo algunas de las interacciones. Para la concentración de hidrógeno, el modelo explica el 95,80% de los resultados, pero ya no los cuatro factores tienen efecto significativo, ya que no depende del exceso. En las dos primeras variables, la fuente que más contribuye con la variación es la temperatura, mientras que en la tercera es el donante.

Se confirmó además que los resultados eran los esperados respecto a la temperatura: se favorece la producción de hidrocarburos, y se desfavorece la selectividad hacia la hidrodeseoxigenación. La evidencia indica que hay una gran distancia en el desempeño del sistema que emplea platino con 50% de exceso de ácido fórmico a 300 °C, respecto al resto en cuanto a la producción de hidrocarburos, ya que en esta condición la desoxigenación in situ de aceite de palma produce una fase líquida de naturaleza orgánica que corresponde al 77,66% de la masa total del sistema reactivo, de la cual el 94,02% son alcanos, por lo que a nivel global se tiene una concentración del 73,04% de hidrocarburos; el siguiente sistema en generación de hidrocarburos es el de platino-paladio con 100% de exceso de etanol a 300 °C, donde el 57,15% de la fase orgánica son hidrocarburos, para una concentración global del 43,10%. Como se evidencia, el sistema en mención está muy por encima de los otros, sin embargo, este sistema no es el más adecuado desde la óptica de la selectividad a la hidrodeseoxigenación.

Los ensayos de referencia realizados para validar los resultados obtenidos en el diseño de experimentos, mostraron que son despreciables los efectos de generación por solventes y aceite de palma, mientras que lo de hidrot ratamiento convencional, que los buenos resultados obtenidos permiten lograr una mayor producción de hidrocarburos por la vía in situ pero perdiendo selectividad, y viceversa, se pueden tener sistemas más selectivos que el convencional pero sacrificando la producción de hidrocarburos, esto solo a 300 °C, porque a 250 °C la generación in situ tiene un desempeño inferior en todo sentido; el único sistema equilibrado que tiende a ser similar al hidrot ratamiento es el platino-paladio con un 50% de exceso de ácido fórmico a 300 °C, porque se da una sinergia entre la alta capacidad del paladio para generar hidrógeno necesario para promover la hidrodeseoxigenación, con la excelente capacidad del platino para desoxigenar ácidos grasos, lo que también es favorecido por las propiedades texturales, de mayor porosidad y área superficial del catalizador de platino frente al de paladio. Además, la presencia de una fase acuosa mejora la actividad catalítica del platino, mientras que en el paladio sucede lo contrario.

Por otro lado, al comparar los ensayos de interés con resultados de sistemas similares reportados en la literatura en cuando a producción de hidrocarburos y selectividad se observa que al parecer es más determinante la relación sustrato-catalizador, que la de

donante-sustrato, por lo que se podrían obtener resultados más promisorios respecto a la búsqueda de condiciones que favorezcan una alta producción de hidrocarburos principalmente por la ruta de la hidrodeshidrogenación de los ácidos grasos generados a partir de la hidrogenólisis de triglicéridos.

En síntesis, se encontró que el catalizador de 5% Pt/C tiene un mejor desempeño para la desoxigenación in situ de aceite de palma a 300 °C empleando 50% de exceso de ácido fórmico como donante, ya que se obtuvo un producto líquido con un 94% de hidrocarburos esencialmente n-pentadecano y n-heptadecano, por lo que predominó la ruta de la descarboxilación-descomposición sobre la hidrodeshidrogenación. La temperatura fue el factor o variable de entrada que más afectó el proceso en cuanto a la generación de hidrocarburos.

Este comportamiento se explica parcialmente por la diferencia en las propiedades texturales y de dispersión entre el Pt/C y Pd/C, que aunque como fases estos dos metales nobles tienen actividades catalíticas similares, la morfología juega un papel crucial en estos procesos heterogéneos llegando a generar diferencias significativas, y más cuando están implicadas moléculas complejas.

5.2 Recomendaciones

Es necesario hacer ensayos para hacer que el sistema de la mezcla de catalizadores entre platino y paladio con un exceso del 50% de ácido fórmico a 300 °C en un hidrotreatmento in situ de aceite de palma sea capaz de superar al hidrotreatmento convencional con el mismo catalizador, para lo cual se pueden establecer otras proporciones, diferentes a la equimolar, entre ambos catalizadores como factor o variable experimental.

De igual forma, es importante evaluar la estabilidad de estos catalizadores, así como estudiar el efecto del número de ciclos de recuperación sobre la actividad de los mismos. También revisar como mitigar el impacto de las limitaciones difusionales, ya que las propiedades texturales pueden tener una alta contribución de microporos, que tratan moléculas complejas como los triglicéridos, por lo que los fenómenos intrapartículas pueden llegar a gobernar el proceso, lo que requeriría estudios cinéticos. Esto con miras

al escalamiento industrial del proceso, donde la reutilización del catalizador puede llegar una estrategia para hacerlo viable, considerando la alta carga y volumen significativo.

En ese sentido se puede también explorar el proceso en un reactor continuo de lecho percolado (Trickle Bed) que permita la interacción adecuada de cada reactivo con la parte de lecho catalítico que sea más afín; es decir el lecho puede ser de la parte superior de platino y la inferior de paladio; mientras que el donante ingresa por la parte inferior e interacciona con el paladio para generar hidrógeno, por la parte superior el aceite de palma ingresa al reactor descendiendo, colocándose en contacto con el hidrógeno generado que va ascendiendo y la parte del lecho con una alta carga de platino, que es más favorable para la desoxigenación de ácidos grasos.

También se hace interesante la opción de revisar la forma de mejorar la transferencia catalítica y el reformado de etanol, ya este donante puede ofrecer mayores ventajas desde varios aspectos frente al ácido fórmico como plataforma y producto biobasado, además de su mayor disponibilidad, menor costo y toxicidad. Sabiendo que no es necesario tenerlo en concentraciones mayores a la azeotrópica, se pueden hacer ensayos con otras concentraciones de etanol diferentes al 30%.

Igualmente hay que revisar que el uso de solventes debe estar acorde con el mejoramiento de la sostenibilidad. Por lo que hay estudiar más a fondo rutas como el reformado en fase acuosa y la licuefacción hidrotérmica, que aunque pueden llegar a ser más intensivas en el uso de energía, tienen como ventaja el no emplear disolventes orgánicos; en caso de considerar este tipo de solventes, y sobretodo cuando son de origen fósil, es vital plantear la forma de poder recuperarlos para recircularlos.

Es necesario tener un montaje de microrreactor que permita no emplear excesivamente tanta cantidad de este tipo de catalizador de metal noble, durante la etapa de pre-experimentación. A su vez es necesario explorar otras opciones de catalizadores sostenibles como las cenizas de los procesos termoquímicos, o incluso metales más baratos que los nobles, como cobalto o níquel, los cuales podrían ser dopados con metales nobles, pensando en un posible escalamiento comercial de estos procesos, que, aunque son de corto y mediano alcance en la transición energética, se deben promover a través del impulso de biorrefinerías de biocombustibles avanzados como corrientes de proceso.

Sería interesante plantear un diseño de experimentos donde la relación catalizador-sustrato no sea un parámetro sino un factor, ya que puede tener un efecto notable sobre la generación de hidrocarburos. Estos resultados al ser promisorios, hace necesario que también se desarrolle la determinación de las cinéticas de este proceso, ya que prácticamente no existen reportes en la literatura. Como combinar la generación in situ para otro tipo de procesos que empleen biomásas residuales, tal como la licuefacción hidrotérmica, y el alcohol to jet, entre otras.

Esto exige también tener un sistema reactivo más robusto, controlable y confiable que permita reducir el error, mejorando la reproducibilidad ya que no es sencillo desarrollar ensayos de este tipo y más cuando se realizan en gran cantidad como en este trabajo, donde llegaron a ser alrededor de 120 ensayos; en ese sentido también es muy deseable poder realizar montajes que permitan la activación in situ de los catalizadores metálicos, y poder operar otro tipo de reactores heterogéneos que no se reduzcan al tipo slurry.

Para futuros diseños experimentales que impliquen ensayos de manejo complejo como los desarrollados, por el uso de hidrógeno a alta presión y temperatura, es crucial controlar las fuentes de error y de variación, por lo que es necesario aumentar el número de réplicas, reduciendo el número de factores y/o niveles de los mismos, así como establecer criterios para decidir si un ensayo es o no válido. También implica en reducir el número de parámetros a analizar, por lo que en las pruebas exploratorias se recomienda manejar muchas variables como factores fijos, para poder así enmascarar el efecto de las mismas.

Finalmente, también es importante evidenciar como las modificaciones y desarrollos introducidos en este y futuros trabajos, como lo es la generación in situ, puede conllevar a la mejora de estos procesos en aspectos de sostenibilidad por lo que la evaluación de la misma es pertinente, a través de la aplicación de herramientas de ingeniería verde a los resultados obtenidos, tales como el índice de benignidad (IBI), el algoritmo de reducción de emisiones (WAR), el análisis de emisiones y de ciclo de vida (LCA), entre otras. La mejor manera de hacerlo es a través de análisis comparativos entre escenarios que consideren variaciones de catalizadores, solventes, rutas, sistemas reactivos, etc.

Anexo A

Mecanismo de Reacción

Para revisar el mecanismo de la producción del proceso de interés se pueden considerar tres etapas globales y secuenciales: (1) la generación de hidrógeno in situ ya sea por CTH y/o APR; (2) el desdoblamiento de triglicéridos por diferentes rutas como eliminación- β , migración de γ -hidrógeno, hidrólisis, desoxigenación directa y/o escisión carbono (β)-carbono (γ); (3) la desoxigenación de ácidos grasos a hidrocarburos por descarboxilación, descarbonilación, hidrodeshoxigenación y/o cetonización (Long et al., 2021). A continuación, se describen en detalle cada una de estas tres etapas.

A.1 Generación de Hidrógeno In Situ

Ya las reacciones generales para la generación de hidrógeno in situ, tanto por CTH como por APR fueron presentadas anteriormente. El sistema catalítico deberá adsorber en sus sitios activos la molécula del donante para liberar hidrógeno disociado en átomos o se recombina para generar hidrógeno molecular no-disociado. El hidrógeno se podrá desorber a la fase fluida, seguido de una posible readsorción, y quedará disponible para posteriores reacciones como hidrogenación, hidrogenólisis y desoxigenación, como se puede apreciar en la Figura A-1, donde el donante (D) sigue la ruta del hidruro metálico para la generación de H_2 a través de un donante, siendo R_1 , R_2 , R_3 y R_4 ya sea hidrógenos o grupos alquilo (Cheah, Yusup, et al., 2020).

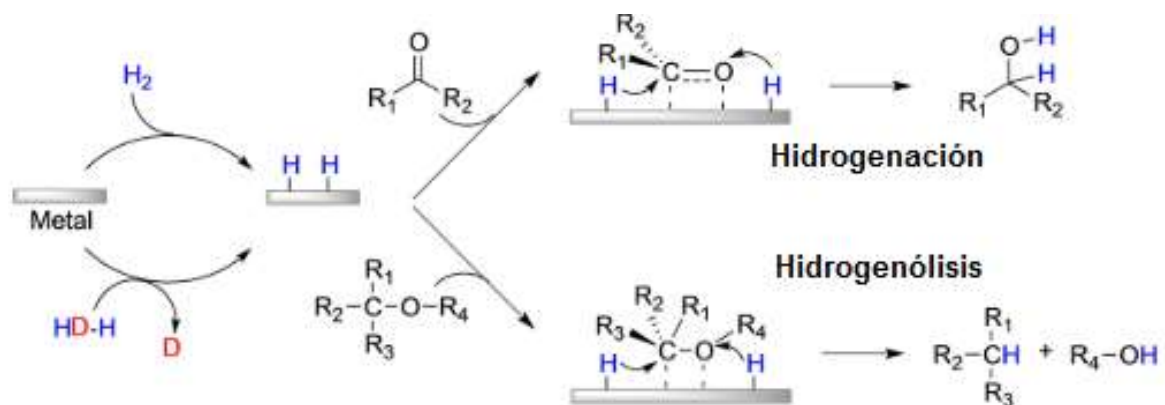


Figura A-1. Ruta del hidruro metálico como mecanismo de CTH. Adaptado de Gilkey. (Gilkey & Xu, 2016).

Adicionalmente del hidrógeno generado, una parte se adsorberá de manera disociativa o molecular en los sitios activos y el resto quedará solubilizado en el seno del fluido, asumiendo que existe un equilibrio termodinámico entre el hidrógeno en la fase gaseosa y la líquida, pero es el líquido que está en continuo contacto con la superficie del catalizador por lo que el hidrógeno debe hacer este recorrido para llevar a cabo la desoxigenación.

Una parte del hidrógeno posteriormente se desorberá liberando sitios activos, para que el hidrógeno solubilizado en la masa líquida reaccione con las moléculas de triglicéridos, saturando por hidrogenación y provocando rupturas por hidrogenólisis que produzcan ácidos grasos, generalmente mediante eliminación- β , sin contar que el efecto térmico que favorece tanto la migración (o transferencia) γ -hidrógeno, como la acción de agua que promueve la hidrólisis y/o la desoxigenación directa orientada por catalizadores bimetálicos sulfurados sobre dichas moléculas (Gosselink et al., 2013).

A.1.1 Ácido Fórmico

En la Figura A-2 se observan los esquemas de adsorción para el ácido fórmico. Se han propuesto dos esquemas diferentes: (a) hidrógeno y (b) formiato; para la transferencia gradual de hidrógeno desde el ácido fórmico a la superficie del catalizador, parece que la opción (a) es la más indicada en el desarrollo del mecanismo, sin embargo, ambos hidrógenos depositados en el metal son indistintos, a pesar de que el del ácido carboxílico presenta mayor acidez que el del formilo. Entonces el hidrógeno queda adsorbido en forma

disociativa sobre la superficie del catalizador, mientras el CO_2 producido se retira al seno del fluido (Gilkey & Xu, 2016).

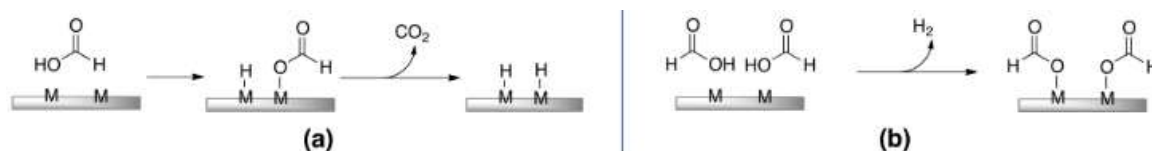


Figura A-2. Esquemas de adsorción del ácido fórmico: (a) Hidrógeno, (b) Formiato.
Adaptado de Gilkey (Gilkey & Xu, 2016).

Usando metales nobles, el ácido fórmico es quimiadsorbido en la forma puenteada bidental, donde tanto el oxígeno del grupo carbonilo como el grupo hidroxilo interactúan con los sitios activos para reaccionar y generar el primer átomo de hidrógeno disociado y el formiato adsorbido en forma bidentada con dos enlaces metal-oxígeno, el cual posteriormente se convierte a otra forma de adsorción puenteada bidentada con un oxígeno interactuando con dos átomos metálicos en la superficie⁶⁸, antes de descomponerse en CO_2 y otro átomo de hidrógeno disociado (S. Li et al., 2019), (C. Hu et al., 2012).

Como se aprecia en la Figura A-3, existe la posibilidad de que el ácido fórmico, también pueda descomponerse hacia CO y H_2O (DCN), lo cual ocurre cuando el formiato se une a sitios metálicos aislado o poco aislados (a), en lugar de hacerlo de forma puenteada bidentada (b) para hacer la DCX hacia CO_2 promoviendo la generación de H_2 . Esto sucede por la estructura superficial de la partícula metálica que permite una terraza plana de sitios metálicos vecinos cercanos, ya que al aumentar el tamaño de partícula, las adsorciones de formiato se incrementan por el modo puente (azul), en lugar del monodentado (verde) o multimonodentado (rosa) (Tedsree et al., 2014).

⁶⁸ Este paso se verifica empleando Pt, Pd y Rh, pero se omite en el caso de Au (Gazsi et al., 2011).

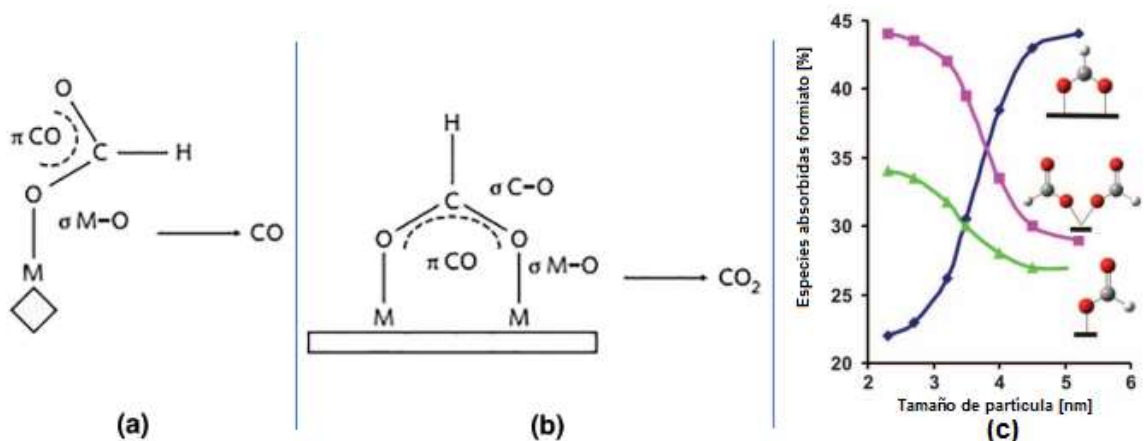


Figura A-3: Descomposición del ácido fórmico de acuerdo con la adsorción sobre la superficie metálica: (a) Descarboxilación, (b) Descarboxilación, (c) Modo adsorción Vs. tamaño de partícula. Adaptado de Xian y Tedsree (X. Wang et al., 2018), (Tedsree et al., 2014).

Aún cuando varios autores proponen mecanismos donde el hidrógeno queda adsorbido en forma molecular, lo más común es que una vez se dé la DCX del ácido fórmico el hidrógeno quede adsorbido como átomo sobre un metal noble, es decir en forma disociativa, como se aprecia en la Figura A-4 (a). Sin embargo, en el caso de que el ácido fórmico se encuentre en solución acuosa, se va a presentar ahora un mecanismo iónico debido a la disociación reversible del ácido en los iones formato (HCOO^-) e hidronio (H^+) y su interacción con los átomos del metal noble (Pt, Pd o Rh) como se aprecia en la Figura A-4 (b) y que está descrito en detalle en algunos trabajos (C. Hu et al., 2012).

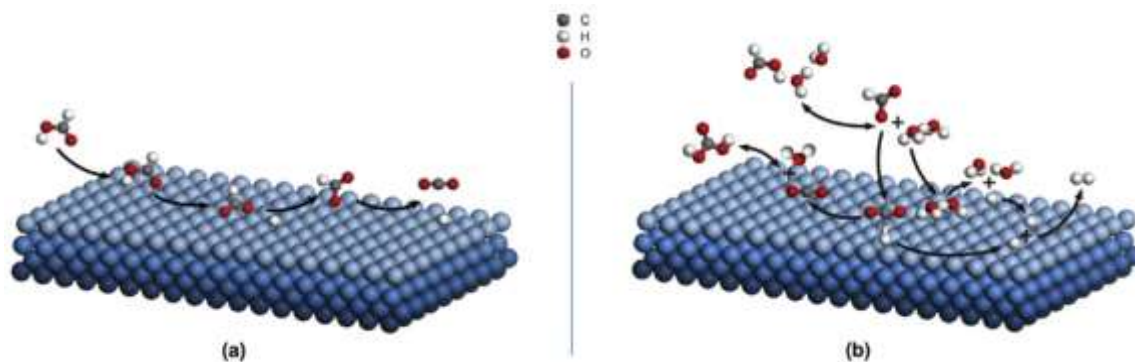


Figura A-4. Mecanismo de CTH para el ácido fórmico sobre un metal noble: (a) Fase gas. (b) Fase acuosa. Adaptado de Hu (C. Hu et al., 2012).

Cabe indicar que en la práctica, considerando que el donante está en solución acuosa, se presente una combinación de ambos mecanismos, que explican la formación, tanto de CO₂ como de H₂; esta última se explica en la reacción homolítica de Tafel ($2H^* \leftrightarrow H_2$) y la otra es la reacción heterolítica de Heyrovsky ($H^* + H^+ \leftrightarrow H_2$), sin embargo sobre electrodos metálicos nobles con potenciales tendientes a cero, predomina la primera, despreciando la segunda. Se ha encontrado que el Pd y Rh son los metales que presentan más actividad para la descomposición del ácido fórmico en fase acuosa (C. Hu et al., 2012). Un ejemplo detallado, de la acción del ácido fórmico como donante para la desoxigenación por CTH de un sustrato (1,3-dihidroxipropoxido) se presenta en Gandarias (Gandarias, Requies, et al., 2012).

A.1.2 Etanol

Al adoptar etanol como solvente o co-solvente, se tienen diferentes ventajas derivadas de su capacidad de donante de hidrógeno, ya que el H₂ generado in situ es un agente que depolimeriza, desoxigena e inhibe radicales⁶⁹ durante el procesamiento de biomasa (Isa et al., 2018). Para ello se han postulado principalmente tres mecanismos (Ver Figura 1-16): el primero (a), propone tanto la donación inicial de hidrógeno en forma de hidruro, como la formación de una especie hidroxialquilada deficiente de electrones; el segundo⁷⁰ (b), es una reducción del etanol que luego de transferir protones e iones alcóxido, lleva a la donación del α -hidrógeno y formación de acetaldehído; y el tercero (c), que además de la adición del α -hidrógeno y la donación de protones, también puede darse la escisión del grupo hidroxilo y del protón, así como la saturación de enlaces dobles del etileno debido a la donación de hidrógeno (H. Huang & Yuan, 2015). Estos tres mecanismos se pueden ver en la Figura A-5.

⁶⁹ Impidiendo así tanto la repolimerización como la formación de alquitranes y carbón (H. Huang & Yuan, 2015).

⁷⁰ Similar a la reducción de Meerweine Pondorffe Verley (H. Huang & Yuan, 2015).

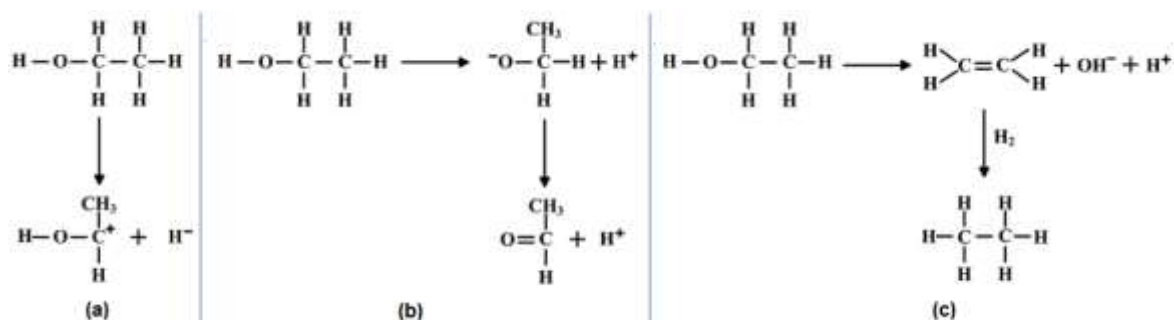


Figura A-5. Principales mecanismos para la donación de hidrógeno a partir del etanol: (a) 1°, (b) 2°, (c) 3°. Adaptado de Isa (Isa et al., 2018).

Entonces, para la generación de hidrógeno desde etanol como donante, y teniendo en cuenta la Tabla 1-7, se espera que al pasar una primera deshidrogenación en la fase líquida, aún quede acetaldehído adsorbido y un átomo de hidrógeno disociado sobre la superficie del catalizador; este aldehído superficial se puede desorber a la fase líquida o puede sufrir una hidratación y deshidrogenación adicional formando ácido acético, así los dos átomos de hidrógeno disociados pueden combinarse para producir hidrógeno, sin embargo al no presentarse una ruptura del enlace C-C, no se dará la máxima generación posible de hidrógeno.

En lugar de que el acetaldehído adsorbido en la superficie se deshidrogene, si sufre una escisión C-C por DCN generando CH_4 y CO , este último estando adsorbido puede reaccionar con H_2O generando más H_2 por la reacción de WGS, además de CO_2 . Simultáneamente, el etanol puede estar sometido a otras rutas que no conducen a la formación de H_2 , como por ejemplo a una deshidratación-eterificación para llegar a dietil éter, o también a una deshidratación-hidrogenación formando etano. Todas las anteriores opciones de transformaciones catalíticas del etanol en fase acuosa por CTH+APR, se pueden ver en la Figura A-6 (Z. Zhao et al., 2019).

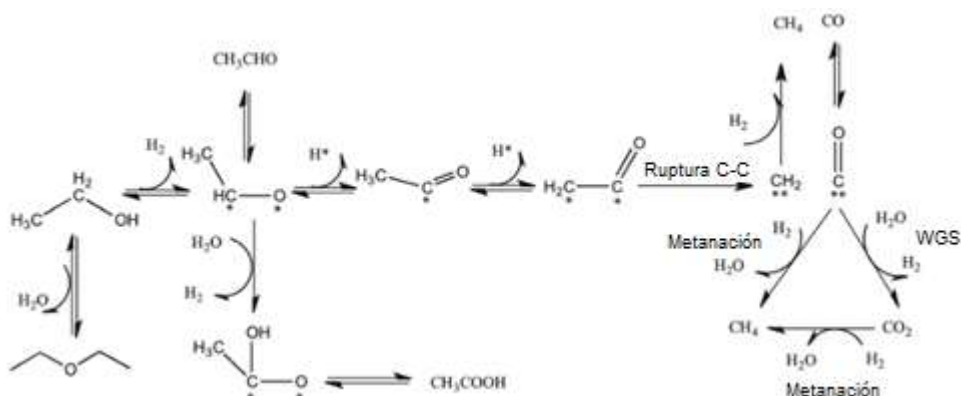


Figura A-6. CTH+APR para el etanol. Adaptado de Zhao (Z. Zhao et al., 2019).

Desde el punto de vista energético se han realizado diferentes análisis⁷¹ para determinar la ruta de conversión más favorable para la descomposición y reformado del etanol sobre catalizadores metálicos, principalmente de Pt. Las especies que tienen una adsorción no activada sobre la superficie del catalizador son el etanol, el acetaldehído y el CO, mientras que el CH₄ tiene una adsorción activada; se encontró que los dos intermedios clave son el etanol y el acetilo adsorbidos (CH₃CO*), mientras que la formación de la especie etoxi no es importante debido a la mayor estabilidad termodinámica del enlace α C-H del 1-hidroxietilo, además de que la ruptura del C-C se da, en esencia, en la especie intermedia, cetenilo (Sutton et al., 2013), (Z. Zhao et al., 2019).

En el reformado del etanol con catalizadores que empleen como fase activa metales nobles se verificó que son más estables los enlaces metal-carbono (Pt-C) respecto a los enlaces metal-oxígeno (Pt-O), aunque eso no significa que estos últimos no se formen; y que cuando una molécula del alcohol se ha deshidrogenado casi que completamente, el enlace C-C tiene una ruptura más pronta que el C-O, debido a que la energía en el estado de transición del segundo es un orden mayor al primero (42 kJ/mol Vs. 4 kJ/mol) (Pipitone et al., 2022), (Zoppi et al., 2022). Más detalles acerca de la adsorción de etanol sobre Pt o Rh están disponible (Benson et al., 2013).

⁷¹ Algunos a partir de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) (Sutton et al., 2013).

Como se visualiza en la Figura A-7, entonces de acuerdo a la forma en la que se adsorba la molécula de etanol sobre la superficie de catalizador y los enlaces de átomos de la misma con los sitios activos metálicos, para la deshidrogenación inicial (1) se generarán dos posibles especies intermedias adsorbidas: la formación de enlaces metal-carbono (a) involucrando la escisión C-C, conduce a la generación de H_2 y CO (2), éste último reacciona mediante WGS con el H_2O para generar CO_2 y H_2 (3), así como también la producción de CH_4 , ya sea durante la vía a CO (4.1) o durante la metanación (4.2) que además genera H_2O ; y/o mediante la formación de enlaces metal-oxígeno (b), la que conlleva ya sea a la generación de etano (2.1) por HDO o a la de acetaldehído por deshidrogenación (2.2), ambos pueden luego tener reformado y reordenamientos para la generación de más productos (3). En ambos casos, las especies adsorbidas pueden someterse a desorción para desarrollar reacciones colaterales que enrutan hacia productos simples, como CO_2 , H_2 , CH_4 , H_2O y C_2H_6 (Zoppi et al., 2022).

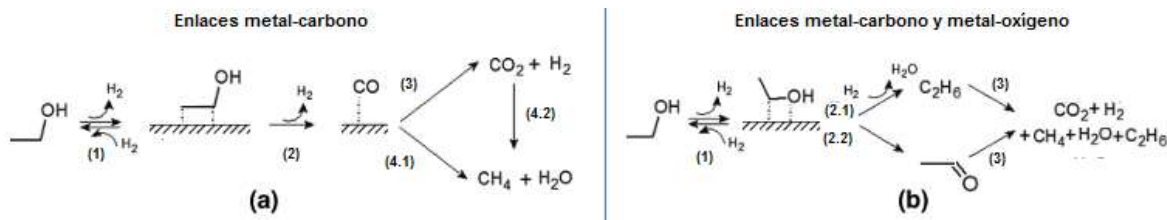


Figura A-7. Rutas para la adsorción del etanol. Adaptado de Zoppi (Zoppi et al., 2022).

De esta forma, la ruta más viable para la descomposición del etanol empleado Pt como catalizador se puede ver resaltada en la Figura A-8. Una vez que el etanol (CH_3CH_2OH) es adsorbido ($CH_3CH_2OH^*$), para la primera deshidrogenación se pueden dar dos rutas ya sea por la escisión del enlace O-H o del enlace C-H; además del hidrógeno disociado que se genera en cualquiera de las dos opciones, en la primera se forma la especie intermedia $CH_3CH_2O^*$ (etoxi), mientras que la segunda se llega a CH_3CHOH^* (1-hidroxietilo).

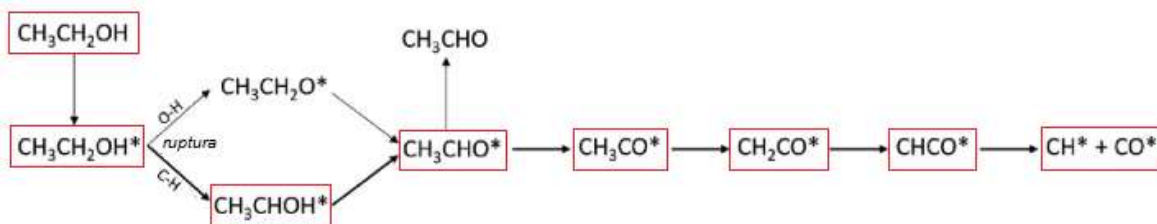


Figura A-8. Ruta para el APR del etanol. Adaptado de Pipitone (Pipitone et al., 2022).

Es importante señalar que se favorece la escisión del enlace C-H sobre la del enlace C-O, por lo que la especie predominante será el 1-hidroxietilo y no el etoxi (Pipitone et al., 2022); sin embargo, cálculos de la DFT han demostrado que la adsorción de etanol es termodinámicamente favorable cuando se forma una especie etoxi superficial a través de la deshidrogenación, por lo que comenzaría con el oxígeno debido a que el alargamiento del enlace O-H reduce la superposición de orbitales electrónicos entre O y H, conduciendo así a esta deshidrogenación, antes que de la del C-H; posteriormente es removido el hidrógeno del carbono α (Z. Zhao et al., 2019).

Posteriormente se da la segunda deshidrogenación, de cualquiera de las dos especies intermedias para su conversión, de la misma forma, en CH_3CHO^* adsorbido, que al desorberse se libera como acetaldehído. En la tercera deshidrogenación, el acetaldehído adsorbido se transforma en CH_3CO^* (acetilo), en la cuarta en CH_2CO^* (cetenilo) y en la quinta en CHCO^* (cetenilo). Las deshidrogenaciones después de acetilo se dan porque no hay más átomos de H en el C- α , por lo que el que está en la posición β , está más susceptible de sufrir deshidrogenación. Gracias a la deshidrogenación secuencial y a la mejor interacción con la superficie, el enlace C-C se debilita, llevando a que, en el cetenilo, se rompa para producir CH^* (metilidino) y CO^* . Parece que el requerimiento energético en la doble deshidrogenación es menor que para la escisión C-C, que aún requiere otro paso de deshidrogenación antes de que pueda ocurrir, además que el enlace O-metal del grupo etoxi se inclina respecto a la superficie durante la adsorción favorece la deshidrogenación sobre la ruptura C-C (Z. Zhao et al., 2019).

Por hidrogenación, el CH^* será la base para la formación de CH_4 , ya tiene hidrógeno disponible como átomos adsorbidos en la superficie y/o moléculas en la fase líquida. Entre tanto el CO^* se va a desorber para dar inicio a la reacción WGS con el H_2O disponible que se ha generado durante el proceso (Pipitone et al., 2022). Se ha observado que, debido a efectos geométricos y electrónicos, el nivel de hidrogenación de los intermedios influye en las barreras de ruptura tanto del enlace C-C como C-O. Así, es en las especies más deshidrogenadas, como el cetenilo, que se facilita la ruptura del enlace C-C, ya que éste queda dispuesto en forma paralela al sitio activo metálico de Pt sobre la superficie del

catalizador debido a la mayor deshidrogenación del carbono β , lo cual debilita el enlace O-metal⁷² (Pipitone et al., 2022), (Z. Zhao et al., 2019).

Así, la deshidrogenación inicial es la etapa controlante del proceso debido a la menor concentración del etanol adsorbido respecto al ceteno, mientras que la ruptura C-C del ceteno determina la selectividad a acetaldehído. De esta forma se observa la importancia de las reacciones de deshidrogenación/hidrogenación para la descomposición y reformado del etanol (Sutton et al., 2013).

A.1.3 Glicerina

Ante la presencia de agua, durante el proceso las moléculas de triglicéridos pueden ser hidrolizadas, lo que lleva a la formación de glicerina que puede participar en la generación de hidrógeno tanto como donante para la CTH o como sustrato para la APR. Debido a la presencia de grupos hidroxilo, el mecanismo para la descomposición y reformado del glicerol, se asemeja al revisado anteriormente para el etanol, en general para compuestos oxigenados (Martin et al., 2013); éste se presenta en la Figura A-9.

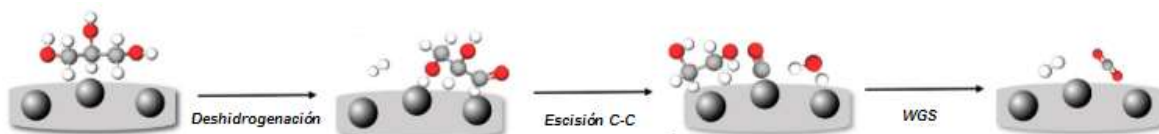


Figura A-9. Descomposición del glicerol sobre un catalizador soportado. Adaptado de (Pipitone et al., 2022).

Una vez la glicerina interacciona con la superficie del catalizador pueden suceder dos rutas: (1) Deshidratación-hidrogenación, si el soporte del sistema catalítico es bifuncional, es decir si su soporte tiene acidez; en este caso al deshidratarse se genera hidroxiacetona que luego puede hidrogenarse dando lugar a propilenglicol, lo cual es indeseable porque consume hidrógeno. (2) Deshidrogenación, al interactuar con los sitios metálicos de la fase

⁷² Entre mas se aleje el átomo de oxígeno de la superficie catalítica, la escisión del enlace C-O se dificulta aún más (Z. Zhao et al., 2019).

activa, formando generalmente gliceraldehído adsorbido, el cual posteriormente puede someterse a dos tipos de rupturas, del enlace C-O o del C-C.

En la primera opción, la ruptura C-O es una desoxigenación que conduciría a la formación de alcanos, lo que podría termodinámicamente ser impedido de acuerdo con las temperaturas para la activación de enlaces C-H. Mientras que, en la segunda opción, la ruptura C-C promueve la descarbonilación, que lleva a que el CO sea adsorbido por el sitio activo, interaccione con H_2O , que activada catalíticamente, va a generar H_2 a través de la reacción de WGS. En este último paso se puede desarrollar una reacción colateral no deseada, como la metanación que consume hidrógeno (Pipitone et al., 2022).

Para el APR de glicerol, se debe señalar que la acidez del soporte puede variar la quimisorción de la molécula con los sitios metálicos, llevando a una ruta de deshidrogenación para la producción de hidrógeno, o, a una ruta de deshidratación; así se ha verificado que la presencia de grupos silano en catalizadores bifuncionales de Pt, orienta la conversión del glicerol como se observa en la Figura A-10: (a) En una superficie rica en grupos silanol, gracias a los puentes de hidrógeno, el grupo hidroxilo del glicerol puede ser anclado por el silanol superficial, llevando a que la estructura hidrocarbonada de la molécula de glicerina sea atraída selectivamente hacia los sitios metálicos, perdiendo así dos átomos de hidrógeno que se asociarán para formar la molécula H_2 ; (b) Mientras que en una superficie pobre en grupos silanol, es más alta la probabilidad de quimisorción a través de la rama CH-OH con los sitios metálicos con enlaces C-Pt y O-Pt, ya que hay falta de sitios para el anclaje químico, conduciendo a la pérdida del grupo OH y un átomo de hidrógeno para la formación colateral de agua (H_2O) (Kouzu et al., 2021).

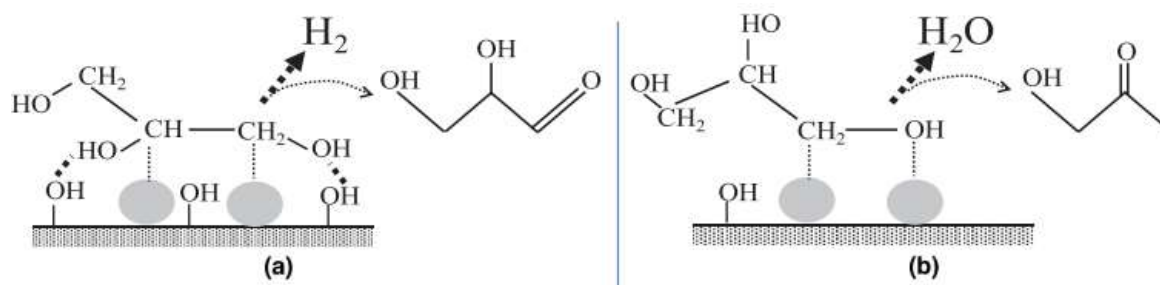


Figura A-10. Formas de quimisorción entre el glicerol y el Pt en una superficie: (a) Rica en silanol, (b) Pobre en silanol. Adaptado de Kouzu (Kouzu et al., 2021).

A.2 Desdoblamiento de Triglicéridos

Tanto la presencia del hidrógeno (dispuesto sobre la superficie del catalizador y/o en el seno del líquido en forma molecular) como del agua, promueve reacciones de ruptura en las moléculas de triacilgliceroles, principalmente por los mecanismos de hidrogenólisis en el primer caso o de hidrólisis en el segundo, conduciendo a la formación de ácidos grasos, además de propileno⁷³ en la hidrogenólisis, o de glicerina en la hidrólisis (Khan et al., 2019), (Hengsawad et al., 2018), (Gosselink et al., 2013).

En la Figura A-11 se esbozan las rutas para la conversión de triglicéridos: Antes de que suceda la desoxigenación, lo primero es la hidrogenación, ya que en el caso de la presencia de insaturaciones en las cadenas acil (R^*), éstas serán sometidas a reacciones de adición sobre los enlaces π , etapa exotérmica que tiene una alta velocidad (Janampelli & Darbha, 2017), (Kubička et al., 2010), (Kubicka et al., 2009); posteriormente las moléculas saturadas pueden verse sometidas a eliminación- β , la migración de γ -hidrógeno, la hidrólisis y/o la desoxigenación directa, y como productos se obtienen ácidos grasos, diglicéridos, monoglicéridos, ésteres de ácidos digrasos de glicoles insaturados⁷⁴ (así como monodigrasos), hidrocarburos (alcanos y alquenos), óxidos de carbono y agua.

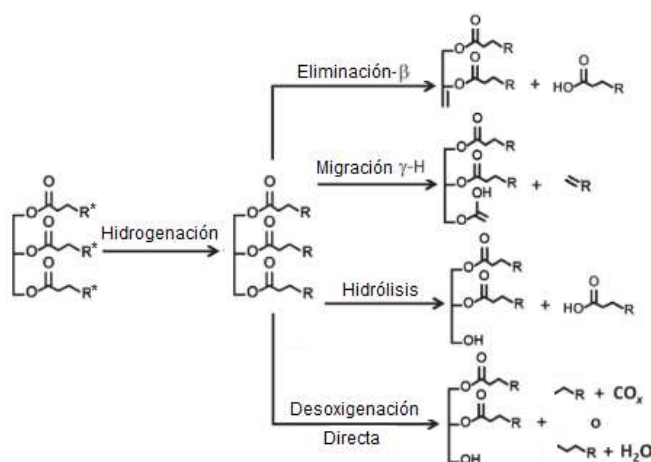


Figura A-11. Rutas para los triglicéridos. Adaptado de Gosselink (Gosselink et al., 2013).

⁷³ Que posteriormente se puede hidrogenar para producir propano.

⁷⁴ Por las siglas en inglés, se conoce como UGDÉ: Unsaturated Glycol Difatty acid Ester (Éster de ácido digraso de glicol insaturado).

Además de las anteriores rutas de desdoblamiento de triglicéridos, hay que considerar la escisión carbono (β)-carbono (γ) (Rambabu et al., 2023). Adicionalmente, los triglicéridos pueden experimentar hidrogenólisis que no conlleva a la formación de ácidos grasos, o de hidrocarburos de manera directa, sino de otras especies, como es el caso de la ruta CPE (carboxylic partial reduction) que bajo ciertas condiciones es una reducción parcial del enlace C=O para llegar a la formación de agua y un éter; o también el caso de la ruta FAE (fatty alcohol elimination) que sobre el triglicérido reducido a éter por la CPE, favoreciendo la escisión del enlace C-C sobre la reducción completa del C=O, lo que conduce a la formación de alcoholes grasos y propano; estos alcoholes grasos puede tener una posterior deshidratación e hidrogenación para producir alcanos. Aunque estas rutas son factibles termodinámicamente, son menos favorables que la eliminación- β y dependen de las condiciones de temperatura, presión y catalizador (Valencia et al., 2018).

A.2.1 Eliminación- β

En este mecanismo de desdoblamiento de triglicéridos, luego de la primera eliminación- β se genera un UGDE y un ácido graso, siendo hasta ese punto, un proceso meramente de descomposición térmica (Choudhary & Phillips, 2011); para las posibles dos posteriores eliminaciones β adicionales se requiere la presencia de H_2 así como un adecuado catalizador de hidrogenación, para poder hacer las hidrogenaciones sucesivas, de esta forma el hidrógeno actúa como un agente de ruptura, por lo que se conoce como hidrogenólisis; al finalizar, por cada molécula de triglicérido se obtienen tres (3) de ácidos grasos, y una de propileno, que luego también se hidrogena para producir una de propano (Z. Zhang et al., 2023), (Jęczmionek & Porzycka-Semczuk, 2014).

En la primera eliminación, una vez forma el UGDE, éste se hidrogena, saturándose para llamarse SGDE (Saturated Glycol Difatty acid Ester), o DAP (diacylpropane, diacilpropano); posteriormente tras la segunda eliminación se genera un UGME (Unsaturated Glycol Monofatty acid Ester), el cual al saturarse con el hidrógeno disponible conduce al SGME (Saturated Glycol Monofatty acid Ester), o MAP (monoacylpropane, monoacilpropano); en la última eliminación se genera el propileno que al saturarse lleva al propano. Cuando se contempla la eliminación- β junto con la hidrogenación, esta ruta se denomina eliminación

directa de ácidos grasos (DFAE⁷⁵), donde cada una de las tres eliminaciones consecutivas son reacciones exotérmicas y exergónicas, y están orientadas a la escisión del enlace C-C (Valencia et al., 2018).

De esta forma, en presencia de H₂, la eliminación-β es el mecanismo preponderante, además de que acontece relativamente rápido, teniendo en cuenta que esta ruta solamente sería limitante en la ausencia de hidrógeno (Gosselink et al., 2013), (Santillan-Jimenez & Crocker, 2012b). También, algunos autores han planteado en el caso de los triglicéridos insaturados, que la eliminación-β para su descomposición a ácidos grasos, puede darse antes de la hidrogenación de los dobles enlaces, por lo que se obtendrían ácidos grasos insaturados (F. Wang et al., 2022).

A.2.2 Migración γ-H

También conocida como transferencia de γ-hidrógeno, es una descomposición térmica que sucede cuando el sistema se somete a temperaturas por encima de los 450 °C, conduciendo a la ruptura del enlace C-C dentro del grupo acilo una olefina terminal que contiene dos carbonos menos que la cadena de ácido graso (Rambabu et al., 2023), (Gosselink et al., 2013), (Santillan-Jimenez & Crocker, 2012b).

En ausencia de hidrógeno, este mecanismo puede ocurrir de forma simultánea junto con la eliminación-β, incluso dentro de la misma molécula, pero solo se puede dar una eliminación (Choudhary & Phillips, 2011). Como las temperaturas para la desoxigenación por hidrotreamiento están entre 250-380 °C, entonces este mecanismo carece de importancia, pues no se han detectado estos intermedios en los estudios relacionados que operan a estas condiciones (Ver Tabla 1-6).

⁷⁵ Direct Fatty Acid Elimination, que termina siendo la misma hidrogenólisis del triglicérido.

A.2.3 Hidrólisis

Dadas las condiciones de altas temperaturas (aunque subcríticas), es de esperar que se acelere la acción del agua para el rompimiento de enlaces, llevando a que los triglicéridos se descompongan inicialmente en un diglicérido y un ácido graso, donde posteriormente el diglicérido se desdoble a un monoglicérido y otro ácido graso y finalmente el monoglicérido genere glicerina y el tercer ácido graso (Khan et al., 2019), (Hengsawad et al., 2018).

Sin embargo la velocidad de la ruptura por hidrólisis es menor a la de hidrogenólisis, teniendo en cuenta además que son reacciones reversibles, y a diferencia de la hidrogenólisis, la hidrólisis permite obtener ácidos grasos insaturados en la ausencia de hidrógeno; tener en cuenta que entre un triglicérido y un monoglicérido también se da una reacción de equilibrio hacia dos diglicéridos (D. Kim et al., 2016), (W. Wang et al., 2012).

A.2.4 Desoxigenación Directa

Esta ruta no prevé la formación de ácidos grasos como intermedios, sino que esta desoxigenación de triglicéridos conduce de forma directa principalmente a la producción de hidrocarburos. Aunque el mecanismo exacto de la desoxigenación directa no es conocido, se reportó que para el hidrot ratamiento de triglicéridos empleando NiMoS₂, además de la producción de alcanos, óxidos de carbono y agua, es de esperarse la generación de diglicéridos, monoglicéridos y glicerina, pero también se detectó la presencia de propano, el cual se debe a la hidrodeseoxigenación del glicerol (Scaldeferri et al., 2019), (Gosselink et al., 2013).

En la desoxigenación directa, al no detectar especies intermedias, diferentes a hidrocarburos tipo alcanos y alquenos; en la conversión de los triglicéridos está relacionada con la baja presencia de α -olefinas respecto a las olefinas internas, debido a la competencia adsortiva, ya que la adsorción más fuerte por parte de los triglicéridos inhibe la adsorción y la reacción subsiguiente de las alfa-olefinas; para lo cual se debe operar con menores presiones que permitan la rápida desorción de los productos primarios de las α -olefinas (Chiappero et al., 2011).

A.2.5 Escisión Carbono (β)-Carbono (γ)

La ruta de escisión selectiva entre los átomos de carbono β y γ del enlace C-C sucede cuando la descomposición de los triglicéridos se da en ausencia de H_2 . Este mecanismo, raramente considerado en la literatura, lleva a la formación de hidrocarburos con tres carbonos menos, además de etileno, etano, óxidos de carbono, así como diglicéridos e hidrocarburos livianos en menor proporción (Rambabu et al., 2023), (Gosselink et al., 2013), (Santillan-Jimenez & Crocker, 2012b).

A.3 Desoxigenación de Ácidos Grasos

Los ácidos grasos son los intermedios más preponderantes para la transformación de triglicéridos a hidrocarburos (Gosselink et al., 2013). Una vez se generan, estos ácidos carboxílicos son sometidos a un proceso de desoxigenación para convertir a hidrocarburos, para lo cual deben interactuar con los sitios activos y el hidrógeno. En el caso de desoxigenación por la ruta de la DCX del ácido graso que no requiere hidrógeno, el mecanismo de reacción sería unimolecular de sitio único (Scott Fogler, 2021), lo cual requiere la adsorción del ácido graso sobre el sitio activo único tipo L-H. Mientras que en el caso de la desoxigenación vía DCN o HDO, debido a que interaccionan dos especies reactivas, el hidrógeno y el ácido graso, el mecanismo sería bimolecular, por lo que podría ser tipo L-H con adsorción de sitio dual, o de tipo Eley-Rideal, E-R, que aplica a reacciones irreversibles bimoleculares entre una especie adsorbida y una molécula en la fase fluida, la mayoría de investigadores propone un modelo no competitivo (Scott Fogler, 2021).

Sin embargo, dado que la molécula del triglicérido, e incluso del ácido graso, es relativamente más grande respecto a la del hidrógeno, es poco probable que sea también adsorbida, por lo que también puede considerarse el mecanismo de E-R, lo que puede aplicarse tanto para la hidrogenación e hidrogenólisis de los triglicéridos, como para la desoxigenación de los ácidos grasos. En la literatura algunos autores proponen un mecanismo donde es el ácido graso quien es adsorbido en el sitio activo, mientras que la mayoría postula al hidrógeno con adsorción disociativa, aunque otros con adsorción molecular (Afonso et al., 2022).

En el caso del hidrotratamiento de ácidos carboxílicos se ha encontrado que la velocidad de reacción es fuertemente afectada por la presión de H₂, si la cantidad de hidrógeno es relativamente baja de acuerdo a la naturaleza del catalizador, pero si esto no es así, son tanto la adsorción de especies en la superficie como la reacción entre los ácidos grasos y el hidrógeno, quienes controlan el proceso (Choudhary & Phillips, 2011). Recientemente, para la desoxigenación de los ácidos grasos, se desarrolló un modelo genérico donde se establece que los reactantes y productos siguen una cinética de orden cero, mientras que el caso de las especies intermedias es más complejo (Lourenço et al., 2021).

Para diferentes ácidos grasos se han presentado modelos de desoxigenación que dependen del catalizador, ya que pueden promover HDO, DCN o DCX: palmítico (W. Zhou et al., 2018), (L. Zhou & Lawal, 2017), (Bie et al., 2016); esteárico (X. Cao et al., 2020), (S. Chen et al., 2019), (Arora et al., 2019); oleico (F. Wang et al., 2022), (Lourenço et al., 2021) (S. Chen et al., 2019), (Tian et al., 2016); y linoleico (Besse et al., 2016), (Bernas et al., 2009), (Mäki-Arvela et al., 2008). Un mecanismo de reacción junto con el respectivo modelo cinético para la desoxigenación conjunta del ácido esteárico y palmítico para cada una de las etapas dentro de la DCN y HDO fue publicado (Yenumala et al., 2017).

También se proponen algunas rutas para desoxigenación in situ⁷⁶ de los ácidos grasos derivados de la hidrólisis de aceites como: jatropha (Idesh et al., 2013), usado de soya (D. Kim et al., 2016). Para la desoxigenación del ácido oleico con generación de hidrógeno in situ a partir de tetralina como donante se postula un modelo cinético sobre un catalizador bimetálico de Pd-Cu/C (Cheah, Yusup, et al., 2020); igualmente, para el aceite de palma, empleando como modelo el ácido esteárico, a partir de limoneno como donante de hidrógeno (J. Zhang & Zhao, 2015).

Más allá del mecanismo de desoxigenación de ácidos grasos expuesto anteriormente (Sección 1.1.4 “Desoxigenación” y Figura 1-3), para la desoxigenación se presentan tres rutas distintas (Kay Lup et al., 2017), (Z. He & Wang, 2012):

⁷⁶ Empleando el hidrógeno generado por el APR de la glicerina, también subproducto de la hidrólisis de los triglicéridos.

(1) DCX directa o DCN, por escisión del enlace C-C para descomponerse en una parafina con un carbono menos y un grupo disociado (carboxilo por DCX o carbonilo por DCN), el cual deriva en óxidos de carbono (CO_2 por DCX o CO por DCN⁷⁷).

(2) Hidrogenólisis, para que a través de la ruptura del enlace C-OH se forme un aldehído graso, y con la posterior hidrogenación del enlace C-O se genere un alcohol primario, el cual se deshidrata e hidrogena para la producción de alcanos⁷⁸ sin pérdida de carbono, esta es la ruta de la HDO, con generación de agua.

(3) Cetonización, que mediante la escisión del enlace C-OH forma una cetona, que al hidrogenarse por el enlace C-O para genera un alcohol secundario.

El mecanismo de reacción depende del sitio en el que se active el ácido graso. En la HDO, el catalizador debe ser capaz de remover el grupo carbonilo de los ácidos grasos, a través de la hidrogenación seguida de una deshidratación, como producto de la ruptura del enlace C-O. Mientras que para la DCX/DCN, es necesario que se generen iones hidruro sobre la superficie para facilitar la desprotonación y la posterior escisión del enlace C-C (Janampelli & Darbha, 2017). Adicionalmente, el método de eliminación y la extensión del enlace C-C afectan la selectividad hacia una u otra ruta para favorecer la producción de alcanos de número de carbonos par (HDO) o impar (DCX/DCN) (S. Chen et al., 2019).

Para cada una de las rutas, ya sea de DCX, DCN o HDO se muestran las diferentes adsorciones a las que se ven sometidas las especies participantes, ya sea el carboxilato o acil (o acilo), para conducir a cada uno de los productos esperados en cada caso; son entonces la HDO, DCN o DCX de intermediarios adsorbidos en las diferentes superficies del cristal metálico, el paso importante para controlar la formación de hidrocarburos saturados, para lo cual tanto el tamaño de partícula metálica como su forma y dispersión son determinantes (S. Chen et al., 2019), (L. Chen et al., 2011).

Como se aprecia en la Figura A-12, tanto los ácidos grasos como los aldehídos presentan tres configuraciones distintas para ser adsorbidos sobre los metales: (a) Carboxilato, de

⁷⁷ Además de agua.

⁷⁸ El alcohol primario también podría esterificarse con el ácido.

forma puenteada bidentada, la quelación ocurre a través de los dos oxígenos, y se da principalmente sobre óxidos metálicos (Rahman et al., 2018). (b) $\eta^1(\text{C})$ -acil, generalmente se forma cuando el carbono se adsorbe sobre el metal⁷⁹, sobre el cual puede sufrir una DCN, DCX o HDO; durante la DCN la configuración se mantiene y en la DXC se convierte en carboxilato, mientras que en la HDO transiciona a $\eta^2(\text{C},\text{O})$ -acil (Žula et al., 2022). (c) $\eta^2(\text{C},\text{O})$ -aldehído, se da con promotores oxofílicos (como Mo, W, Zn, Fe) que debilitando la adsorción de carbono y aumenta la de oxígeno, hacen prevalecer la escisiones C-O sobre las C-C en el sitio metálico (Pan et al., 2018).

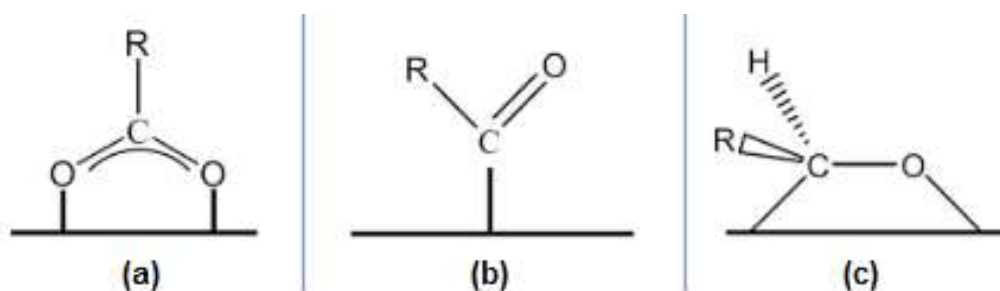


Figura A-12. Formas de adsorción de ácidos grasos sobre superficies metálicas de transición: (a) Carboxilato; (b) $\eta^1(\text{C})$ -acil; (c) $\eta^2(\text{C},\text{O})$ -aldehído. Adaptado de Zula, Pan y Mavrikakis (Žula et al., 2022), (Pan et al., 2018), (Mavrikakis & Barteau, 1998).

En la Figura A-13 se presenta el modelo para los mecanismos de reacción sobre la superficie del catalizador, a través de la hidrogenación del grupo C=O y la ruptura del enlace C-C durante la desoxigenación de ácidos carboxílicos empleando catalizadores monometálicos nobles, como por ejemplo Ru.

Hay que tener en cuenta que de acuerdo con el catalizador y las condiciones, es posible que el proceso continúe después de obtener los alcanos por alguna de las cuatro (4) rutas enunciadas, ya que las cadenas pueden sufrir rupturas para generar hidrocarburos más livianos, incluso olefinas; también se pueden isomerizar para generar alcanos ramificados con ciertas propiedades de flujo en frío necesarias para los combustibles tipo queroseno; además las cadenas lineales se pueden someter a deshidrogenación, oligomerización, ciclación, entre otras conversiones (Žula et al., 2022).

⁷⁹ Metales como el Pt y Ni presentan gran afinidad por esta configuración, por lo que favorece la ruta de la DCN/DCX.

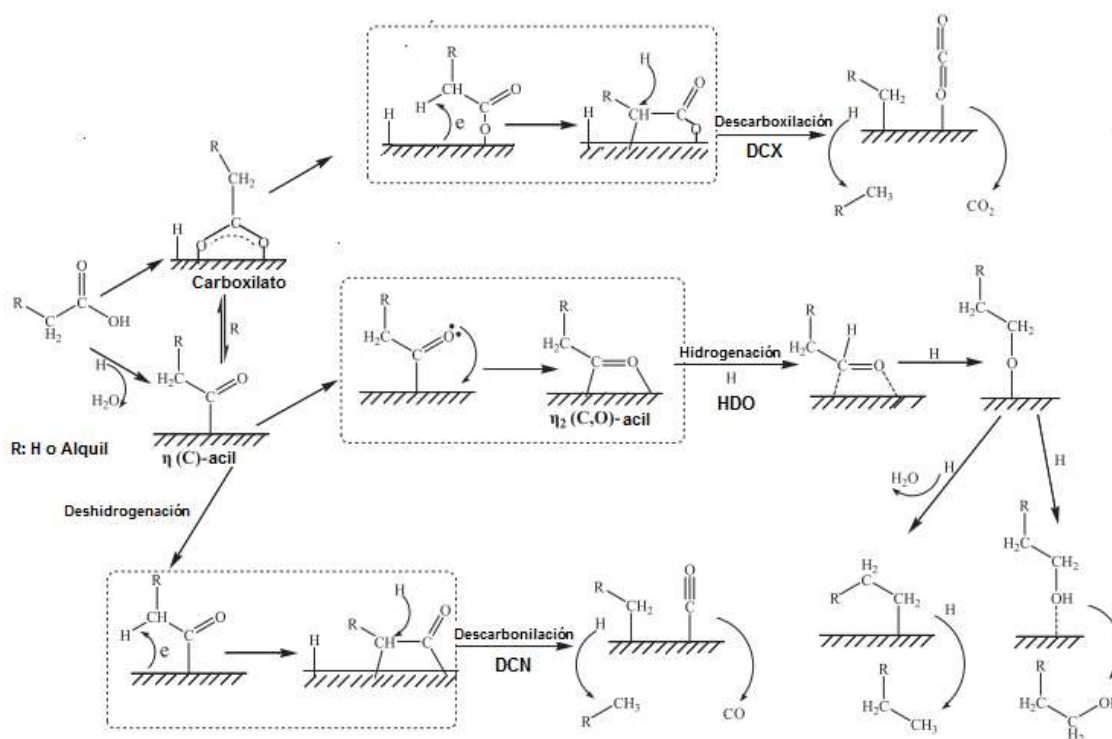


Figura A-13. Rutas de desoxigenación de ácidos grasos considerando la adsorción sobre la superficie de un metal noble. Adaptado de Chen (L. Chen et al., 2011).

A.3.1 Descarboxilación

La conversión catalítica de ácidos grasos se logra principalmente mediante la adsorción del extremo éster en la superficie del catalizador y la ruta de desoxigenación bajo una adecuada presión de hidrógeno. De acuerdo a la Figura A-13, la molécula de ácido graso al interactuar sobre la superficie del catalizador, sufre una disociación dándose la ruptura del enlace O-H, para que sobre a superficie quede adsorbido en forma disociativa el átomo de hidrógeno, para que se configure la especie adsorbida en forma de carboxilato. La DCX implica la escisión homolítica del grupo carboxilo o éster en $\text{RCOO}\cdot$ y $\text{H}\cdot$, la ruptura del enlace $\alpha\text{-C-C}$ con la liberación de CO_2 para proporcionar una cadena de carbono insaturada y una reacción adicional con $\text{H}\cdot$ para producir alcanos (Long et al., 2021).

Esta ruta es favorecida por las altas temperaturas y bajas presiones; además de que se produce en ausencia de hidrógeno, puede darse un consumo por las reacciones colaterales como la metanación y el desplazamiento de gas por agua o WGS reversa (Choudhary &

Phillips, 2011); también cuando se presentan ácidos grasos insaturados, la presencia de hidrógeno durante la DCX mejora la conversión, el rendimiento y la selectividad (En et al., 2022). Generalmente, la descarboxilación es un reacción endotérmica (Benson et al., 2013).

La DCX se ve desfavorecida al aumentar la presión de hidrógeno, ya que se presenta una quimisorción disociativa competitiva entre el ácido graso y el H_2 , la que es reversible; este proceso conduce a la formación de carboxilatos sobre las superficies de metales nobles, las cuales presentan una múltiple conversión de forma paralela: hidrogenación y descarboxilación. La adsorción de hidrógeno promueve la hidrogenación, eliminando así los carboxilatos de la superficie antes de que sean sometidos a DCX. (Immer et al., 2010).

Considerando la presencia de una fase acuosa en el proceso, en la Figura A-14 se muestra un mecanismo de reacción propuesto para la descarboxilación hidrotérmica del ácido oleico en agua subcrítica, el cual se deriva del resultado de que al emplear carbón activado se incrementó la DCX del ácido graso, además del hallazgo de detectar una mayor cantidad de estructuras de C-O/C=O en la superficie del catalizador fresco.

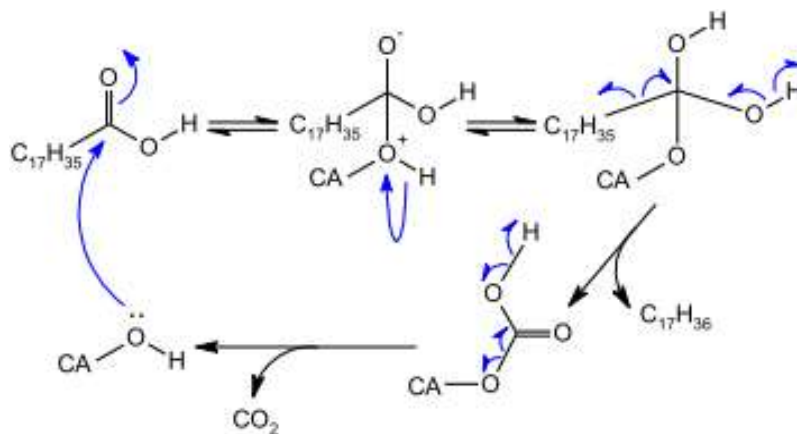


Figura A-14. Mecanismo de DCX hidrotérmica del ácido oleico sobre CA (Carbono Activado). Adaptado de Hossain (Z. Hossain et al., 2017).

Una vez el ácido oleico se satura por hidrogenación para conducir a la formación de ácido esteárico, éste se descarboxiló finalmente sobre el carbón activado para formar heptadecano; el ácido carboxílico dona protones por la ruptura heterolítica del enlace OH, generando un carboxilato e iones de hidrógeno; así, la descarboxilación se dió debido a que el carbono del grupo carboxilo del ácido esteárico, al tener un carácter electrofílico, es

atacado por un nucleófilo como el ión óxido, dispuesto en la superficie del catalizador, generando un intermedio tetraédrico. La posterior migración de protones del O^+ al O^- con la liberación del heptadecano, conlleva a la formación de bicarbonato adsorbido sobre el carbón activado, que al eliminar CO_2 , se descompone en carbón activado, para completar así el ciclo catalítico (Z. Hossain et al., 2017).

Adicionalmente, en este proceso de DCX hidrotérmica, se genera hidrógeno in situ debido a la escisión heterolítica del enlace OH en el grupo carboxilo del ácido oleico; este H_2 sirve a la vez para saturar tanto el ácido oleico como n-heptadeceno para obtener ácido esteárico y heptadecano, respectivamente. Posteriormente, el ácido esteárico producido también se somete a DCX para producir más heptadecano, contemplando que además el H_2 también se puede producir a partir de la reacción de WGS (Al Alwan et al., 2015).

A.3.2 Descarbonilación

En términos generales, en la desoxigenación del ácido graso a través de la ruta de la DCN, el grupo hidroxilo del ácido graso reacciona con H_2 para generar H_2O y un aldehído graso, del cual luego el otro átomo de oxígeno se elimina en forma de CO produciendo un alcano (Long et al., 2021). De acuerdo a la Figura A-13, el ácido graso al hidrogenarse se disocia para formar directamente las especies de acilo sobre la superficie o mediante un intermedio de carboxilato sobre el metal; de hecho es la configuración $\eta^1(C)$ -acil, la especie intermedia clave entre la reducción por hidrogenación del enlace $C=O$ y la escisión del enlace $C-C$ dentro del grupo carboxilo del ácido graso, ya que partiendo de la adsorción inicial a través del carbono α , una deshidrogenación interna dispone a la molécula sobre la superficie metálica que permite también la posterior adsorción ahora a través del carbono β , como condición previa para la ruptura indicada (S. Chen et al., 2019).

Así, el camino de la DCN, es que luego de la activación del enlace β -C-H del acilo, este intermedio sea catalizado por el metal noble para producir CO adsorbido más hidrocarburo con un carbono menos, que luego de la hidrogenación serán desorbidos junto con el agua generada mediante la anterior deshidratación. Es la ruptura del enlace β C-H el paso controlante en la DCN del $\eta^1(C)$ -acil, así como de la DCX del carboxilato (Pan et al., 2018).

El otro camino es que la configuración adsorbida de acilo, se hidrogene para reducirse a un alcohol graso a partir de un aldehído graso intermedio que es la plataforma para desarrollar la desoxigenación por HDO.

Entonces para orientar por la ruta de la DCN, se requiere la eliminación directa del $-OH$ del grupo carboxílico, seguido de la escisión del enlace $C-C$, y finalmente la hidrogenación para la obtención de parafinas. De los anteriores pasos, la etapa controlante es la eliminación del grupo ácido $-OH$ con la disposición de un número suficiente de sitios libres ya que la superficie tiende a saturarse de las diferentes especies intermedias que se encuentran adsorbidas. Además, puede existir una reacción de equilibrio rápido entre las especies de acilo y las especies de alcohol/aldehído adsorbidas. Esta reacción reversible conducirá a la escisión del enlace $C-C$ del alcohol/aldehído, clave para la formación de CO (L. Chen et al., 2011).

También para favorecer la DCN, el comportamiento del catalizador debe ser mejorado, para lo cual es necesario aumentar la cobertura de sitios libres, por ejemplo, agregando un promotor de catalizador que disminuya la fuerza de adsorción de hidrógeno y CO sin afectar significativamente la velocidad de escisión del enlace $C-OH$, o elevando la temperatura de reacción y operando a presiones parciales de CO y H_2 relativamente bajas (Lu et al., 2015). Además considerando estudios acerca de la distribución de sitios activos y su respectiva validación, se encontró que otra forma de promover la DCN es que las partículas metálicas tengan tamaños menores a 1,4 nm (L. Chen et al., 2011)

Varios autores han planteado que a diferencia de la DCX que libera CO_2 , durante la DCN los ácidos grasos generan como intermedio ácido fórmico, que inmediatamente al deshidratarse se descompone en monóxido de carbono y agua (Khan et al., 2019). Catalizadores como Pt/C y Pd/C prefieren la DCX o DCN sobre la HDO pero para el caso del Pd/C , favorece la DCN sobre la DCX, lo cual se puede explicar por la disposición que hace un ácido graso sobre los átomos metálicos de Pd como se observa en la Figura A-15 (A. M. Robinson et al., 2016), (Lu et al., 2013).

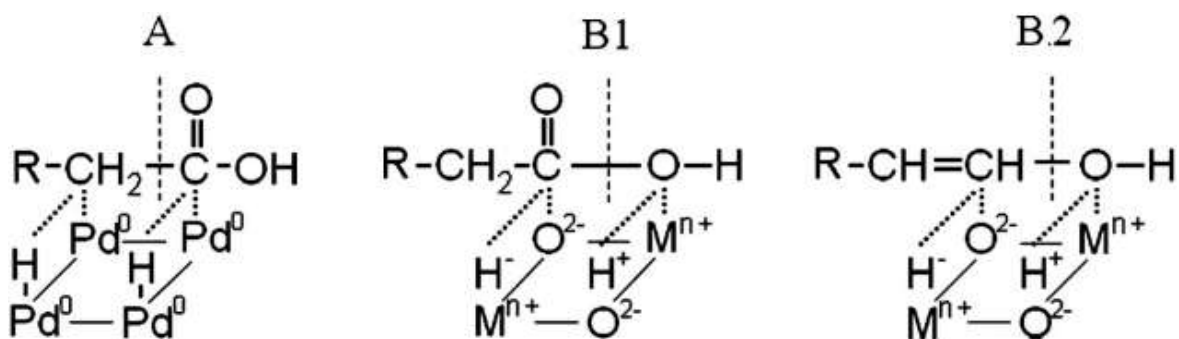


Figura A-15. Disposición de un ácido graso sobre la superficie del catalizador. Adaptado de Boda (Boda et al., 2010).

En la anterior Figura, se puede ver a través de la línea de división punteada A, cómo el ácido se coordina con la superficie metálica no polar activa con su cadena de alquilo donde el enlace C-C es atacado por los átomos de hidrógeno activos generados de la disociación debida a la ruptura homolítica, para generar un alcano y el ácido fórmico, como se mencionaba anteriormente (Boda et al., 2010).

Mientras que en caso de las líneas divisorias B1 y B2, se tiene estados de transición de ácido carboxílico y enol respectivamente, los que se relajan formando enlaces con los iones hidruro e hidronio provenientes de una ruptura heterolítica, en una disposición con los cationes metálicos y óxidos, ubicados en centros activos de un catalizador comprendido por un óxido metálico; esta última situación favorece la HDO, como se explicará más adelante, donde B1 promueve la reducción del ácido graso a aldehído graso, mientras que la B2 favorece la posterior reducción del enol hacia el alcohol graso (Boda et al., 2010).

Otra diferencia respecto a la DCX, es que la DCN se favorece a menor presión parcial de H_2 , debido a que durante la formación de la especie acilo, el ácido graso elimina hidroxilo, y luego el acilo formado libera CO para la generación de alcanos; cuando las moléculas de tamaño relativamente pequeño, como el H_2 y CO, son adsorbidas en la superficie metálica, se reduce la eliminación de los hidroxilos de parte de los ácidos grasos, lo que se puede solventar disminuyendo la presión de H_2 (S. Chen et al., 2019) (Lu et al., 2015).

A.3.3 Hidrodesoxigenación

Durante la desoxigenación por hidropcesamiento, el máximo rendimiento a hidrocarburos se da en la HDO respecto a la DCX/DCN ya que no hay pérdida de un carbono de la cadena como óxido de carbono (Satyarthi et al., 2013), esto se debe a que la presencia de gas hidrógeno a altas presiones y determinadas temperaturas, además de ciertos catalizadores⁸⁰, favorecen la escisión del enlace C-O sobre el C-C del grupo carbonilo (Khan et al., 2019).

Tomando de nuevo como referencia la Figura A-13, luego de la adsorción del ácido graso a través de su primera hidrogenación/deshidratación para la formación del aldehído graso tal como sucedió en la DCN, una vez el carbono α ha sido adsorbido, el acilo debe transitar de la configuración $\eta^1(\text{C})$ -acil hacia la configuración $\eta^2(\text{C},\text{O})$ -acil para que la segunda hidrogenación permita la reducción del grupo C=O, el cual lleva a una adsorción de la especie intermedia a partir del oxígeno, que al continuar la hidrogenación conduce a la formación de alcohol graso, que al deshidratarse de nuevo genera el alqueno que con la última hidrogenación produce el alcano deseado sin pérdida de carbono, especie final que se desorbe a partir del carbono α (S. Chen et al., 2019).

En la HDO, durante la reducción de los ácidos grasos hacia los hidrocarburos, la conversión de los intermedios: aldehído graso a alcohol graso⁸¹, se da de forma reversible mediante una reacción de hidrogenación, en la que algunos autores han planteado que el aldehído graso para pasar a alcohol graso se somete previamente a una enolización⁸² (también en equilibrio), lo cual también ocurre entre una cetona grasa y un alcohol graso (F. Wang et al., 2022), (Simakova & Murzin, 2016).

Se ha demostrado que no es el aldehído graso, sino el enol graso (o forma enólica del aldehído) quien participa en la conversión hidrogenación/deshidratación para alcanzar la

⁸⁰ Como por ejemplo el bimetálico NiMo (X. Cao et al., 2020).

⁸¹ En caso de presentarse una DCX/DCN, éste sería meramente un espectador (Gosselink et al., 2013).

⁸² El alcohol olefinico, hidroxiolefina u alcohol es el tautomero del aldehído alifático o graso (F. Wang et al., 2022).

reducción completa del ácido graso; si antes de la deshidratación, ya sea el grupo carbonilo del aldehído graso o la insaturación del enol se someten a hidrogenación, se obtiene el alcohol graso, el cual servirá para producir olefina por deshidratación y/o parafinas por posterior hidrogenación (Boda et al., 2010).

Es decir que el alcohol graso sufre una deshidratación para transformarse en una olefina, como especie intermedia, que al hidrogenarse pasa finalmente a alcano. Se ha encontrado para la reducción del aldehído graso hacia alcohol graso, la energía de activación es mayor a la de la descarbonilación hacia hidrocarburo, donde esta última tiene un orden similar tanto a la de la reducción del ácido graso a alcohol graso como a la deshidratación misma del alcohol graso (Yenumala et al., 2017).

Respecto a sistema catalítico, tanto el soporte como su interacción con la fase activa, pueden orientar el proceso hacia la HDO en lugar de la DCX/DCN. Se ha encontrado que los sitios ácidos Brønsted promueven la deshidratación de alcoholes grasos favoreciendo la HDO, mientras que el uso de óxidos no reducibles con sitios ácidos de Lewis fuertes favorecen la ruta de la DCX/DCN de los ácidos grasos, es decir que la acidez del soporte llega a jugar un papel crucial en la selectividad de la desoxigenación (X. Cao et al., 2020).

Como se aprecia en la Figura A-16 que muestra el caso del ciclo catalítico del NiMo, gracias tanto a las vacancias como retículos de oxígeno, la ruta de HDO del ácido esteárico se da a través de los siguientes pasos: (1) Adsorción del ácido sobre las especies MoO_x y activación del grupo carboxílico. (2) Generación de los iones hidruro y protón por disociación heterolítica. (3) Ataque del hidruro al carboxilato para formar el aldehído graso. (4) Interacción entre el aldehído graso y el hidruro que conduce al alcohol graso. (5) Deshidratación del alcohol graso por los sitios ácidos Brønsted del MoO_x reducido y posterior hidrogenación sobre los sitios metálicos de Ni; este último paso es la etapa controlante. Además se puede dar la ruta de DCN por la escisión del enlace C-C del carbonilo sobre los sitios metálicos libres, cuando no se presente suficiente hidrógeno disociado (X. Cao et al., 2020), (Boda et al., 2010).

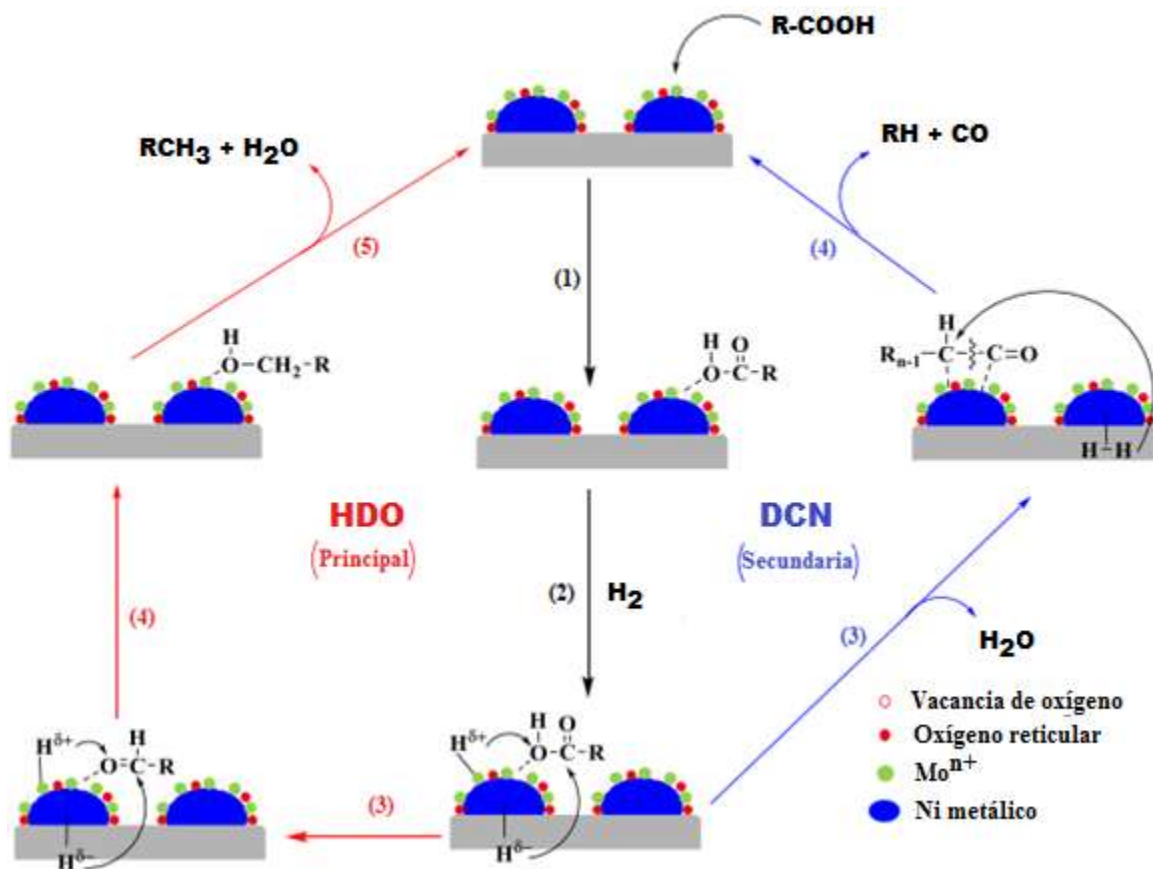


Figura A-16. Mecanismo de HDO Vs. DCN de un ácido graso sobre el ciclo catalítico del NiMo. Adaptado de Cao (X. Cao et al., 2020).

Para favorecer la ruta de la HDO y que se refleje en la selectividad hacia parafinas con número par de carbonos con alta formación de H_2O y baja producción de CO y CO_2 , el tamaño y la forma del metal son determinantes, ya que es en los sitios metálicos donde ocurre la hidrogenación, mientras que la deshidratación en los sitios ácidos del soporte. En la desoxigenación por HDO, el enlace "C-O" se deshidrogenó primero para formar especies adsorbidas en la superficie, las cuales se eliminan directamente a través del sitio metálico, y luego su deshidratación se cataliza por el sitio ácido en el soporte (L. Chen et al., 2011).

Mientras que, en la DCN, el paso del aldehído graso a hidrocarburo con un carbono menos se da típicamente sobre los sitios metálicos activos. A diferencia de la HDO, la cual ocurre sobre sitios ácidos para convertir el alcohol graso en alqueno a través de la deshidratación y sitios metálicos para la reducción por hidrogenación. La HDO requiere entonces el diseño de un catalizador bifuncional, ya que para la conversión aldehído graso a hidrocarburo, la

DCN tiende a ser la ruta dominante, en comparación con la la HDO que requiere más etapas (reducción-deshidratación-hidrogenación) (Khan et al., 2019).

Cuando el proceso se realiza con metales nobles soportados como catalizadores, el hidrógeno, se adsorbe y activa sobre los sitios metálicos, así como las especies oxigenadas grasas (ácidos, aldehidos, enoles y alcoholes) que actúan como partida o intermediarias, pero estas últimas también lo pueden hacer en la interfase metal-soporte debido a las vacancias de oxígeno y cationes expuestos, lo cual depende de las propiedades y naturaleza del soporte, como la acidez; incluso, los átomos de hidrógeno adsorbidos en los metales nobles pueden verse avocados al fenómeno de *spillover* (derramamiento) buscando reaccionar con las especies oxigenadas intermedias para remover la escisión del enlace C-O, condición clave durante la remoción de oxígeno, eliminándolo como agua (Z. He & Wang, 2012).

Con base en lo anterior, en la Figura A-17 se presenta la etapa de la desoxigenación, en la que un ácido graso experimenta su conversión a aldehído graso empleando sistemas catalíticos compuestos por un metal noble como fase activa, y óxidos metálicos (MoO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 o SnO_2) partiendo del modelo de Mars y Van Krevelen, el cual se fundamenta en un mecanismo redox para los centros activos. Como se observa en la parte (a) el oxígeno reticular reacciona con el H_2 adsorbido sobre el sitio metálico, lo que crea vacancias de oxígeno que van a ser suplidas con los óxigenos de las especies adsorbidas en la interfase, ya sea el ácido, el aldehído, el enol o el alcohol graso; luego como se aprecia en la parte (b), la especie intermedia, sufre una escisión C-O para llevar a la formación del producto (Z. He & Wang, 2012).

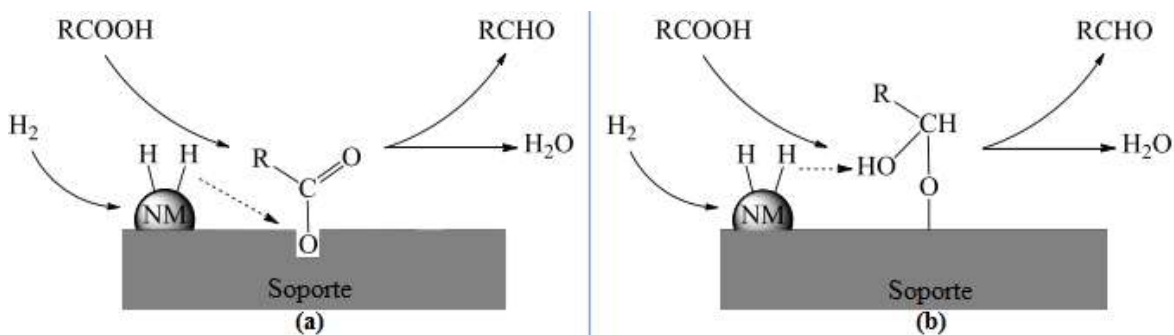


Figura A-17. Mecanismo de la HDO de ácidos grasos sobre catalizadores soportados de Metales Nobles (NM). Adaptado de He (Z. He & Wang, 2012).

Ya que para orientar la desoxigenación a través de la ruta de la HDO el soporte juega un papel determinante, es importante seleccionar el óxido metálico adecuado. En esa medida, de acuerdo a la Regla de Sabatier, la fuerza del enlace metal-oxígeno de las especies adsorbidas debe ser intermedia⁸³, es decir ni demasiado fuerte que dificulte la creación de vacancias superficiales de oxígeno para adsorber el O de las especies, ni demasiado débil que impida la extracción de O de las especies por parte del catalizador (Z. He & Wang, 2012), (Pestman et al., 1997).

A.3.4 Cetonización

Esta ruta, que disminuye la selectividad a alcanos, implica la participación de dos moléculas de ácido que lleva tanto la adsorción del ión carboxilato en sitios catiónicos metálicos como su posterior estabilización para la liberación de protones debida a la adsorción puenteada bidentada del formiato, e hidrógeno α . La interacción de los iones carboxilato a través de la extracción de protones, deriva en la formación de un β -cetoácido, intermedio que se descarboxila hacia una cetona, como se muestra en la Figura A-18 (A. M. Robinson et al., 2016).

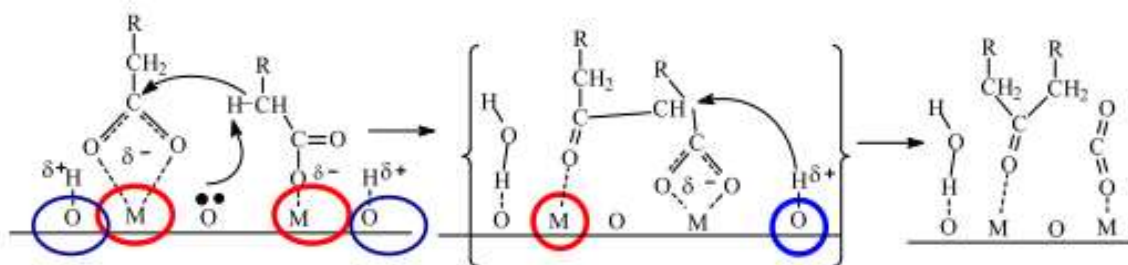


Figura A-18. Mecanismo de cetonización de ácidos grasos. Adaptado de Simakova (Simakova & Murzin, 2016).

Posteriormente, la cetona se puede desoxigenar en alcano o alqueno a través de la hidrogenación del carbonilo con una deshidratación posterior (Kay Lup et al., 2017), (Simakova & Murzin, 2016). Este mecanismo implica que el catalizador contenga en la superficie especies nucleofílicas, como el oxígeno, además de metales, tal como se

⁸³ La fuerza del enlace metal-oxígeno en orden ascendente: Pb, Cu, Bi, Ni, Mn, Ge, Fe, Sn, V, Zn, Cr, W, Ti, Zr, Al y Mg (Pestman et al., 1997).

aprecia en la Figura 1-29, a través de los grupos hidroxilos (X. Cao et al., 2020). Algunos autores denominan este mecanismo como una DCX cetónica, ya que comparando la DCX mostrada en la Figura 1-24 con la Figura 1-29, se visualiza en ambas el desprendimiento por desorción sobre la superficie del catalizador la molécula de CO₂ (Benson et al., 2013). El metil hexadecanoato se ha usado como un compuesto patrón para la HDO de aceites vegetales con 7% de Ni soportado en una zeolita ácida para obtener hidrocarburos líquidos C5-C16 con una conversión mayor al 90% y 83% de selectividad (Shi et al., 2012). También, usando como catalizadores metálicos soportados (Hermida et al., 2015), realizaron una recopilación de condiciones de proceso para diferentes tipos de materias primas, ácidos grasos (esteárico, behénico, nonanoico, oleico, láurico, linoleico, talloil, dodecanoico), ésteres (estearato de etilo, oleato de metilo) y mezclas de ácidos (palmítico y esteárico). Usando solventes como n-dodecano y mesitileno se efectuó un estudio comparativo de la desoxigenación catalítica de ácidos grasos como el nonanoico, esteárico, behénico y oleico, así como el estearato de etilo hacia la producción de n-heptadecano (Mäki-Arvela et al., 2007).

Con respecto a los aceites y su potencial para la producción de biocombustibles se ha realizado un análisis comparativo entre las oleaginosas como el girasol, colza, palma, soya, camelina, jatropha y palma (Mohammad et al., 2013). En dicha revisión se tiene información sobre tipo de reactor, temperatura, presión de hidrógeno, catalizador y cantidad de aceite para el hidrotratamiento. En cuanto a la catálisis, se tiene una revisión del proceso de desoxigenación de dos fuentes renovables con alto potencial de investigación: aceites con alto contenido de triglicéridos y aceites derivados de procesos termoquímicos de la biomasa (Choudhary & Phillips, 2011). También, el estudio de los efectos térmicos durante el hidrotratamiento debido a la diferente composición de ácidos grasos poliinsaturados en los triglicéridos (Jęczmionek & Porzycka-Semczuk, 2014). Además, se han probado catalizadores soportados de níquel-fosforo para hidrotratamiento de aceite de soya (Zarchin et al., 2015).

Se ha determinado que tanto las micro como las macro algas contienen grandes cantidades de triglicéridos y ácidos grasos libres, pero que su alto contenido de nitrógeno y azufre puede influir negativamente sobre la calidad del producto y la eficiencia del

proceso. La literatura sobre la conversión catalítica de triglicéridos derivados de las microalgas en biocombustibles de tercera generación a través de hidrotreatmento es escasa (da Silva & Sousa, 2013). Se tiene un trabajo de aceite crudo de alga extraído por licuefacción hidrotérmica de las microalgas y luego desoxigenado en condiciones acuosas supercríticas con generación in situ de hidrógeno a partir de ácido fórmico (P. Duan, Bai, et al., 2013). También se ha transesterificado aceite de alga para obtener diésel FAME, el cual luego es desoxigenado por HDO con catalizadores metálicos soportados en zeolitas, encontrando que se logra un rendimiento 95% superior usando Ni en lugar de Co. El sistema opera a 300 °C, 30 bar de hidrógeno, usando dodecano como solvente (Viêgas et al., 2015). Se requieren esfuerzos para desarrollar catalizadores eficientes y altamente resistentes a la desactivación por la presencia del nitrógeno de las proteínas de las algas, los que tienen a envenenar el sistema catalítico; resolver favorablemente este desafío puede traer notorias consecuencias para que el escalamiento comercial del proceso de biocombustibles a partir de algas deje de ser una ilusión (Oh et al., 2018).

Para el hidroprocesamiento de bioaceites generados por la pirolisis de biomasa lignocelulósica residual se tiene un complejo estudio, relacionado con el tipo de reactor, catalizador, temperatura y presión, velocidad espacial, selectividad y rendimiento, para diferentes tipos de sustratos como maderas, cascarilla de arroz y aserrines (Patel & Kumar, 2016). Un proceso interesante donde se toma como molécula modelo vainillina (proveniente de la lignina) sobre un catalizador compuesto de nanopartículas de Pd soportadas en TiO₂ y nitrógeno en carbón poroso (Pd/TiO₂@N-C), usa ácido fórmico como fuente de hidrógeno para realizar la desoxigenación (L. Wang et al., 2014). También se reportó la desoxigenación hidrotermal de la fracción lipídica de lodos activos (mezcla de ácidos grasos), proveniente del tratamiento de aguas residuales empleando 5% Pt/C y 5% Pd/C como catalizadores, reportando rendimientos aceptables de alcanos impares debidos a la DCX (Edeh et al., 2021b).

Anexo B

Estudios en las Tendencias de Investigación

B.1 Materias Primas

El metil hexadecanoato se ha usado como un compuesto patrón para la HDO de aceites vegetales con 7% de Ni soportado en una zeolita ácida para obtener hidrocarburos líquidos C5-C16 con una conversión mayor al 90% y 83% de selectividad (Shi et al., 2012). También, usando como catalizadores metálicos soportados (Hermida et al., 2015), realizaron una recopilación de condiciones de proceso para diferentes tipos de materias primas, ácidos grasos (esteárico, behénico, nonanoico, oleico, láurico, linoleico, talloil, dodecanoico), ésteres (estearato de etilo, oleato de metilo) y mezclas de ácidos (palmítico y esteárico). Usando solventes como n-dodecano y mesitileno se efectuó un estudio comparativo de la desoxigenación catalítica de ácidos grasos como el nonanoico, esteárico, behénico y oleico, así como el estearato de etilo hacia la producción de n-heptadecano (Mäki-Arvela et al., 2007).

Con respecto a los aceites y su potencial para la producción de biocombustibles se ha realizado un análisis comparativo entre las oleaginosas como el girasol, colza, palma, soya, camelina, jatropha y palma (Mohammad et al., 2013). En dicha revisión se tiene información sobre tipo de reactor, temperatura, presión de hidrógeno, catalizador y cantidad de aceite para el hidrotratamiento. En cuanto a la catálisis, se tiene una revisión del proceso de desoxigenación de dos fuentes renovables con alto potencial de investigación: aceites con alto contenido de triglicéridos y aceites derivados de procesos termoquímicos de la biomasa (Choudhary & Phillips, 2011). También, el estudio de los efectos térmicos durante el hidrotratamiento debido a la diferente composición de ácidos grasos poliinsaturados en los triglicéridos (Jęczmionek & Porzycka-Semczuk, 2014). Además, se han probado catalizadores soportados de níquel-fosfuro para hidrotratamiento de aceite de soya (Zarchin et al., 2015).

Se ha determinado que tanto las micro como las macro algas contienen grandes cantidades de triglicéridos y ácidos grasos libres, pero que su alto contenido de nitrógeno

y azufre puede influir negativamente sobre la calidad del producto y la eficiencia del proceso. La literatura sobre la conversión catalítica de triglicéridos derivados de las microalgas en biocombustibles de tercera generación a través de hidrotratamiento es escasa (da Silva & Sousa, 2013). Se tiene un trabajo de aceite crudo de alga extraído por licuefacción hidrotérmica de las microalgas y luego desoxigenado en condiciones acuosas supercríticas con generación in situ de hidrógeno a partir de ácido fórmico (P. Duan, Bai, et al., 2013). También se ha transesterificado aceite de alga para obtener diésel FAME, el cual luego es desoxigenado por HDO con catalizadores metálicos soportados en zeolitas, encontrando que se logra un rendimiento 95% superior usando Ni en lugar de Co. El sistema opera a 300 °C, 30 bar de hidrógeno, usando dodecano como solvente (Viêgas et al., 2015). Se requieren esfuerzos para desarrollar catalizadores eficientes y altamente resistentes a la desactivación por la presencia del nitrógeno de las proteínas de las algas, los que tienen a envenenar el sistema catalítico; resolver favorablemente este desafío puede traer notorias consecuencias para que el escalamiento comercial del proceso de biocombustibles a partir de algas deje de ser una ilusión (Oh et al., 2018).

Para el hidroprocesamiento de bioaceites generados por la pirolisis de biomasa lignocelulósica residual se tiene un complejo estudio, relacionado con el tipo de reactor, catalizador, temperatura y presión, velocidad espacial, selectividad y rendimiento, para diferentes tipos de sustratos como maderas, cascarilla de arroz y aserrines (Patel & Kumar, 2016). Un proceso interesante donde se toma como molécula modelo vainillina (proveniente de la lignina) sobre un catalizador compuesto de nanopartículas de Pd soportadas en TiO₂ y nitrógeno en carbón poroso (Pd/TiO₂@N-C), usa ácido fórmico como fuente de hidrógeno para realizar la desoxigenación (L. Wang et al., 2014). También se reportó la desoxigenación hidrotermal de la fracción lipídica de lodos activos (mezcla de ácidos grasos), proveniente del tratamiento de aguas residuales empleando 5% Pt/C y 5% Pd/C como catalizadores, reportando rendimientos aceptables de alcanos impares debidos a la DCX (Edeh et al., 2021b).

B.2 Procesos y Rutas

Para el análisis de especies intermedias presentes durante las rutas sintéticas para la producción de *Green Diesel*, Ki et al., (2014), estudiaron el proceso bajo diferentes

condiciones de reacción, utilizando análisis CGC-TOFMS para identificar la variedad de productos intermedios como alcoholes, ácidos, ésteres, aldehídos y cetonas a parte de los hidrocarburos de interés, utilizando catalizadores de Pd, Ni, CoMoS_x y Ni/MoS_x, y triglicéridos naturales como materia prima. Mientras que la DCX y DCN de los triglicéridos hacia hidrocarburos tienden a ser favorecidos por los catalizadores de Pd y Pt, la HDO es promovida cuando se usan catalizadores bimetálicos sulfurados Co-Mo y Ni-Mo; además, la saturación de enlaces dobles es facilitada por Pd y Pt.

Hengst, Arend, Pfützenreuter, & Hoelderich (2015), proponen la desoxigenación del ácido oleico en fase gaseosa en un reactor por semilotes, usando como catalizador paladio metálico soportado en zeolitas y alúmina a temperaturas entre 500 y 1110 °C. Se promueve la reacción de DCN buscando la mayor conversión y rendimiento hacia n-heptadecano. Sari, Kim, Salley, & Ng, (2013), reportan que la DCX sucede antes que la hidrogenación de las insaturaciones del ácido oleico. También se ha encontrado que la presencia de óxidos alcalinos y alcalinotérreos durante el hidrotratamiento de mezclas de aceites vegetales promueve la DCX inhibiendo las reacciones de oligomerización (Aslam et al., 2015).

Madsen, Ahmed, Christensen, Fehrmann, & Riisager (2011), reportan para el hidrotratamiento de una mezcla entre ácido oleico y tripalmitina que la DCX/DCN prima sobre la hidrogenación usando Pd/ γ -Al₂O₃, mientras que si se emplea Ni/ γ -Al₂O₃ ocurre lo contrario; si se utiliza Pt/ γ -Al₂O₃ se tiene un comportamiento intermedio. Por otra parte, Yongxing Yang et al. (2015), para la desoxigenación de metil oleato, con catalizador de composición variable de fosforo de níquel sobre zeolita (Ni_xP_y/SBA-15) a 30 bar, 250-340 °C, concluyen que tanto la HDO como la DCX/DCN ocurren simultáneamente sobre el catalizador, mientras que la HDO prevalece si se usa Ni/SBA-15.

Al emplear el catalizador Mo₂N/ γ -Al₂O₃ para el hidrotratamiento de aceite de canola y ácido oleico a 380-410 °C y 7,15 MPa de H₂, la remoción de oxígeno se dio en un 75% por HDO y un 25% restante por DCX/DCN, mientras que si se usa VN/ γ -Al₂O₃ la desoxigenación se da principalmente por DCX/DCN (Monnier et al., 2010). El aceite de colza fue sometido a hidrotratamiento a 3,5 MPa y 260-300 °C con Ni/Mo como catalizador empleando 3

soportes diferentes: Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 . Al emplear sílice como soporte se favoreció la DCX sobre la HDO, mientras que al emplear óxido de titanio ocurrió lo contrario (Kubicka et al., 2014).

En el hidrotratamiento de aceite de soya empleando como catalizadores Ni y CoMoS_x tanto en reactor por lotes como en continuo a 300-440 °C y 2,5-15 MPa, se reveló que las reacciones de DCX, DCN y HDO ocurren competitivamente, cada ruta tiene diferentes condiciones óptimas (Ki et al., 2013). Un estudio análogo también para el aceite de soya, mostró que la DCX fue dominante cuando se usó Pd mientras que la HDO se favorece con los catalizadores bimetálicos tradicionales Ni/Mo o Co/Mo (Veriansyah et al., 2012). En otro estudio se reveló que cuando se emplea como agente activo carburo de Ni/Mo sobre soportes mesoporosos para el hidrotratamiento de aceite de soya produciendo hidrocarburos en el rango del diésel, si el soporte es $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la conversión se da principalmente por la ruta DCX/DCN, mientras que si el soporte es Al-SBA-15 es por la ruta HDO (H. Wang, Yan, et al., 2013).

Se ha integrado la desoxigenación e isomerización en un solo paso para producir un biodiésel no éster a partir de aceite de soya, denominado isodiésel, que no sólo contiene alcanos ramificados, sino también naftenos (cicloalcanos) y monoaromáticos, estos últimos inciden sobre la densidad y el punto de nube. Usando el catalizador Pt/SAPO-11- Al_2O_3 en presencia de hidrógeno (zeolita de fosfoaluminosilicato), se observó en el mecanismo de reacción de un solo paso, que la DCX/DCN prima sobre la HDO (Herskowitz et al., 2013).

El papel del soporte en el hidrotratamiento de aceite de jatropha sobre catalizadores sulfurados de Ni/Mo fue también investigado utilizando $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y ZSM-5- Al_2O_3 . Se concluye que al aumentar la relación Si/(Si+Al) en la composición del soporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, la DCX/DCN se impone sobre la HDO, mientras que para el soporte ZSM-5- Al_2O_3 al aumentar la cantidad de ZSM-5, no hay cambio en las velocidades de DCX/DCN respecto a la HDO. Esto se atribuye a que el total de sitios ácidos del catalizador tienen un efecto positivo sobre la DCX/DCN. El alúminosilicato muestra una mayor isomerización que ruptura si se compara con la alúmino-zeolita, lo que demuestra que las reacciones de isomerización son más favorables para sitios ácidos débiles o medianos, mientras que las de ruptura por sitios ácidos fuertes (S. Gong et al., 2012).

El pretratamiento de un catalizador puede incidir tanto en la ruta del hidrotratamiento como en la reducción del mismo. Se encontró que la temperatura de reducción tiene una influencia significativa sobre la actividad catalítica del Ni/MoO_{3-x}/SAPO-11 para la HDO del metil laurato, a una temperatura de reducción a 400 °C la actividad del catalizador hacia la desoxigenación disminuye, al igual que la selectividad hacia la HDO, pero al pretratarlo a una temperatura de 450 °C (o mayores) la actividad aumentó hacia la desoxigenación favoreciendo la HDO, mientras que la selectividad hacia la DCN disminuyó. Esto se debe a que a mayores temperaturas aparece un efecto sinérgico entre el metal Ni y la especie Mo⁺⁴, lo que mejora la selectividad hacia la HDO (N. Chen et al., 2015). El mismo fenómeno fue observado con la HDO de aceite de microalgas a *green diesel* usando nanopartículas de hierro soportadas en nanopartículas de sílice mesoporosa (Fe-MSN) (Kandel et al., 2014).

También se observó que hay un efecto de la temperatura de calcinación durante la preparación por impregnación del catalizador bifuncional 1% Pt/SAPO-31, empleado en la transformación en un solo paso de aceite de girasol a *green diésel*. Un rendimiento alto de isoalcanos fue obtenido a temperaturas entre 450-550 °C, temperaturas por fuera de este rango llevan un bajo contenido de éstos en el producto final; por otro lado, la disminución de la temperatura de calcinación lleva a la formación predominante de n-alcanos (Smirnova et al., 2015).

En la desoxigenación de los residuos de grasa del pollo usando Ni/ γ -Al₂O₃ a 330 °C, la presencia tanto de agua como de ácidos grasos libres favorecen la DCX/DCN sobre la HDO (Kaewmeesri et al., 2015). Un estudio sobre la HDO de aceites usados con catalizadores sulfurados bimetálicos encontró que los catalizadores basados en tungsteno (Ni/W) aceleran la desoxigenación por la ruta de DCX/DCN (Toba et al., 2011). Cuando se emplean nanopartículas de CoMoS₂ dispersas sin soporte se observa que la DCX/DCN es tres veces mayor que la HDO (H. Zhang et al., 2014).

Aunque se han reportado muchas investigaciones a nivel de laboratorio acerca del desarrollo de catalizadores activos para la DCX, estos desarrollos aún no han sido escalados ni a nivel banco, ni piloto por la alta formación de depósitos de coque en las

superficies de estos catalizadores. Al emplear materiales carbonosos como soportes en estos catalizadores, se dificulta la eliminación del coque depositado en los poros ya sea mediante lavado con solvente y/o por combustión con aire (Oh et al., 2018).

Deben considerarse otras rutas alternativas para evitar la alimentación de hidrógeno gaseoso a través de una fuente externa, por lo que el mecanismo de hidroprocesamiento puede verse acompañado del empleo de un donante que puede generar in situ el hidrógeno requerido a través de la ruta de CTH y/o APR; incluso el agua como solvente a condiciones cercanas al punto crítico como base de los procesos hidrotermales favorece el aprovechamiento de biomasa no necesariamente lipídica, como la lignocelulósica, en donde se genera in situ tanto el biocrudo como el mismo hidrógeno que pueden ser la base del hidrotratamiento. En esa medida la licuefacción hidrotérmica de algas puede ser un proceso promisorio que sirva como ruta base para la obtención de hidrocarburos (S. He et al., 2023).

Como es de esperarse, el hidroprocesamiento de material lipídico es una conversión bastante compleja, caracterizada por la participación de muchísimas especies en múltiples reacciones paralelas y en serie, por lo que establecer un mecanismo que describa la cinética a nivel molecular no es sencillo. Por otro lado, para poder realizar el modelado y escalado de reactores industriales se requieren modelos cinéticos prácticos que partan de los aceites y grasas crudas, y no de compuestos modelo; para ello es necesario abordar el mecanismo desde un enfoque más sofisticado y preciso, donde la cinética del hidrotratamiento pueda representarse de forma más razonable, lo que conlleva a simplificar el problema considerando grupos de especies, siendo cada clase una entidad independiente tal como se hace para el refinamiento del petróleo, donde se agrupan por puntos de ebullición. Obteniendo los datos cinéticos intrínsecos, se puede ampliar y comprender con mayor detalle el mecanismo de hidrogenación e hidrogenólisis de los triglicéridos y la posterior desoxigenación de ácidos grasos. Entonces es una necesidad el planteamiento de modelos cinéticos mecanicistas de lípidos reales, que arrojen información de parámetros cinéticos que sean de gran utilidad para el diseño de reactores industriales apropiados y el desarrollo de futuros prototipos (Wai et al., 2022).

B.3 Catalizadores

Debido a que las n-parafinas obtenidas por el hidrotratamiento de aceites vegetales pueden tener números de cetano muy altos, baja lubricidad y altos valores de punto de fluidez, se recomienda hacer mezclas con 50% de diésel fósil, o realizar una segunda etapa (como en el proceso comercial) donde los alcanos lineales sean hidroisomerizados a isoparafinas. De esta forma, se abre una oportunidad para la investigación y desarrollo de catalizadores capaces de promover la transformación en un sólo paso de los aceites vegetales hacia iso-parafinas (iso-diésel) que tienen especificaciones más acordes con la mayoría de motores de automóviles (da Silva & Sousa, 2013).

Para la HDO e isomerización de aceites vegetales en un sólo paso se diseñó un catalizador, carburo de molibdeno soportado en nanotubos de carbono, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNT}$, que al compararlo con los metales nobles presenta una mejor actividad catalítica, resistencia a la lixiviación y selectividad para la conversión en un solo paso de los aceites vegetales a hidrocarburos ramificados similares al diésel (Han et al., 2011). Este mismo óxido fue soportado en nanofibras de carbono (CNF) para generar el sistema catalítico $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CNF}$ para la HDO de metil palmitato y aceite de maíz en hexano supercrítico obteniendo una conversión del 98.03% y un rendimiento del 95.26%, siendo el catalizador reciclado 5 veces sin una aparente pérdida de actividad (Qin et al., 2013).

En el hidroprocesamiento del aceite de jatropha empleando como agente activo óxido de níquel y ácido fosfotungsténico (PTA), se encontró que el sistema catalítico $\text{NiO-PTA}/\text{ZIF-8}$ era estable durante 104 h de operación con una excelente actividad y selectividad hacia hidrocarburos en el rango del diésel, por lo que puede ser una alternativa prometedora para los catalizadores sulfurados (J. Liu et al., 2016). Debido a la relativamente baja estabilidad térmica del soporte zeolita de fosfoaluminosilicato del catalizador $\text{Pt}/\text{SAPO-11-}\text{Al}_2\text{O}_3$ para el hidrotratamiento de aceite de soya por la producción de agua durante el proceso, se realiza una mejora de la estabilidad térmica adicionando una amina surfactante, hexadecilamina (HDA) en una relación con la alúmina de 0.7 durante la cristalización de la zeolita (Rabaev et al., 2015).

En cuanto al aceite de microalgas sin refinar para transformarlo vía HDO a *Green Diesel* se evaluó el catalizador convencional de hidrotratamiento, el presulfurado reducido Ni/Mo/ γ -Al₂O₃, en un microreactor. El catalizador se desactiva debido a la acumulación de productos intermedios oxigenados. La vida útil y la actividad del catalizador pueden ser preservadas incrementando la relación hidrógeno a aceite, el tiempo de residencia, la temperatura y la presión, lo cual decrece la adsorción de oxígenos sobre la superficie catalítica (L. Zhou & Lawal, 2014).

Se han ensayado otro tipo de catalizadores como óxidos metálicos y oxisales, para la desoxigenación de biomasa mediante la ruptura catalítica, se han probado Co₃O₄, MoO₃, V₂O₅, NiO y ZnO para observar el efecto de estos catalizadores sobre la distribución de productos (Yigezu & Muthukumar, 2014). También, da Mota et al. (2014), emplearon Na₂CO₃ como catalizador en un reactor por lotes a 450°C y presión atmosférica para la producción a escala piloto de diésel ligero por ruptura catalítica de aceite crudo de palma, el producto obtenido tuvo una distribución entre parafinas, olefinas, compuestos oxigenados y compuestos nafténicos. Aslam et al. (2015), utilizaron óxidos de metales alcalinos (IA) y alcalinotérreos (II) en la desoxigenación de aceite de jatropha.

Se ha revisado también el efecto del promotor sobre la desactivación del catalizador, por ejemplo, la introducción de Mo como segundo metal en el fosfuro de níquel soportado en sílice, Ni/MoP/SiO₂, para promover la ruta de HDO, permitió que la desactivación del catalizador se diera después de 132 h de operación, principalmente por los depósitos carbonosos más que por la sinterización de los cristales de fosfuro metálico (Pan et al., 2015).

Generalmente los catalizadores que emplean metales nobles como el Pt, Pd y Ru presentan una gran actividad para el hidrotratamiento de triglicéridos, principalmente vía DCX/DCN, respecto a los convencionales de sulfuros bimetálicos; a pesar de su alto costo, tiene el inconveniente adicional de su rápida desactivación, lo que los lleva a una pérdida de interés comercial, limitando su aplicación a gran escala. Empleando tanto solventes orgánicos, como fase acuosa para la desoxigenación de ácidos grasos, se ha observado que la desactivación en estos catalizadores se da por formación de depósitos de coque, así como por sinterización y/o lixiviación de nanopartículas. Entonces para dar mejorar la

estabilidad, así como el comportamiento en cuanto a actividad y selectividad, se pueden soportar sobre carbono, haciendo modificaciones tanto en las propiedades texturales del como en las ácido-base de dicho soporte, además de que la fase activa se disponga en forma bimetálica aleando nanopartículas de Ru (Jyoti & Mikkola, 2022).

Dado que los metales nobles no son baratos, se debe optimizar la disposición de las nanopartículas metálicas sobre el soporte, así como la accesibilidad de las especies reactivas, para lo cual se debe llevar a cabo una estrategia que mejore la pobre eficiencia atómica debido a átomos metálicos inaccesibles del núcleo. Esto consiste en el diseño de nuevos catalizadores de un solo átomo (SACs de *Single Atom Catalysts*) que se logra maximizando el número de sitios activos accesibles que queden disponibles en la superficie, por lo que la dispersión aislando los átomos metálicos como nanopartículas para que queden expuestos, a esta escala, al sustrato reactivo, lo que conduce a un inmejorable actividad, estabilidad y selectividad. No solo el costo de producción de sistema catalítico puede tener una significativa reducción, sino la carga de la fase activa respecto a los catalizadores de hidrotratamiento convencionales. Poco se conoce sobre reportes del comportamiento de los catalizadores de un solo átomo, cuando se han ensayado en procesos de desoxigenación de lípidos. Adicionalmente, los soportes pueden tener la morfología y acidez deseada si se emplean materiales de estructura organometálica (MOF de *Metal-Organic Framework*) con elevada superficie y porosidad deseada (Wai et al., 2022).

B.4 Optimización

En términos del catalizador, se recomienda para la desoxigenación de ácidos grasos emplear materiales mesoporosos con alto contenido de metal, incorporado en forma de pequeñas partículas. En términos de las materias primas es mejor usar ácidos grasos, preferiblemente saturados de cadena corta, en lugar de ésteres. Operar bajo atmósferas con baja cantidad de hidrógeno en gas inerte, lo que también repercute en la baja formación de coque. Trabajar con temperaturas alrededor de 300 °C en reactores por lotes o semilotes, ya que a temperaturas más altas es posible que se presente

deshidrogenación. La cantidad o carga de catalizador tiene un efecto positivo, lo que también lleva una desactivación más lenta del mismo (Hermida et al., 2015).

Las velocidades espaciales altas o tiempos de residencia pequeños pueden tener efecto positivo en cuanto a la reducción del tamaño del reactor y al consumo de hidrógeno, como se presenta en la patente de Ecopetrol, para la obtención de combustible diésel a partir de aceites vegetales o animales, en cuyo caso las velocidades espaciales estaban entre 5,1 a 9,0 h⁻¹ (Nuñez Isaza & ECOPETROL, 2009). Un análisis termodinámico para el hidrotratamiento de la trioleína realizado en HYSYSTM; indica que la selectividad hacia los hidrocarburos deseados aumenta al disminuir la relación molar de alimentación H₂/trioleína, y que la presión después de 70 bar afecta muy poco la selectividad (Tazli et al., 2016).

Para la desoxigenación catalítica de ácidos grasos (esteárico, behénico, nonanoico y oleico) y etil estearato, se investigó el efecto de parámetros como la acidez del catalizador, tipo de alimento (ácidos y éster), efecto del solvente (dodecano y mesitileno) y gas de la atmósfera (He, N₂, H₂, Ar y mezclas). Los mayores rendimientos hacia n-heptadecano se lograron por la DCX del ácido esteárico a 300 °C bajo helio. El tipo de atmósfera y la acidez del catalizador fueron factores determinantes en la selectividad del producto ya que catalizadores alcalinos bajo una atmósfera de hidrógeno llevaron a altos rendimientos de n-heptadecano (Mäki-Arvela et al., 2007). En la HDO de metil palmitato y metil heptanoato a 300 °C y 35 bar de H₂, se compararon los catalizadores de CoMo/ γ -Al₂O₃ y Ni/Mo/ γ -Al₂O₃, usando n-tetradecano como solvente. Se encontró que el primero exhibe una mayor actividad hacia la HDO produciendo principalmente hexadecano y que el segundo produce principalmente pentadecano. También se observó que la actividad de ambos catalizadores en metil palmitato decrece (Delly et al., 2011).

En la producción de *Green Diesel* por hidrotratamiento de aceite de jatropha con el heteropoliácido Ni-HPW/Al₂O₃, se encontró que las altas temperaturas favorecen remoción de oxígeno (C. Liu et al., 2013). Un análisis del efecto combinado de la acidez de catalizador y la temperatura sobre la HDO de aceite de girasol usando un catalizador mesoporoso bifuncional Pd/Al-SBA-15, muestra que la hidrogenación y la DCN son las reacciones más importantes y que la acidez del catalizador afecta grandemente la

hidrogenación, que si la temperatura aumenta hasta 500 °C los sitios ácidos activos favorecen la ruptura de los enlaces C-C, disminuyendo el rendimiento hacia hidrocarburos de cadenas largas (J. Duan et al., 2012).

Respecto al aceite de palma, un estudio sobre su hidrotratamiento empleando Ni/MoS₂/γ-Al₂O₃ como catalizador, analizó el efecto de variables de proceso como temperatura, presión de hidrógeno, velocidad espacial de líquido y relación hidrógeno a aceite. Las conclusiones indican que la temperatura afecta fuertemente la ruta del proceso (HDO, DCX, DCN, ruptura e isomerización), las presiones elevadas promueven la HDO y, finalmente, la relación H₂/aceite debe ser de 3 a 5 veces más alta de lo requerido teóricamente (Srifa et al., 2014). En la síntesis de hidrocarburos a partir de aceite de soya por hidrotratamiento se evidenciaron los efectos de variar los parámetros de proceso sobre la conversión, el grado de oxígeno removido y el rendimiento a n-parafinas. Se encontró que éstos aumentan con la temperatura tanto para reactores por lotes como continuos. También, que las altas presiones son más deseables en reactores por lotes para los que existe una alta dependencia de la composición del producto con la presión inicial, así como con la temperatura (Ki et al., 2013).

También se ha estudiado el efecto del soporte sobre la actividad y selectividad del catalizador en el hidrotratamiento del aceite de soya. El carburo de Ni/Mo fue soportado en estos materiales: material mesoporoso (Al-SBA), alúmina (γ-Al₂O₃) y 3 tipos de zeolita. El catalizador Ni/MoC/Al-SBA-15 muestra los más altos rendimientos y selectividad hacia hidrocarburos en el rango de ebullición del diésel, mientras que cuando se utilizaron como soporte las tres zeolitas, se obtuvieron más hidrocarburos en el rango de la gasolina, debido a que la morfología de poros imprime una fuerte actividad para la ruptura generando más productos gaseosos y livianos. El soporte de gamma alúmina también tiene una alta producción de *green diésel* pero por la ruta de DCX/DCN (H. Wang, Yan, et al., 2013).

La desoxigenación del aceite de colza en presencia de hidrógeno a 3-5 MPa y 260-300 °C, con velocidad espacial de 2-8 h⁻¹ se llevó a cabo con el catalizador de Ni/Mo usando tres soportes industrialmente importantes: sílice, alúmina y óxido de titanio. Empleando el mismo método de preparación y activación, se encontró que el TiO₂ incrementa la

selectividad hacia n-alcenos de 18 carbonos debido posiblemente al mayor tamaño de partícula (Kubicka et al., 2014). Para la HDO del aceite de canola y ácido oleico a 380-410 °C y 7,15 MPa de H₂ se ensayaron 3 nitruros soportados en gamma alúmina: Mo, W y V. El Mo₂N/ γ -Al₂O₃ fue superior a los otros dos catalizadores en términos de conversión de ácido oleico, remoción de oxígeno y alta producción de alcanos lineales (Monnier et al., 2010). El efecto del agua y de los ácidos grasos libres fue evaluado en la desoxigenación de los residuos de grasa del pollo usando Ni/ γ -Al₂O₃ en un reactor de lecho percolado, indicando que la presencia de agua acelera la hidrogenólisis de los triglicéridos hacia ácidos grasos (Kaewmeesri et al., 2015).

Respecto a la HDO de aceites vegetales usados sobre catalizadores bimetálicos sulfurados, se encontró una alta actividad de éstos hacia la producción de n-alcenos, isoalcenos y pequeñas cantidades de alquenos. Se encontró que el catalizador compuesto Ni/W es más apropiado que Ni/Mo y Co/Mo. El soporte sólido ácido B₂O₃-Al₂O₃ acelera la formación de isoparafinas y es más adecuado para la producción de líquidos con buenas propiedades de flujo en frío (Toba et al., 2011). Bezergianni et al., (2011), estudiaron el efecto de la presión, la relación hidrógeno a aceite y la velocidad espacial sobre el rendimiento y la calidad de biodiésel producido por hidrotreamiento de aceite comestible usado (WCO). Los resultados indican que las altas presiones promueven las reacciones de ruptura, reduciendo la selectividad a diésel, lo que también sucede al incrementar la relación de alimentación, sin embargo, valores elevados de velocidad espacial promueven la producción de biodiésel. En el estudio cinético del hidrotreamiento de aceite usado de cocina, sobre nanopartículas de Co/Mo/S dispersas sin soporte, se determinó que a bajas temperaturas (300 °C) los principales productos son monoglicéridos, diglicéridos y ácidos carboxílicos lo cual indica una HDO insuficiente, pero a una temperatura más alta (375 °C) los triglicéridos se convierten en hidrocarburos pero con baja selectividad hacia diésel debido a la alta hidroruptura y polimerización (H. Zhang et al., 2014).

En cuanto a la HDO del aceite crudo de microalgas para convertirlo en diésel renovable usando el catalizador reducido presulfurado Ni/Mo/ γ -Al₂O₃ encontrando que el efecto tanto de la temperatura entre 310-360 °C como la presión entre 300-500 psig es despreciable en cuanto a la selectividad se refiere, mientras que al aumentar el tiempo de residencia y la relación de alimentación H₂/aceite y al reducir el diámetro interno del

microrreactor se obtiene una mejora en la selectividad (L. Zhou & Lawal, 2014). En un microrreactor de lecho empacado con Ni/Mo/Al₂O₃ se realizó la HDO a un aceite proveniente de la pirolisis de biomasa lignocelulósica, arrojando resultados sobre los efectos de varias condiciones de proceso tales como temperatura, presión parcial de hidrógeno, tiempo de residencia, velocidad superficial del bioaceite y diámetro del reactor (Joshi & Lawal, 2012).

B.5 Fuentes y Donantes de Hidrógeno

Se ha abordado con mayor énfasis el empleo del agua como solvente donante para reemplazar el hidrógeno molecular. Ensayos con agua supercrítica a 400 °C, empleando óxidos metálicos (Ce, Y, Zr) mostraron una mejoría en la velocidad de DCX hidrotermal del ácido esteárico cuando bases como hidróxidos se emplearon como aditivos, pero en contravía la selectividad hacia los hidrocarburos no fue la esperada pues no superó el 15% (Watanabe et al., 2006). Para la desoxigenación catalítica hidrotermal del ácido palmítico se emplearon catalizadores al 5% de Pt/C y Pd/C en condiciones cercanas al punto crítico, se encontró que el uso de carbón activado ofreció ventajas en la estabilidad del catalizador, además se encontró una alta selectividad (90%) hacia pentadecano pero con bajo rendimiento molar (6%) hacia los productos de interés (Fu et al., 2010).

Mientras que para condiciones alrededor del punto crítico del agua, varias investigaciones demostraron que, gracias a la difusividad del agua en estas condiciones, la desoxigenación hidrotérmica se ve favorecida. Empleando carbón activado, el ácido oleico fue descarboxilado logrando una selectividad de 81% a 400 °C, en 2 h, relación agua-sustrato de 4:1 y 800 rpm (Z. Hossain et al., 2017); en la misma línea, pero en 4 h, la desoxigenación hidrotermal de aceite de maíz llevó a un 61% de rendimiento en productos líquidos, con caso la mitad en masa de n-heptadecano, y el resto de alcanos más livianos (M. Z. Hossain, Jhawar, et al., 2018).

Ya en condiciones acuosas subcríticas, y empleando catalizadores metálicos soportados de Pt/C y Pd/C, para el APR de ácidos grasos se obtuvieron rendimientos aceptables en la DCX hidrotérmica y muy cercanos a los obtenidos en condiciones supercríticas y críticas.

Para los ácidos insaturados con 5% Pt/C a 290 °C, paradójicamente el rendimiento molar hacia pentadecano fue mayor en el caso del palmítico (55,3%) empleando menor tiempo (1,5 h) respecto al del oleico (16,4%) que requirió más tiempo (4 h) (Edeh et al., 2019). Usando ahora 5% Pd/C como catalizador se alcanzó para el ácido pamítico un rendimiento del 35,4% a pentadecano en 1,5 h a 290 °C, mientras que para ácido oleico fue del 16,6% a heptadecano en 3 h a 330 °C (Edeh et al., 2021a). Ahora partiendo de una mezcla entre los ácido palmítico, esteárico y oleico usando tanto 5% Pt/C y 5% Pd/C se lograron los mejores rendimientos a pentadecano y heptadecano en 1 h de reacción, 38,4% y 33%, respectivamente (Edeh et al., 2021b).

Por lo general cuando se emplea glicerol, el mecanismo de generación de hidrógeno in situ es por APR, el cual permite la DCX de los ácidos grasos provenientes de la hidrogenólisis de los triglicéridos. Ácido oleico y trioleina fueron hidrotratados empleando tanto APR de glicerol como APR+CTH de metanol a 250 °C durante 20 h, y para el ácido oleico se obtuvieron rendimientos de hidrocarburos del 36% y 40% con glicerol y metanol respectivamente, mientras que para la trioleina fueron del 33% y 59% respectivamente (Hollak et al., 2014). En tanto APR de ácidos grasos fue realizada a 300 °C, en el caso del oleico en presencia de glicerol se obtuvo un rendimiento hacia hidrocarburos del 32% con 5% Pt/C y del 70% con 5% Pt-Re/C durante 9 h de reacción, mientras que en el caso del esteárico en ausencia de glicerol fue de 37% con 5% Pt/C y del 80% con 5% Pt-Re/C pero solo durante 3 h (Vardon et al., 2014).

Se han realizado estudios relacionados con la generación in situ de hidrógeno para convertir aceites vegetales en hidrocarburos en un proceso catalítico de un sólo paso, con Pt-Ni/Al₂O₃ como catalizador combinado con Pd/C, bajo condiciones subcríticas para el agua (temperaturas menores a 300 °C). Este sistema catalítico combinado surge de la necesidad de tener un catalizador que favorezca el reformado de glicerina, mientras que el otro desoxigene los ácidos grasos, por lo que se disponen los catalizadores en un reactor de doble lecho fijo. El triglicérido primero sufre una hidrólisis donde se genera glicerina y ácidos grasos, posteriormente la glicerina sufre un reformado en fase acuosa para generar hidrógeno y dióxido de carbono; luego el hidrógeno generado “in situ” hidrogena los ácidos grasos libres para finalmente realizar DCX/DCN y generar así los hidrocarburos de 17 átomos de carbono. El producto final presenta un contenido de oxígeno del 4%, una

densidad, poder calorífico y número de cetano muy cercano al HVO comercial (Domínguez-Barroso et al., 2016).

En la misma línea, se realizó una DCX hidrotérmica de ácido oleico y aceite de soja sobre un carburo bimetálico soportado en aluminio con nanopartículas mesoporosas de sílice (NiWC/Al-SBA-15) para producir biohidrocarburos en el rango del diésel sin adición de hidrógeno, ya que este fue generado “in situ” por reformado en fase acuosa de la glicerina proveniente de la hidrólisis de los triglicéridos del aceite de soja (proceso conocido como “desdoblamiento graso”). La generación de monóxido de carbono por descomposición catalítica de la glicerina puede también fomentar la producción de hidrógeno por la vía de la reacción WGS. Se encontró que el comportamiento del catalizador fue potencializado con la presencia del glicerol para la selectividad hacia heptadecano. Tanto la selectividad en los productos por DCX como la conversión del ácido oleico en fase acuosa fueron el doble en condiciones supercríticas respecto a las subcríticas. Además, por adición de diferentes cargas de glicerol a los reactivos, se observó en condiciones supercríticas su impacto como donante de hidrógeno (Al Alwan et al., 2015). Como se observa en las anteriores investigaciones, cuando no se adiciona un donador de hidrógeno, sino que éste se genera in situ por la descomposición de uno de los componentes del aceite y por el efecto el tipo de catalizador, se favorece la ruta DCX/DCN sobre la HDO.

Respecto al etanol, solamente se ha reportado el caso de que se emplea como donante en una atmósfera de 50 bar de H_2 a 300 °C, en un reactor de lecho fijo una mezcla de ácidos grasos de 18 carbonos (esteáricos, oleico y linoleico) es sometida a desoxigenación con 4 h de tiempo de residencia y usando catalizador de NiW/SiO₂-Al₂O₃ dopado con 5% zeolita NTY, se obtuvo un rendimiento a hidrocarburos del 66%, mientras que empleando otros donantes hidroxilados como isopropanol fue del 64%, fenol del 58% y n-butanol del 53% (Y. Yang et al., 2014).

En el caso del ácido fórmico, se ha probado utilizando una amplia variedad de catalizadores metálicos, principalmente los de transición y en especial los nobles (Luo et al., 2018) así como el uso de monometálicos, bimetálicos o polimetálicos con diferentes soportes (L. Zhang et al., 2018); en varios casos, en estos sistemas catalíticos también se

utilizan promotores (H. Wang et al., 2019). Algunos autores se han centrado en trabajar a bajas temperaturas (J. Wang et al., 2018) o con bajas cargas de fase activa (Y. Huang et al., 2017). Mientras tanto, a partir del etanol u otros alcoholes, el número de trabajos es menor y se centra más en el reformado que en la transferencia catalítica (Kubacka, 2016) incluso con catalizadores homogéneos (Onishi et al., 2018). Todas estas variaciones en la transferencia catalítica buscan la mejora en la generación de hidrógeno (H. Wang et al., 2019). Sin embargo, son pocos trabajos que se han enfocado en la generación de hidrógeno in situ como fuente de hidrógeno para otro proceso, como el hidrot ratamiento, en el cual el hidrógeno liberado por el donante sea usado para la hidrogenación, hidrogenólisis de triglicéridos y la posterior desoxigenación de ácidos grasos.

La importancia del hidrógeno para la desoxigenación de ácidos carboxílicos fue confirmada usando diferentes solventes, que pueden actuar como donantes de hidrógeno y afectar la desoxigenación; de esta manera, se encontró que el dodecano sometido a deshidrogenación sobre catalizador de Pd/C, bajo condiciones de desoxigenación típicas (300 °C y 1.5 MPa) formaba hidrógeno. Así, la velocidad de formación del ácido esteárico a partir de estearato de metilo en atmósfera inerte fue más rápida en dodecano que en mesitileno, lo que se debe a la naturaleza de los solventes usados, el dodecano actúa como un solvente donador, mientras el mesitileno no lo hace. Sin embargo la velocidad inicial de formación de heptadecano se mantuvo al cambiar el solvente, lo que indica que el inicio de la desoxigenación no es afectada por la disponibilidad de hidrógeno (Kubičková & Kubička, 2010).

Para la conversión catalítica de metil octanoato en platino soportado sobre sílice, se encontró que suceden reacciones de DCX/DCN en las fases líquida y gaseosa, generando alcanos y olefinas con un carbono menos que el éster, formándose también metanol por la ruptura del enlace C-O. Se concluye que si se desean productos insaturados la reacción se debe llevar a cabo en ausencia de hidrógeno por lo que el solvente no puede ser un donador efectivo de hidrógeno (p.e. n-dodecano o n-hexadecano) (Chiappero et al., 2011). También se realizó la desoxigenación catalítica por DCX/DCN para ácidos grasos y sus derivados, empleando de nuevo paladio, pero soportado sobre carbón activado; se estudió el efecto de las siguientes variables: acidez del catalizador, tipo de alimentación (ácidos nonanoico, esteárico, behénico y oleico, así como estearato de etilo), solvente (dodecano

y mesitileno) y atmósfera gaseosa (He, H₂). Se encontró que bajo una atmósfera de He la DCX del ácido esteárico llevó a altos rendimientos de n-heptadecano. En cuanto al efecto del solvente, bajo atmósfera inerte, se formaron una gran cantidad de productos descarboxilados insaturados (C17 principalmente), lo que indica que el dodecano no es un efectivo donador de hidrógeno (Mäki-Arvela et al., 2007).

Hwang et al. (2016) estudiaron el efecto de la adición de una solución al 30% de ácido fórmico, como fuente de hidrógeno para la producción de biocombustible a partir de aceite crudo de jatropha por desoxigenación catalítica sobre Pd/C en un reactor por lotes. Se encontró que la mezcla reactiva con ácido fórmico generó una mayor conversión del aceite (99.5%) y mayor selectividad (97%) hacia hidrocarburos lineales (principalmente C15 a C17), que en los casos en los que no hubo mezcla o se adicionó agua. Adicionalmente al emplear ácido fórmico se tuvo una mayor resistencia a la desactivación inicial que sufre el catalizador.

Anexo C

Publicaciones & Trabajos Derivados

Durante el desarrollo de esta tesis doctoral se generaron 4 artículos publicados en revistas indexadas en Scopus, se realizaron 4 presentaciones orales, una de ellas en Europa, varias exposiciones de pósteres, y se desarrolló un proyecto de convocatoria interna de la Universidad Nacional en el que se vincularon 4 trabajos de pregrado en ingeniería química. Estas son las primeras páginas de los papers:

C.1 “Production of Renewable Diesel by Hydrotreating of Palm Oil with Noble Metallic Catalysts”⁸⁴



CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS
VOL. 74, 2019

Guest Editors: Silvia Pascual, RÍ Jovanović Knežević, Laura Piazza
Copyright © 2019, IAIChE, ISSN 2352-5033
DOI: 10.33031/CET1974002

Production of Renewable Diesel by Hydrotreating of Palm Oil with Noble Metallic Catalysts

Manuel A. Mayorga^{a,b}, Juan G. Cadavid^a, Oscar Yesid Suarez Palacios^a, Julio Vargas^a, Jair González^a, Paulo C. Narváez^a

^aChemical and Environmental Engineering Department, Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, Colombia
^bChemical Engineering Department, GWI/IME Group, Universidad ECCO, Bogotá, Colombia
manmayorga@unal.edu.co

Biofuels have to be produced from biomass under sustainable conditions accomplishing appropriate characteristics and specification for their use as transportation fuels. Nowadays, renewable diesel appears as a more promising option than traditional biodiesel (methyl ester), because its properties are closer to diesel, facilitating its use in current diesel motors. Hydrotreating process for obtaining renewable diesel require catalysts which are generally supported metals. In these catalysts, the active phase can be a reduced metal, sulphide, carbide or phosphide metallic or bimetallic, while the support can be active carbon, alumina or zeolite. The reduced metals are the simplest to prepare. They do not undergo leaching and have good selectivity. In this work, the behaviour of these catalysts in the production of renewable diesel from palm oil was evaluated. Tests in a STA (simultaneous TGA and DSC) were used to compare the catalytic activity of Pt, Pd, Rh and Ru catalysts, studying the effect on selectivity and conversion of the type and concentration of the active phase, as well as the support. The tests were carried out at 5 MPa of H₂ from 20 °C to 250 °C with a temperature ramp of 10 °C/min. IR and GC/MS were also used for identifying the products obtained at the best operating conditions. The best results were obtained for Rh/C, Ru/C and Pt/USV (GBV-780), mainly generation of hydrocarbons such as n-C15 alkanes up to n-C18. Also, the appearance of fatty acids with the same number of carbons was detected.

Keywords: Renewable diesel; Hydrotreatment; Palm Oil; Noble Metallic Catalysts.

1. Introduction

Although FAME biodiesel implies a reduction in the generation of greenhouse gas emissions by using oil of biological origin instead of fossil crude, it has some disadvantages in terms of its sustainability. In the generation of FAME Biodiesel from an alcohol, such as methanol, and a vegetable oil, one of the main disadvantages is the presence of a carbonyl group in the product. The presence of that functional group as well as the degree of saturation in the carbon chain and the level of natural antioxidants present in the raw material, reduce the biodiesel oxidative stability (Sindona, 2010). Throughout oxidation, changes in properties occur, mainly increasing the acidity index and decreasing the content of methyl esters (Knežević, 2010). Consequently, different authors have presented hydrogen as an adequate substitute for methanol as raw material. Hydrogen produces triacylglycerol deoxygenation, that is, the removal of oxygen in the esters groups, and the hydrogenation of the double-bonds present in the hydrocarbon chains. Both reaction can be carried out by a hydroprocess instead of a transesterification (Hansen et al., 2017). The result is a biofuel with a very similar chemical composition as fossil diesel (except for the aromatics fraction) and, therefore, with similar functional properties suitable for the total replacement of the latter (Autio et al., 2005).

Chapter 2 The success of hydroprocessing of biomass to obtain the product with the desired characteristics lies in the appropriate selection of the catalyst, because it affects not only the kinetics of the reaction, but also has a direct influence in the reaction mechanism determining a specific selectivity and conversion. In addition, the mechanisms of reaction and catalytic action were studied to develop a detailed understanding of the renewable diesel production process (also called green diesel) as a non-ester type biofuel.

Paper Received: 24 June 2018; Revised: 18 December 2018; Accepted: 21 February 2019
Revised title: Mayorga P.C., Cadavid J., Sarco C., Vargas J., González I., Narváez P.C., 2019, Production of Renewable Diesel by Hydrotreating of Palm Oil with Noble Metallic Catalysts, Chemical Engineering Transactions, Vol. 74-12. DOI:10.33031/CET1974002

⁸⁴ “Production of Renewable Diesel by Hydrotreating of Palm Oil with Noble Metallic Catalysts” en Chemical Engineering Transactions, CET, (2019), Vol. 74. Pág. 7-12. <https://doi.org/10.33031/CET1974002>. Disponible en: <https://www.cetjournal.it/index.php/cet/article/view/CET1974002>

C.2 “Bio-hydrogen production using metallic catalysts”⁸⁵

Vol. 19, No. 3 (2020) 1103-1115
 *Revista Mexicana de Ingeniería Química*

Bio-hydrogen production using metallic catalysts
Producción de bio-hidrógeno con catalizadores metálicos

M.A. Mayorga^{1,2*}, J.G. Cadavid¹, D.Y. Suárez¹, J.C. Vargas¹, C.J. Castellanos¹, L.A. Suárez², P.C. Navárez¹

¹Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, Grupo de Investigación en Procesos Químicos y Biológicos, Bogotá, Colombia.
²Institución de Investigación, Universidad ECEI, Grupo de Investigación en Avances Científicos Tecnológicos de Materiales y Energía, GIATME, Bogotá, Colombia.

Received: June 18, 2019; Accepted: December 13, 2019

Abstract
 Many applications, including energy applications, require handling pressurized hydrogen gas. However, an alternative option is the use of a donor to generate hydrogen in situ (either by transfer and/or catalytic reforming), instead of using molecular hydrogen. Ethanol and formic acid, which are biorefinery streams, were used as donors. The effect of metallic catalysts of Pd and Pt, supported on C, γ -Al₂O₃ and zeolite USY was evaluated on the generation of hydrogen. Different ratios were used between the active phase and the donor, as well as different times and temperatures of reaction in a high pressure reactor (up to 1000 psi). The catalysts were characterized by XRD, SEM, FTIR and XRF, and High-Pressure Differential Scanning Calorimetry (HP-DSC) was performed in the most promising systems with a ramp of 10 °C/min. Gas chromatography was used to analyze the production of hydrogen. Findings show that the system that generates more hydrogen, with 88%, is 5% Pd/C over 10% formic acid at 300 °C, 500 rpm and a ratio catalyst mass to donor from 1 to 10 (0.028 m).
Keywords: hydrogen, bio-donor, catalytic transfer, ethanol, formic acid.

Resumen
 Muchas aplicaciones, incluidas las energéticas, requieren el manejo de gas hidrógeno presurizado. Sin embargo, una opción alternativa es el uso de un donante que genere el hidrógeno in situ (ya sea por transferencia y/o reformado catalítico), en lugar de emplear el hidrógeno molecular. En este estudio, se usaron como donantes etanol y ácido fórmico, que son corrientes de biorrefinería. Se evaluó el efecto de catalizadores metálicos de Pd y Pt soportados en C, γ -Al₂O₃ y zeolita USY en la generación de hidrógeno. Se emplearon diferentes relaciones entre la fase activa y el donante y diferentes tiempos y temperaturas de reacción usando un reactor de alta presión (hasta 1000 psi). Los catalizadores fueron caracterizados por XRD, SEM, FTIR y XRF y se realizó una calorimetría diferencial de barrido a alta presión (DSC HP) en los sistemas más promisorios, con una rampa de 10 °C/min. Para analizar la producción de hidrógeno, se empleó cromatografía de gases, donde se encontró que el sistema que más hidrógeno genera, con un 88%, es el de 5% Pd/C sobre ácido fórmico al 10%, a 300 °C, 500 rpm y una relación molar de catalizador a donante de 1 a 10 (0.028 m).
Palabras clave: hidrógeno, bio-donante, transferencia catalítica, etanol, ácido fórmico.

1 Introduction

One of the main aspects in some chemical processes (such as hydrogenation, hydroprocessing and power generation) is to provide enough hydrogen to carry out the chemical conversion. Molecular hydrogen is a very important raw material for both the chemical and petroleum industries, mainly due to its positive atomic economy (Tolodano *et al.*, 2013). It is obtained from carbonaceous materials, mainly hydrocarbons and/or

water, by decomposition through the application of thermal (dissociation of natural gas), chemical (reformed hydrocarbons with steam) or electrical (electrolysis of water) energies. It is also produced by the partial oxidation of hydrocarbons and other methods such as the steam-iron process of water gas or lean gas, the separation of coke oven gas and refinery streams of synthetic gas (Austin, 1988).

* Corresponding author. E-mail: mayorga@quimica.unal.edu.co
<https://doi.org/10.24275/rmiq/Cat652>
 rmiq-e-1295-8472

⁸⁵ “Bio-Hydrogen Production Using Metallic Catalysts” en Revista Mexicana de Ingeniería Química, RMIQ, (2020), Vol. 19 No. 3. Pág. 1103-1115. <https://doi.org/10.24275/rmiq/Cat652>. Disponible en: <http://rmiq.org/ojs311/index.php/rmiq/article/view/652>

C.3 “Definition of the Catalyst Family for the Production of Green Diesel by Hydrotreatment In Situ of Triglycerides”⁸⁶



Definition of the Catalyst Family for the Production of Green Diesel by Hydrotreatment *In Situ* of Triglycerides

Manuel A. Mayorga^{a,b}, Juan G. Cadavid^c, Camilo A. López^d, Oscar Y. Suárez^b, Javier A. Bonilla^a, Mauricio López^c, Carlos A. Trujillo^b, Héctor A. Durán^a

^aChemical Engineering Department, GIATIME Group, Universidad ECCI, Bogotá, Colombia

^bChemical Engineering Department, Universidad Nacional, Bogotá, Colombia

^cNCO School of the Colombian Air Force, TERESA Research Group, Madrid, Colombia

^dmanayorga@uni.edu.co

As an alternative to the use of conventional biodiesel, a good number of researches have been carried out searching for a more similar green diesel to fossil diesel. The most promising route at the commercial level to produce it is by hydrotreatment of oleaginous biomass, which breaks large molecules (such as triglycerides) through the catalytic action of hydrogen and removes oxygen atoms (deoxygenation) and other elements that are not carbon and hydrogen. However, using hydrogen gas at high pressure to solubilise it in the liquid phase makes the process lose sustainability, since at least 90 % of the hydrogen comes from non-renewable sources. One of the possible solutions to this issue is the use of a biodonor that generates the hydrogen required in the process and transfers it catalytically to the substrate that is aimed to be hydrotreated. As additional advantages, a reduction in the operating pressure and improved catalyst stability can be achieved. The following work aims to find the most appropriate catalyst for the process of deoxygenation of oleaginous biomass with hydrogen generation *in situ*, considering that it must promote the generation of hydrogen by catalytic transfer and at the same time it should favour the deoxygenation of triglycerides (it must be bifunctional). By means of a multicriteria decision algorithm (Macbeth method), a group of catalysts is selected from five families (transition metal sulphides, metal carbides, nitrides and phosphides, reduced noble metals, and reduced transition metals) with five criteria (preparation-acquisition, bifunctionality-selectivity, cost-availability, hydrogen dissociation and stability-useful life). Then, within the selected family, possible catalysts are chosen according to the review carried out considering physicochemical aspects of the interaction of the molecules with the surface. For this process, the most promising catalysts are noble metals, mainly Pd/C.

1. Introduction

For almost 20 years, biofuels have appeared commercially on the world's scenario as one of the measures to reduce climate change and to reduce greenhouse gas emissions through the partial or total replacement of fossil fuels used mainly in ground transportation. However, the first biofuels used, called the first generation, have presented many drawbacks and are still not fully sustainable. In the case of diesel fuel, the modification of an existing technology can result in a greater energy cost than that generated by the innovative energy source. In other words, to be viable the net energy of the fuel must be positive. Some research have studied the production of biodiesel (Bezezanani & Demetriades, 2013). For example, Hill et al. (2006) made a life cycle assessment and concluded that biodiesel produces 93 % more energy than the energy it consumes in its production process and reduces greenhouse gases by 41 %. In addition, they argue that biodiesel is more economically competitive than bioethanol, and it is expected that in the future, with the depletion of oil reserves, competes with fossil fuels (Hill et al., 2006). Traditional biodiesel, obtained by methyl esterification of fatty acids (FAME), has low storage stability and poor cold flow properties, is excessively solvent, has compatibility problems with the engine, and hinders the formation of a stable mixture with the fossil diesel when its concentration is higher than 5 % (Kaines et al., 2008).

As an alternative solution to the environmental, social and technical disadvantages of first-generation biofuels, and based on the concept of biorefinery, a large amount of research has been carried out on the production of

Paper received 25 October 2019; Revisited 20 January 2020; Accepted 18 April 2020

Please cite this article as: Mayorga M.A., Cadavid J., Lopez C., Suarez O., Bonilla J., Lopez M., Trujillo C., Duran H., 2020, Definition of the Catalyst Family for the Production of Green Diesel by Hydrotreatment *In Situ* of Triglycerides, Chemical Engineering Transactions, 80, 241-246 DOI:10.3303/CET2080041

⁸⁶ Definition of the Catalyst Family for the Production of Green Diesel by Hydrotreatment *In Situ* of Triglycerides en Chemical Engineering Transactions, CET, (2020), Vol. 80. Pág. 241-246.

<https://doi.org/10.3303/CET2080041>. Disponible en:

<https://www.cetjournal.it/index.php/cet/article/view/CET2080041>

C.4 “Selection of Hydrogen Donors for the Production of Renewable Diesel by In Situ Catalytic Deoxygenation of Palm Oil”⁸⁷



⁸⁷ Selection of Hydrogen Donors for the Production of Renewable Diesel by *In Situ* Catalytic Deoxygenation of Palm Oil en Chemical Engineering Transactions, CET, (2020), Vol. 80. Pág. 61-66. <https://doi.org/10.3303/CET2080011>. Disponible en: <https://www.cetjournal.it/index.php/cet/article/view/CET2080011>

Anexo D

Preparación de Catalizador

Se prepararon 3 tipos de catalizadores de platino al 1% (en masa) soportado en las siguientes zeolitas USY de la serie CBV: 720, 760 y 780, las cuales fueron provistas por *Zeolyst Internacional*®, es decir 1% Pt/USY-CBV.

La preparación de cualquiera de estos tres catalizadores tiene 3 etapas: la adquisición de la zeolita, la preparación de la sal precursora de la fase activa y la impregnación. Se aclara que el platino no queda activado y lo único que cambia es el tipo de zeolita de soporte.

D.1 Adquisición de la Zeolita

Se tramitó por casi medio año la adquisición de las Zeolitas desde Zeolyst International® la cual fue importada desde EU y Holanda. Las propiedades para cada una de las zeolitas se pueden apreciar en la siguiente Tabla:

Tabla D-1. Propiedades de zeolitas USY serie CBV de Zeolyst®.

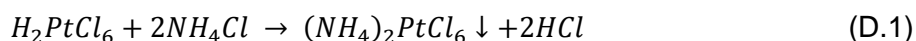
Propiedad	USY		
	CBV-720	CBV-760	CBV-780
Referencia Zeolyst	CBV-720	CBV-760	CBV-780
Color	Blanco	Blanco	Blanco
Presentación	Polvo	Polvo	Polvo
Punto de fusión, °C	>1000	>1000	>1000
Densidad, g/cc	>1	>1	>1
Solubilidad en agua	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Relación Si/Al, mol SiO ₂ /mol Al ₂ O ₃	30	60	80
Forma nominal del catión	Hidrógeno	Hidrógeno	Hidrogeno
Na ₂ O (% masa)	0,03	0,03	0,03
Área superficial, m ² /g	780	720	780
Tamaño de la Celda, Å	24,28	24,24	24,24

D.2 Preparación de la Sal Precursora

La preparación de esta sal tarda entre 20 y 30 días. Un gramo comercial de esta sal cuesta mas de un 1 millón de pesos. La sal de dicloruro de tetra amin platino (II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ se prepara de la manera que se muestra a continuación.

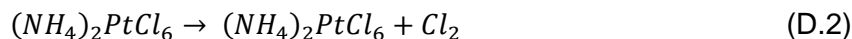
Tomar el platino metálico, trozar en pedazos lo más pequeños posibles y pesar. Al hacer esta operación con el Pt se debe tener cuidado de no contaminarlo con otros metales. Se debe tener preparada tanto una solución saturada de cloruro de amonio como de agua regia, para esta última, en un enlarmeyer de 250 ml se mezclan tres partes de HCl al 37% (v/v), con una parte de HNO_3 al 63% (v/v), por ejemplo si se toman 300 ml de HCl, se requieren 100 ml de ácido nítrico. Luego se sumerge el Pt en el agua regia y se pesa. Después calentar la solución a 70°C y agitar con un agitador magnético de teflón, para lo cual se emplea la plancha de calentamiento.

Al disolverse el Pt metálico en el agua regia se produce el ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6), el cual es una solución color rojo vinotinto. Este ácido se mezcla con solución saturada de cloruro de amonio en un 20% de exceso, generando un precipitado de color amarillo mostaza, que corresponde a $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, el cual se pesa, como se aprecia en la Ecuación (D.1):



Tomar el precipitado y sumergirlo en 100 ml de agua. Después calentar a 90°C y mientras la solución se encuentra en agitación, adicionar lentamente HCl hasta conseguir que el precipitado se disuelva completamente. En otro vaso de 250 ml, 150 ml de agua desionizada se burbujea con SO_2 gaseoso durante 10 min. El SO_2 es un gas ácido muy tóxico, se recomienda manejarlo dentro de la cabina de extracción siendo cuidadoso con no inhalarlo.

Adicionar lentamente la solución de agua saturada con SO_2 a la solución con Pt. Después de cada adición se debe esperar 15 minutos. Ésta es una reacción muy lenta y da como resultado una solución color rojo carmesí. La reacción anterior se expresa mediante la siguiente Ecuación (D.2):



El paso anterior debe realizarse en una cabina de extracción de gases ya que la reacción libera vapores muy tóxicos. Preparar solución saturada de NH_3 , burbujeando el gas en agua desionizada por 15 min. Es importante que la solución se encuentre bien concentrada para evitar que se dé una reacción colateral no deseada.

D.3 Impregnación

Considerando la humedad de cada una de las tres zeolitas USY CBV: la 720 de 5,57%, la 760 de 8,19% y la 780 de 4,37%, y se cuantifican las masas para preparar 3 g de catalizador de cada uno de estos. Por ejemplo, para 1%Pt/CBV-720 se partió de 3.001 g de zeolita. Se pesaron 0.05130 g de $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ y se disolvió esta cantidad en agua destilada. Posteriormente la zeolita se colocó dentro de la solución de tetra amin platino (II) y se puso a evaporar durante 2 h dentro del rotaevaporador para evaporar, secar y deshidratar el catalizador. Es decir que se da por un método de preparación por impregnación húmeda, donde el volumen del poro de la zeolita se satura con la solución de $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, y cuando se evapora el solvente (agua) la solución de sobresaturación, tal que el soluto se precipita y la superficie de la zeolita queda impregnada de la fase activa.

Anexo E

Protocolo de Operación Sistema Reactivo

Para la lectura siguiente protocolo de funcionamiento del sistema reactivo, se debe acompañar con la visualización de la Figura 3-4.

E.1 Preparación

- Tenga en cuenta las normas de seguridad en el manejo de reactivos y sustancias químicas en especial del Ni *Lactite*, el ácido fórmico, el etanol, los solventes a emplear y algunos catalizadores. Se recomienda el empleo de guantes. Se debe revisar las fichas de seguridad de estas sustancias químicas. También mucha precaución en el manejo de los cilindros de gas, en especial el de hidrógeno, moviendo lenta y gradualmente la válvula, teniendo demasiado cuidado cuando se desfoga al ambiente, en el caso que requiera hacer una purga a la línea.
- Verifique que el reactor esté limpio, incluyendo los 6 tornillos bristol y la tapa. De lo contrario realizar limpieza con agua y jabón, secar con papel y después con aire. Pasar los gases por la(s) línea(s) respectiva(s) para arrastrar partículas como polvo y otras suciedades, para que así queden limpias.
- Revise que el teflón alrededor del anillo de cobre esté cubriendo todos los bordes del anillo principalmente el interior y exterior, en caso contrario es necesario cambiar el recubrimiento de esta cinta de teflón (usar cinta de teflón industrial para gas, color amarillo y ancha, dar tres vueltas en los bordes).
- Realice la pesada del catalizador y demás reactivos empleando frasco de borosilicato o cuarzo en la misma balanza analítica (siempre y cuando la masa total no supere el límite del instrumento, pues se descalibra); si el peso total frasco con la masa reactiva y el catalizador es mayor, usar una balanza gramera. Verifique el orden de adición, por lo general el catalizador se coloca al fina, el magneto de agitación dentro de primer lugar. Cuando vierta el líquido en el frasco de borosilicato tenga cuidado de no derramar el contenido.

- Desgasifique la masa reaccionante ubicada del frasco mediante burbujeo adecuado de nitrógeno durante 1 minuto para lo cual acopla una manguera después del manómetro del sistema; tenga cuidado de no derramar líquido durante esta operación.
- Introduzca el frasco del reactor, coloque encima el anillo, luego la tapa y gírela de tal manera que quede apretada.
- Lubrique los 6 tornillos Bristol de la tapa del reactor con Ni *Lactite* (se recomienda no más de 2 corridas sin dejar de hacerlo). También impregne con el lubricante la parte superior roscada del recipiente, sin saturar la superficie.
- Coloque los 6 tornillos Bristol manualmente en forma diametralmente opuesta, con la mano apretarlos por los extremos opuestos del diámetro, cada una de las tres parejas en forma secuencial. Sujete el reactor de forma nivelada con una prensa para proceder a apretar los tornillos de la siguiente manera: Tome la llave Bristol en forma vertical y apriete uno hasta donde más pueda, luego haga lo mismo con el opuesto diametralmente; realice lo mismo con los otros dos diámetros. Luego tome la llave en forma horizontal y vuelva a apretar por diámetros. Vuelva a repasar con la llave Bristol de manera horizontal, hasta que ya no se tenga tolerancia en el ajuste de cada tornillo.
- Revise que la tapa del reactor se encuentre apretada, y luego desapriete la tapa del reactor un cuarto de vuelta.
- Introduzca el reactor dentro del horno.
- Coloque sobre la prensa (que debe encontrarse lo más abajo posible) la plancha de agitación magnética. Luego sobre la plancha coloque el reactor de manera tal que durante esta operación no pierda el nivel ya que se corre el riesgo de que se derrame la mezcla reaccionante entre el frasco de borosilicato y el reactor.
- Una vez tenga centrado el reactor con la chaqueta y la plancha de manera tal que las boquillas de las tapas concuerden con las respectivas líneas de muestreo e ingreso, suba la prensa hasta que cace con el tomamuestras líquido de primera manera y con la gaseosa de segunda forma.
- Apriete con los dedos las tuercas de conexión, y luego use las llaves de 9/16", 1/2" y la inglesa para garantizar un correcto ajuste.
- Abra la bala de nitrógeno y luego la válvula 3 hasta que el rotulo del manómetro indique que la presión sea de 15 bar, si la presión se mantiene por lo menos un minuto, entonces el sistema quedó bien sellado, de lo contrario es necesario revisar el ajuste de las

conexiones en orden inverso a como se dieron, hasta el peor de los casos en que sea necesario desmontar el reactor y destaparlo para cambiar la cinta de teflón del anillo de cobre.

- Coloque la termocupla en la posición indicada en la tapa del reactor, conecte la termocupla y el sistema de calentamiento de las resistencias de la chaqueta, al controlador de temperatura.
- Conecte la plancha de agitación y el controlador a la fuente eléctrica.

E.2 Arranque y Operación

- Realice al menos 4 purgas del sistema con nitrógeno, para lo cual cargue el sistema hasta 20 bar, y luego desfogue. Esto se debe hacer lo más lento y gradual posible, se recomienda un flujo de 30 ml/min durante 10 min.
- Fije la presión del sistema con la válvula 3 y teniendo en cuenta la presión autógena del mismo, para lo cual puede usar la Ley de Gay–Lussac, considerando el sistema isocórico con un factor de compresibilidad z_f para la condición final de dicha atmósfera, use la Ecuación (E.1):

$$P_i = \frac{T_i}{z_f T_f} P_f \quad (\text{E.1})$$

Donde P_f , y T_f son las condiciones en escala absoluta a las que se desea alcanzar el reactor (finales), y P_i y T_i las condiciones en escala absoluta que debo colocar de presión con la válvula 3 para presión y la temperatura que indica la termocupla. Si es necesario reducir la presión se desfoga al ambiente usando manejo de las válvulas 4 y 7. Tenga en cuenta que la presión a la que será sometido el sistema depende de la temperatura final, la cual debe garantizar que el aceite, el donante y el solvente de la masa reactiva se mantengan en fase líquida.

- Una vez haya fijado P_i con la válvula 3, entonces ingrese en el controlador, como set, la temperatura que desea alcanzar con la rampa de calentamiento. Mientras se alcanza dicho valor, es necesario revisar que la presión no supere el valor de 70 bar, que es la presión máxima de operación del sistema; de lo contrario es necesario desfogar lentamente el sistema teniendo cuidado de no evaporar líquido durante esta operación,

que se debe evitar en lo posible. Se debe tener cuidado de que la válvula de tres vías (5) del tomamuestras líquido este en la posición tal que no salga líquido del sistema.

En cuanto a la presión del sistema, ésta debe ser mayor que la de saturación para garantizar que la reacción se dé en fase líquida y que el donante no se evapore. El análisis termodinámico arrojó que para el ácido fórmico se propone evaluar con temperaturas desde 200°C hasta 240 °C para lo cual la presión debe ser mayor a 20,9 bar, mientras que para el etanol desde 150 °C hasta 210 °C para lo cual la presión debe ser mayor a 35,6 bar. Se recuerda que la máxima presión del sistema es de 70 bar (1000 psi) además que el punto crítico para el ácido fórmico es 314,85 °C y 58,07 bar, mientras que para el etanol es 240,77 °C y 61,48 bar. De acuerdo a lo anterior, y pensando que cuando se desarrolle la desoxigenación favoreciendo la HDO sobre la DCX/DCN en la etapa posterior, se trabajará a bajas temperaturas, en este caso a 200 °C, de hecho muchos estudios han realizado la generación por CTH a temperatura ambiente; por lo que considerando el equilibrio líquido-vapor⁸⁸, la presión del sistema mínima debe ser de 10,6 bar para el ácido fórmico y de 29,5 bar para el etanol. La rampa de calentamiento es de 10 °C/min.

- Cuando se alcance P_f y T_f inicie la agitación del sistema llevando el agitador magnético hasta el valor definido, lo cual se recomienda hacer de manera gradual y lenta, poniendo atención a que se active el agitador, lo cual se puede detectar con el sonido que emite por el movimiento del agitador al girar y friccionar. Este momento define el inicio para contabilizar el tiempo de reacción.
- De acuerdo al tiempo de reacción definido, programe el temporizar para el apagado automático del calentamiento y la agitación. Se recomienda hacer un seguimiento de la evolución de la temperatura y presión del sistema para lo cual se ha elaborado un formato que contiene toda la información necesaria del ensayo (rotulo, masas y condiciones), lo cual permite tener un control a manera de bitácora para revisar la estabilidad del sistema durante el ensayo, esto desde el momento en el que se inicia el calentamiento.

⁸⁸ Para la expresión de la presión de vapor en función de la temperatura, se tomó como modelo la *Ecuación de Wagner* modificado por *Ambrose & Ghlassee*, con las consantes para ambos donantes disponibles en (Poling et al., 2001).

- Si va a realizar muestreos, tenga en cuenta el correcto manejo de válvulas. Para las muestras gaseosas, esto se hace con el manejo de válvulas 4, 8, 9 y 10, mientras que para las líquidas, se opera la válvula 6. Para la extracción de muestra gaseosa, esta se debe aislar entre la válvula 5 y 10, manejando una adecuada presión que permita llenar la jeringa cromatográfica. Solo inyectar la aguja en la septa, se recomienda mantener el embolo levemente oprimido.
- Mientras lleva la muestra al CG, inyecte la aguja de la jeringa en una septa de manera transversal al borde de la misma, atravesando diametralmente.
- Tome las muestras que considere necesario y analícelas.

E.3 Apagado y desmonte

- Si no dejó el apagado automático, apague el horno y la agitación. Desconecte el sistema de calentamiento del controlador de temperatura. Cuando el sistema esté frío a máximo 40 °C y la temperatura ambiente, tome las muestras gaseosas necesarias para análisis.
- Desfogue el sistema hasta presión atmosférica. Hágalo lentamente.
- Desmonte el sistema en orden inverso a como fue preparado.
- Revise todos los elementos, límpielos y deje todo en orden.
- Inspeccione el estado final de la mezcla.
- Pese el vaso con la masa contenida.
- Separe y los residuos viértalos en el lugar indicado.

Anexo F

Protocolos para Operación de Cromatógrafos

F.1 GC Hewlett Packard 5890 (Series A)

El cromatograma “típico” para la columna y las condiciones descritas en la Sección

3.2.4.1 “Gases Permanentes” se muestra en la Figura F-1:

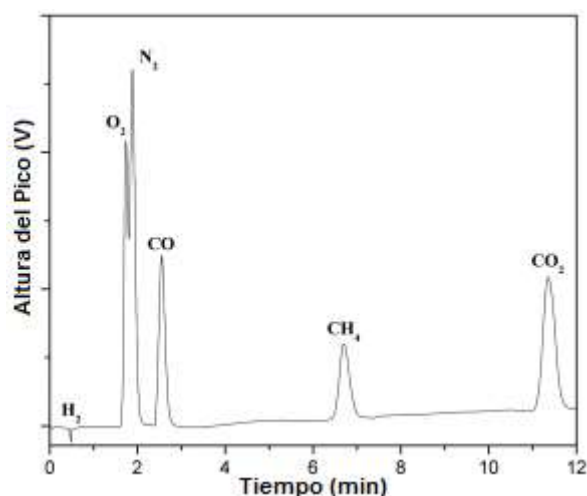


Figura F-1. Cromatograma gases permanentes.

Se observa que el pico del hidrógeno está invertido porque la conductividad de éste es menor a la del carrier, He. Calibraciones para H₂, CO, CH₄ y CO₂ fueron realizadas en este cromatógrafo con la respectiva columna, determinaron los tiempos de retención promedio bajo las condiciones establecidas para cada una de las especies señaladas anteriormente, los cuales son presentados en la Tabla F-1:

Tabla F-1. Tiempos de retención.

Especie	H ₂	O ₂ , N ₂	CO	CH ₄	CO ₂
Tiempo de retención, min	0,373	1,836	2,600	6,778	11,631

Tanto los factores de respuesta, f_R , como los coeficientes de determinación, R^2 , para cada una de las especies gaseosas se encuentran disponibles en la Tabla F-2, los cuales provienen del ajuste lineal de las curvas de calibración de la Figura F-2. Esto se realizó con un estándar externo que se modeló con la siguiente Ecuación (F.1):

$$A = f_R y \tag{F.1}$$

donde A , es el área del pico, en mV·s, e y la fracción molar (o también volumétrica), en %, del gas respectivo en la mezcla.

Tabla F-2. Factores de respuesta.

Especie	H ₂	O ₂ , N ₂	CO	CH ₄	CO ₂
f_R [mV·s/(mol i/mol total)]	7,26	380,28	279,89	275,74	312,02
R^2	0,9996	0,9993	0,9989	0,9968	0,9989

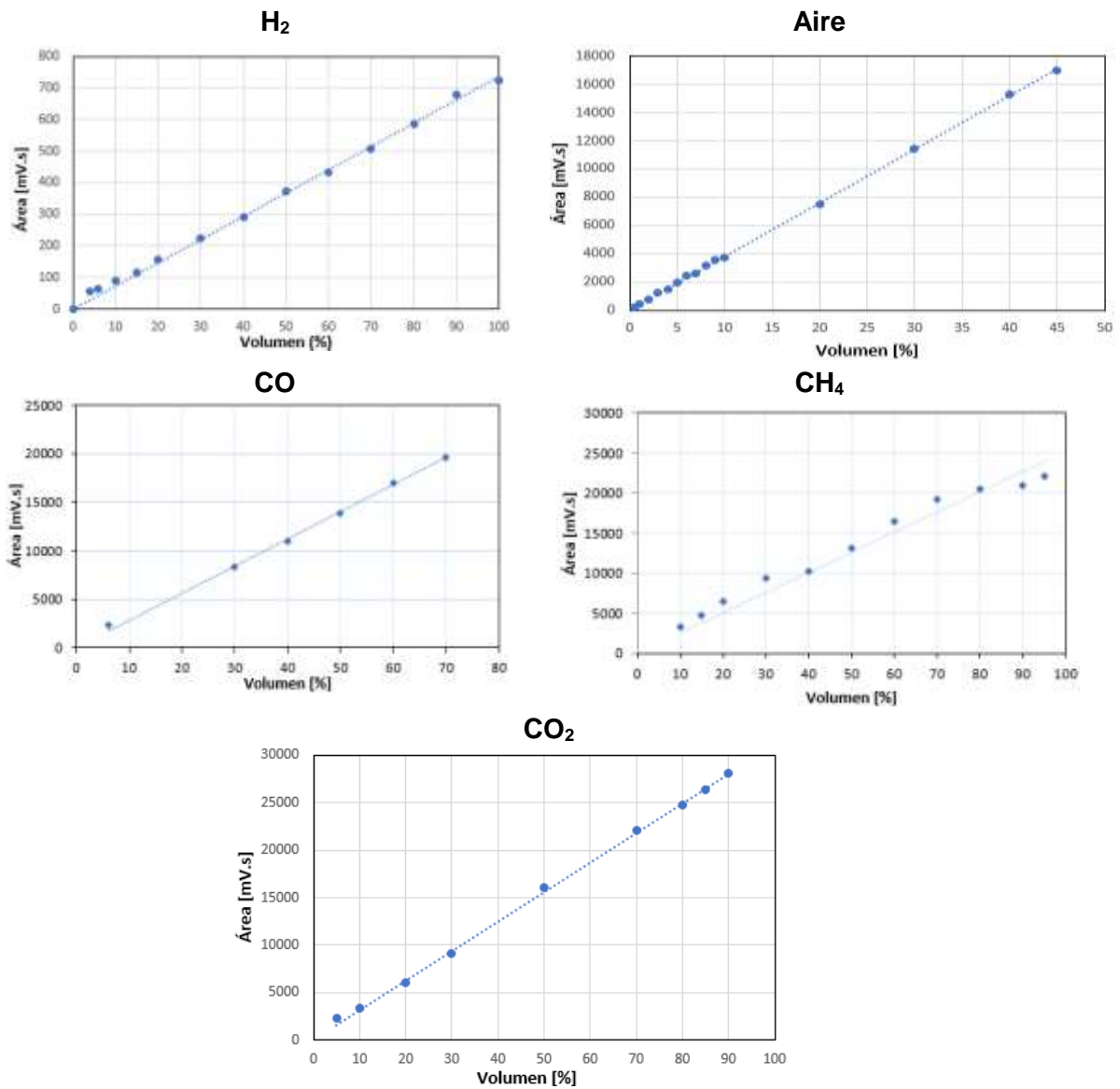


Figura F-2. Curvas de calibración para gases permanentes.

Los pasos para iniciar, operar y apagar el cromatógrafo HP 5890 son:

F.1.1 Arranque

- Inscríbase en el formato de registro para el control del ingreso al Laboratorio.
- Abrir el cilindro de He, y registrar tanto la presión de alta como de baja; hacer lo mismo en el punto de laboratorio verificando que la aguja del rotulo del manómetro se encuentre en la posición indicada, de lo contrario mover lentamente el regulador. Luego abrir la válvula de He que alimentan el cromatógrafo.
- Tan pronto como la presión llegué a 5 psi en el rotulo superior, prender el Equipo e inscríbase en el formato de control de uso.
- La temperatura del Horno, por defecto, debe estar en 30 °C. Si no es así, fijarla.
- Fije la **temperatura del inyector A** en 150 °C y presione ENTER en el mando de control.
- Fije la **temperatura del detector A** en 230 °C y presione ENTER en el mando de control.
- Tan pronto como se alcancen estas dos temperaturas, prenda el **detector A**, para lo cual coloque DETECTOR A en ON. A penas suceda esto se escuchará un sonido característico, indicando que el detector se prendió.
- Oprima SIGNAL 1 para observar la estabilización del sistema, empezará a observar el decrecimiento de la lectura numérica.
- Inicie el computador (Clave: *maveun*), abra el software **Clarity Lite** y allí despliegue la opción de *Detección de Señal* y Abrir *Cromatograma*.

F.1.2 Operación

- Una vez la lectura indicada por SIGNAL 1 sea menor a 20 es posible realizar la inyección de la muestra gaseosa.
- Inyecte 0,1 ml por el inyector A.
- Tenga oprimido el embolo de la jeringa mientras rápidamente oprime START e inmediatamente oprima también el botón ROJO de la parte Inferior del tablero de control.

- Cuente hasta tres y retire la jeringa de la septa de inyección.
- Cada vez que realice una inyección regístrela en el control de operación del equipo, ya que esta información es importante para el mantenimiento del mismo y el cambio de la septa de inyección, la cual debe servir entre 150 y 200 inyecciones.
- En el software defina la ubicación y nombre del cromatograma obtenido.
- Analice el cromatograma para observar si la inyección fue correcta, ya que si sale una gráfica con línea disruptiva significa la presencia de ruido en la señal por lo que es necesario volver a inyectar.
- Una vez pase el tiempo de detección puede inyectar una nueva muestra, lo cual puede observar en la ventana del software o en SIGNAL 1.

F.1.3 Apagado

Los pasos son en orden inverso al procedimiento de encendido del cromatógrafo:

- Apague el detector oprimiendo **DETECTOR A** en **OFF** ante lo cual el ruido característico desaparecerá.
- Coloque la temperatura del **detector A** en OFF y oprima ENTER.
- Coloque la temperatura del **inyector A** en OFF y oprima ENTER.
- Cuando la temperatura del **detector A** sea inferior a 60 °C puede apagar el equipo.
- Cierre las válvulas de entrada del helio al cromatógrafo.
- No olvide guardar, cerrar el software apagar el computador.
- Dejar todo en orden.

F.2 GC Agilent 6820

El cromatograma con los picos esperados según la columna y las condiciones descritas en la Sección 3.2.4.2 “Hidrocarburos y Aceite de Palma” se muestra en la Figura F-3:

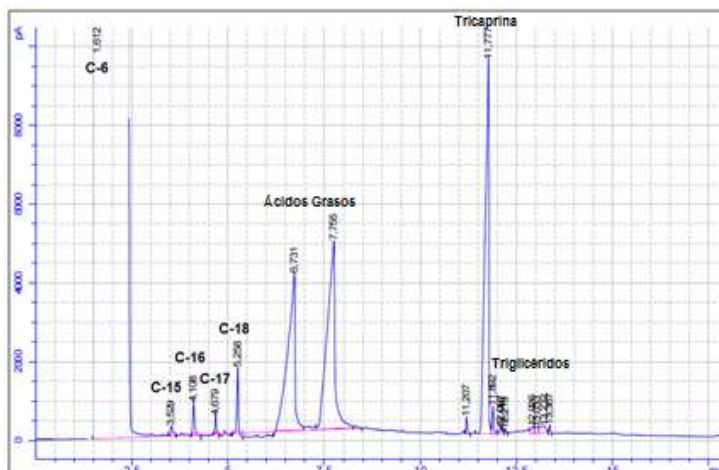


Figura F-3. Cromatograma Hidrocarburos y Aceite de Palma.

Los factores de respuesta, f_R , los tiempos de retención relativos, t_{rel} , y los coeficientes de determinación, R^2 , para cada una de las especies se encuentran disponibles en la Tabla F-3, los cuales provienen del ajuste lineal de las curvas de calibración de la Figura F-4. Esto se realizó usando la tricaprina como estandar interno (is), para hacer la regresión a partir de la siguiente Ecuación (F.2):

$$\frac{m}{m_{is}} = f_R \left(\frac{A}{A_{is}} \right) \quad (F.2)$$

donde A , es el área del pico, en pA·s, y m la masa de la especie respectiva en la mezcla.

Tabla F-3. Factores de respuesta y tiempos relativos de especies en la fase líquida.

Especie	f_R	t_{rel} [min]	R^2
C-12	0,4192	2,40	0,9997
C-15	0,4751	5,00	0,9976
C-16	0,4836	5,6	0,9991
C-17	0,5115	6,00	0,9999
C-18	0,5237	6,50	0,9999
P	1,0035	15,40	0,9934
C16:0	0,6774	7,51	0,9981
C18:0	0,7928	8,21	0,9971
C18:1	0,8896	8,10	1,0000
TC	-	11,76	-

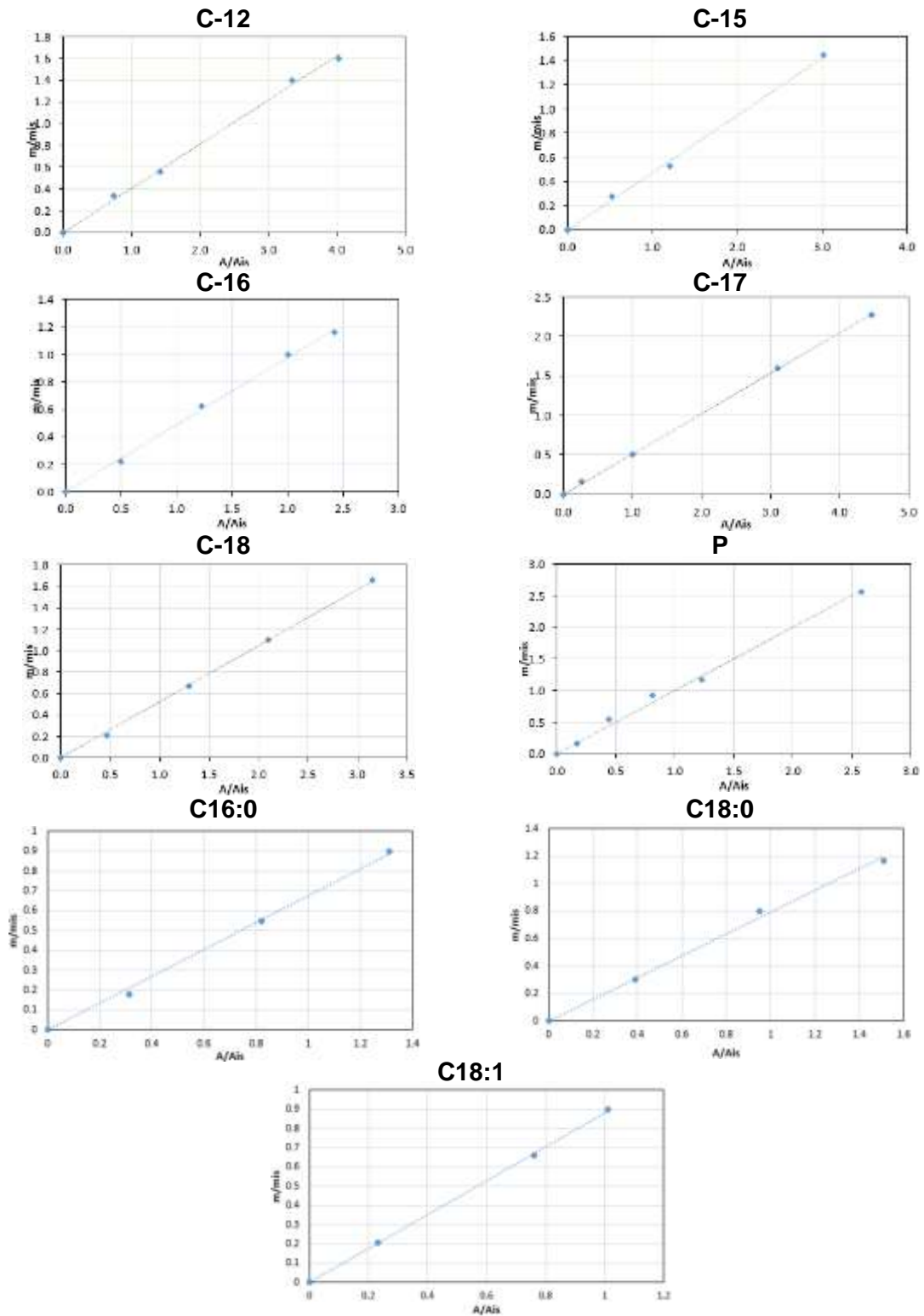


Figura F-4. Curvas de calibración para especies de la fase líquida.

F.2.1 Arranque

- Inscríbase en el formato de registro para el control del ingreso al Laboratorio, así como también de uso del equipo.
- Abrir los cilindros de hidrógeno y nitrógeno. Retirar agua al compresor del aire. Registrar las presiones de alta y baja de estas tres fuentes de gases. Hacer lo mismo con las de ingreso al laboratorio, verificar que se encuentren en el valor señalado, de lo contrario mover lentamente el regulador.
- Abrir la válvula de nitrógeno de la línea de alimentación (debe estar alrededor de 62 psi) y el manómetro del equipo debe marcar 2 psi aproximadamente. Si esta presión no se mantiene, es porque puede haber una fuga en el puerto de inyección por lo que se debe apretar y/o cambiar la septa.
- Encender el equipo, y colocar la temperatura del horno en 50 °C, dándole OVEN, 50°C, ENTER.
- Medir el caudal de nitrógeno usando el flujómetro de burbuja acoplándolo con la válvula respectiva a la salida del FID a través de la manguera. El caudal debe ser de 4 ml/min, sino mover el regulador de la línea de ingreso al equipo. Esperar al menos 5 min para volver a hacer la lectura. La lectura de tiempo se da cuando la burbuja pasa de 0 a 1 en el flujómetro de vidrio.
- Una vez se tiene el caudal de hidrógeno deseado, abrir la válvula de la línea de alimentación de hidrógeno, así como dar el ingreso al equipo abriendo la perilla de entrada. La presión debe estar en la entrada del equipo en 26 psi, de lo contrario manipule la válvula del ingreso al equipo que queda en la parte posterior del mismo.
- Medir el caudal de hidrógeno con el mismo flujómetro de burbuja, el cual debe quedar en 40 ml/min; como el de nitrógeno estaba en 4 ml/min, entonces el total será de 44 ml/min. Para la medición debe pasar la burbuja de 0 a 10, y marcar el tiempo, que con el cronómetro del equipo será un registro flujo de 4,40, que multiplicado por 10, sea de 44,0 ml/min; como el paso de 0 a 1 es tan rápido, si se hace desde 1 a 10 la medición del tiempo, en el equipo debe marcar 4,89. Para ajustar el valor manipule la válvula ubicada en el manómetro para hidrógeno.

- Finalmente abrir la válvula de la línea de aire, y permita también el ingreso al equipo; una vez en el equipo verificar que el manómetro de entrada este marcando alrededor de 40 psi, de lo contrario regular el valor con la perilla ubicada en a parte inferior.
- Medir el flujo de aire que debe ser de 356 ml/min. Considerando además el nitrógeno e hidrógeno, el total sería de $4+40+356=400$ ml/min. Midiendo con el flujómetro entre las marcas de 10 y 100, el medidor del equipo debe registrar 4,44. Ajuste este valor con la perilla del manómetro de ingreso de aire. Desconecte el flujómetro de la salida del FID retirando la válvula.
- Inicie el computador respectivo (Clave: *Agilent6820*), prenda la máquina virtual en *Oracle*, *iniciar*, *mostrar*, dar activar al dispositivo desconocido que es el reconocimiento del equipo. Abra el software **Cerity** y allí despliegue la opción de *Instrumento*, *Estado*, *Transferir*, seleccione el método a usar, en este caso “*Análisis Biodiésel Alejandro*” y de OK.
- En el equipo coloque el lector de la temperatura del *Back Detector*, cuando esta llegue a 300 °C, encender la chispa, oprimiendo el botón FID IGNITOR, lo cual debe dar un sonido característico cuando inicia la combustión del hidrógeno. Verifique colocando un lente a la salida del FID, el cual debe empañarse, de lo contrario debe reintentar el encendido, de no lograrse es necesario revisar el FID el cual puede estar muy sucio.
- En el software **Cerity** registre la muestra a inyectar para lo cual coloque *Muestra*, *Editar*, *Nombre*; este último por lo general es “*fecha_nombre*”, y verifique que esté relacionado con el método seleccionado. La primera y la última inyección es la de hexano que sirve como agente de limpieza; además permite verificar el buen funcionamiento del equipo observando el pico generado en el tiempo de residencia esperado.
- Cuando en la opción *Instrumento*, *entrada de muestra*, aparece un aviso de PRE-ANÁLISIS en letra verde, es porque el equipo ya está listo para la inyección.
- Como la inyección es manual, prepare la inyección, tomando (1 µl) de la muestra con una jeringa de inyección cromatográfica (en este caso una *SGE* de 5 µl). La jeringa debe purgarse con hexano antes y después de albergar la muestra al menos 3 veces. Cuando tome la muestra verifique que la columna de líquido dentro de la jeringa no tenga burbujas de aire.

F.2.2 Operación

- Inserte con firmeza y rapidez la aguja de la jeringa en el puerto de inyección, una vez lo logre presione el embolo, cuente mentalmente 1, 2, 3 y oprima START, cuente seguidamente 1001, 1002, 1003, 1004 y 1005 y retire la jeringa. Se recomienda hacer este procedimiento con guante para no contaminar la aguja de la jeringa.
- Para mirar el avance de la cromatografía, en “Representación en tiempo real” puede visualizar el cromatograma.
- En el software defina la ubicación y nombre tanto de la data como del cromatograma obtenido.
- Para extraer un cromatograma como pdf vaya a reprocesar, seleccione la muestra de la lista, de clic derecho sobre el cromatograma, de número de páginas 1 y aceptar. Finalmente Aceptar, Imprimir y Guardar. La imagen del cromatograma se puede reprocesar eliminado ruido por ancho y alto de picos despreciables.
- Para extraer la información del equipo use una USB formateada, En la máquina virtual, copie la información de interés como la data (txt) o la imagen del cromatograma (pdf) en Mi PC, muestras GC “vboxsrv”. Minimice la máquina virtual y verifique que en la carpeta “Muestras GC” esté la información. Finalmente, envíe a la USB.
- Inyecte una muestra de n-hexano.

F.2.3 Apagado

Los pasos son en orden inverso al procedimiento de encendido del cromatógrafo:

- Inyecte una muestra de n-hexano para limpieza.
- Cuando se termine el procesamiento de la purga con hexano, apenas vaya a iniciar el enfriamiento, cambie el método que se había seleccionado por el “Enfriamiento”, en la opción *Instrumento, Estado* del **Cerity**.
- Cierre inmediatamente la perilla de ingreso de hidrógeno al equipo y también la válvula de la línea de alimentación.
- Una vez tanto la temperatura del detector (Back Detector) como del inyector (Front Inlet) sean iguales o menores a 80 °C, cierre el aire en el equipo y en la válvula de alimentación.

- Apague el equipo.
- Cierre la válvula de la línea de alimentación de nitrógeno.
- Cierre los cilindros de gases.
- No olvide guardar, cerrar el software y apagar el computador.
- Dejar todo en orden.

Anexo G

Cálculo de la Relación Estequiométrica H₂/AP

G.1 Perfil de Ácidos Grasos del AP

El perfil de ácidos grasos reportado del Aceite de Palma (AP) por (Lam & Lee, 2011) se transforma de base másica a molar, para lo cual se hace primero una normalización, como se aprecia en al Tabla G-1.

Tabla G-1. Perfil de ácidos grasos para el aceite de palma.

Ácido Graso	Tipo	Formula	M [g/mol]	% m	% m'	% mol
Laurico	C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200,31776	0,1	0,10	0,14
Mirístico	C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228,37092	1,0	1,01	1,19
Palmítico	C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,42408	42,8	43,23	45,48
Esteárico	C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,47724	4,5	4,55	4,31
Oleico	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,46136	40,5	40,91	39,07
Linoleico	C18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280,44548	10,1	10,20	9,81
Σ				99,0	100,00	100,00

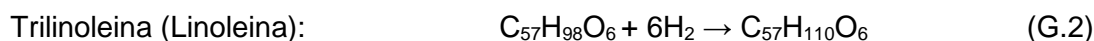
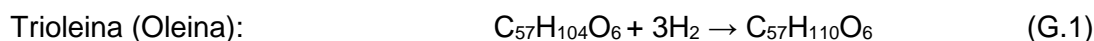
G.2 Consideraciones

- Conversión del 100% tanto para la generación de hidrógeno como las reacciones de hidrotratamiento.
- Selectividad: En la desoxigenación del aceite de palma, la única ruta es HDO o la DCX, mientras que los donantes solo se descomponen por la ruta de generación de hidrógeno.
- Se desprecia el hidrógeno que se pueda generar por APR, es decir solo se considera por CTH.
- Base de cálculo: 100 moles de ácidos grasos presentes en el aceite de palma.
- Se asume una composición hipotética de triglicéridos para el aceite de palma, pero que contiene las 100 moles de ácidos grasos presentes. Es decir, después de la hidrogenación e hidrogenólisis se obtiene la misma composición de ácidos grasos, resultado similar si se partiera del perfil lipídico (o de glicéridos) del aceite de palma.

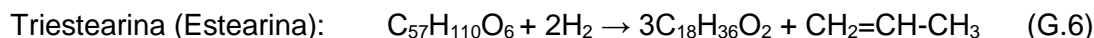
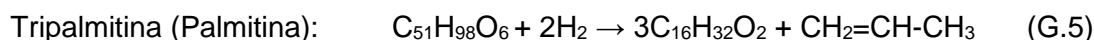
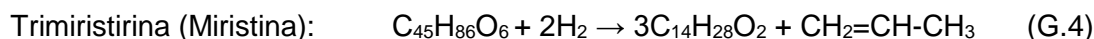
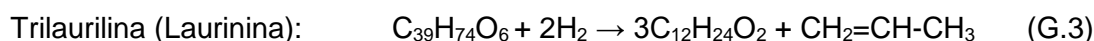
G.3 Reacciones

Teniendo en cuenta el mecanismo de hidrotreamiento de triglicéridos de la Figura 1-2 (Veriansyah et al., 2012), se plantean la composición hipotética de triglicéridos para encontrar el consumo de hidrógeno en la hidrogenación y en la hidrogenólisis. Con base en estos triglicéridos se presentan a continuación las conversiones.

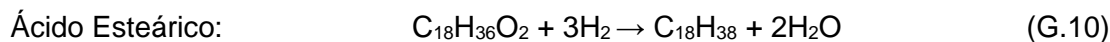
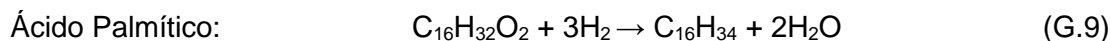
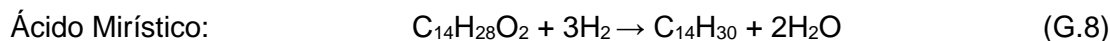
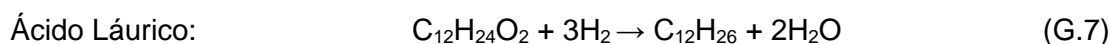
G.3.1 Hidrogenación de Triglicéridos Insaturados



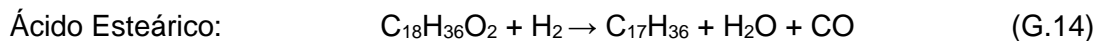
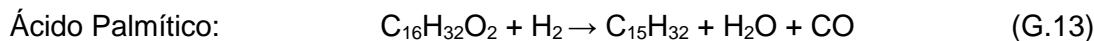
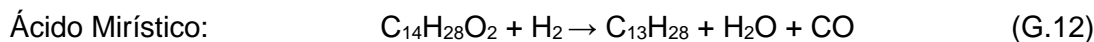
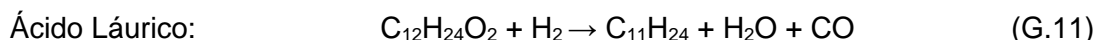
G.3.2 Hidrogenólisis de Triglicéridos Saturados



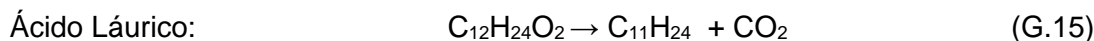
G.3.3 Hidrodesoxigenación (HDO) de Ácidos Grasos Saturados

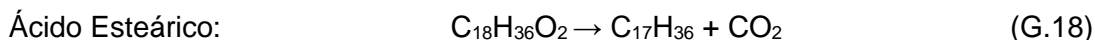
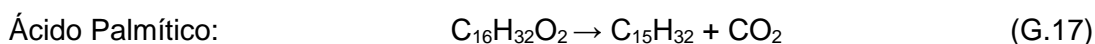
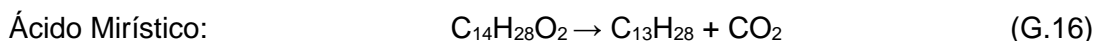


G.3.4 Descarboxilación (DCN) de Ácidos Grasos Saturados



G.3.5 Descarboxilación (DCX) de Ácidos Grasos Saturados





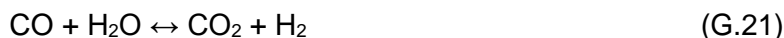
G.3.6 Hidrogenación de Propileno



G.3.7 Metanación (M)



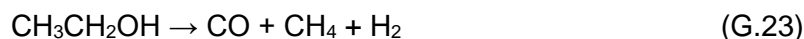
G.3.8 Desplazamiento de Agua por Gas (WGS)



G.3.9 Descarboxilación (DCX) del Ácido Fórmico



G.3.10 Metanación del Etanol



G.3 Perfil Hipotético de Triglicéridos

Partiendo de la base de cálculo de 100 mol de ácidos grasos, se realizan los cálculos estequiométricos con las respectivas Ecuaciones (F.1-F.6), con el cálculo hacia atrás. Con ello se van a determinar las moles de cada uno de los triglicéridos para tener el perfil hipotético, como se puede apreciar en la Tabla G-2.

Tabla G-2. Perfil lipídico hipotético para el aceite de palma.

Triglicérido	Formula	M [g/mol]	moles	% mol	% m
Laurina	C ₃₉ H ₇₄ O ₆	639,00126	0,04534071	0,14	0,10
Miristina	C ₄₅ H ₈₆ O ₆	723,16074	0,39771046	1,19	1,02
Palmitina	C ₅₁ H ₉₈ O ₆	807,32022	15,15977579	45,48	43,33
Estearina	C ₅₇ H ₁₁₀ O ₆	891,4797	1,43672220	4,31	4,53
Oleina	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	885,43206	13,02278266	39,07	40,83
Linoleina	C ₅₇ H ₉₈ O ₆	879,38442	3,27100151	9,81	10,18
	Σ	847,30	33,33333333	100,00	100,00

Se puede observar que la masa molar promedio del aceite de palma bajo el perfil de ácidos grasos es de 847.30 g/mol.

G.4 Ruta HDO

G.4.1 Balance

En la Tabla G-3 se puede apreciar el balance para esta ruta.

Tabla G-3. Balance de masa para HDO.

Consumo de aceite	33,33	mol	TG	=	28243,44	g
Consumo de hidrogeno	458,69	mol	H ₂	=	924,67	g
Total Reactivos	492,02	mol		=	29168,11	g
Agua generada	200,00	mol	H ₂ O	=	3603,06	g
Hidrocarburos generados	133,33	mol	HC	=	25565,06	g
<i>dodecano</i>	0,14	mol	C ₁₂ H ₂₆	=	23,17	g
<i>tetradecano</i>	1,19	mol	C ₁₄ H ₃₀	=	236,70	g
<i>hexadecano</i>	45,48	mol	C ₁₆ H ₃₄	=	10298,39	g
<i>octadecano</i>	53,19	mol	C ₁₈ H ₃₈	=	13536,94	g
<i>propano</i>	33,33	mol	C ₃ H ₈	=	1469,85	g
Total Productos	333,33	mol		=	29168,11	g

G.4.2 Relación Teórica

Partiendo de los resultados de la anterior Tabla se puede calcular la relación teórica o estequiométrica H₂/AP:

$$\frac{H_2}{AP} = \frac{458,69 \text{ mol}}{28,24344 \text{ kg}} = 16,24 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Es decir que para la HDO del aceite de palma la relación teórica o estequiométrica requerida es de **16,24 mol H₂/kg AP**.

G.5 Ruta DCN

G.5.1 Balance

En la Tabla G-4 se puede apreciar el balance para esta ruta.

Tabla G-4. Balance de masa para DCN.

Consumo de aceite	33,33	mol	TG	=	28243,44	g
Consumo de hidrogeno	258,69	mol	H ₂	=	521,50	g
Total Reactivos	292,02	mol		=	28764,94	g
Agua generada	100	mol	H ₂ O	=	1801,53	g
Monoxido generado	100	mol	CO	=	2801,01	g
Hidrocarburos generados	133,33	mol	HC	=	24162,40	g
<i>undecano</i>	0,14	<i>mol</i>	<i>C₁₁H₂₄</i>	=	21,26	<i>g</i>
<i>tridecano</i>	1,19	<i>mol</i>	<i>C₁₃H₂₈</i>	=	219,97	<i>g</i>
<i>pentadecano</i>	45,48	<i>mol</i>	<i>C₁₅H₃₂</i>	=	9660,47	<i>g</i>
<i>heptadecano</i>	53,19	<i>mol</i>	<i>C₁₇H₃₆</i>	=	12790,84	<i>g</i>
<i>propano</i>	33,33	<i>mol</i>	<i>C₃H₈</i>	=	1469,85	<i>g</i>
Total Productos	333,33	mol		=	28764,94	g

G.5.2 Relación Teórica

Partiendo de los resultados de la anterior Tabla se puede calcular la relación teórica o estequiométrica H₂/AP:

$$\frac{H_2}{AP} = \frac{258,69 \text{ mol}}{28,24344 \text{ kg}} = 9,16 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Es decir que para la DCN del aceite de palma la relación teórica o estequiométrica requerida es de **9,16 mol H₂/kg AP**.

G.6 Ruta DCX

G.6.1 Balance

En la Tabla G-5 se puede apreciar el balance para esta ruta.

Tabla G-5. Balance de masa para DCX.

Consumo de aceite	33,33	mol	TG	=	28243,44	g
Consumo de hidrogeno	158,69	mol	H ₂	=	319,91	g
Total Reactivos	192,02	mol		=	28563,35	g
Dióxido de carbono generado	100,00	mol	CO ₂	=	4400.95	g
Hidrocarburos generados	133,33	mol	HC	=	24162.40	g
<i>undecano</i>	0,14	<i>mol</i>	<i>C₁₁H₂₄</i>	=	21.26	<i>g</i>
<i>tridecano</i>	1,19	<i>mol</i>	<i>C₁₃H₂₈</i>	=	219.97	<i>g</i>
<i>pentadecano</i>	45,48	<i>mol</i>	<i>C₁₅H₃₂</i>	=	9660.47	<i>g</i>
<i>heptadecano</i>	53,19	<i>mol</i>	<i>C₁₇H₃₆</i>	=	12790.84	<i>g</i>
<i>propano</i>	33,33	<i>mol</i>	<i>C₃H₈</i>	=	1469.85	<i>g</i>
Total Productos	333,33	mol		=	28563,35	g

G.5.2 Relación Teórica

Partiendo de los resultados de la anterior Tabla se puede calcular la relación teórica o estequiométrica H₂/AP:

$$\frac{H_2}{AP} = \frac{158,69 \text{ mol}}{28,24344 \text{ kg}} = 5,62 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$$

Es decir que para la DCX del aceite de palma la relación teórica o estequiométrica requerida es de **5,62 mol H₂/kg AP**.

G.6 Requerimiento Estequiométrico de Donantes

De acuerdo a las ecuaciones para la descarboxilación del ácido fórmico (G.22) y la metanación del etanol (G.23), se observa que para generar un mol de gas hidrógeno se requiere una mol de donante, y considerando las masas molares del ácido fórmico (46,03 g/mol) y la del etanol (46,07 g/mol) son prácticamente iguales, entonces se requieren las mismas cantidades estequiométricas de donante, en moles y en masa. En la Tabla G-6 se pueden observar una compilación de estos valores.

Tabla G-6. Requerimientos estequiométricos para el donante (ácido fórmico o etanol).

Ruta	Relación teórica [mol H ₂ /kg AP]	Donante teórico [g donante/g AP]
HDO	16,24	0,7480
DCN	9,16	0,4220
DCX	5,62	0,2590

Anexo H

Fenómenos de Transporte

Debido a que se desarrolla un proceso heterogéneo, la transferencia de masa al exterior o al interior de la partícula podría controlar o limitar la velocidad del proceso. Sin embargo, algunos autores han demostrado que la velocidad de estos procesos no es influenciada por limitaciones de transferencia de masa a través de la fase líquida (Thomas & Thomas, 1997).

Para la evaluación de estas limitaciones a través de los diferentes criterios se requieren cálculos basados en propiedades del catalizador (tamaño de partícula, porosidad de partícula y de lecho, densidad, tortuosidad, factor de restricción), termodinámicas (de equilibrio de fases: solubilidad, concentraciones), de transporte (difusividades, conductividades térmicas coeficientes de transferencia de masa, coeficientes de transferencia de calor) y cinéticas (orden de reacción, velocidades).

Los datos anteriores pueden ser hallados por correlaciones, por ejemplo con la ecuación de Krichevsky-Kasarnovsky se pueden determinar las solubilidades de gases poco solubles, como el H_2 , a altas presiones, en solventes no volátiles (Quiroga, 2004), también se recomienda predecir dicha concentración empleando la ecuación de Peng-Robinson (Afonso et al., 2022). Valores típicos para la tortuosidad y factor de restricción de catalizadores han sido empleados en diferentes análisis (Scott Fogler, 2021). En cuanto a las difusividades se pueden estimar con la relación de Stokes-Einstein, Wilke-Chang a nivel extrapartícula, (Chiappero et al., 2011), (Poling et al., 2001), (Andersson et al., 1974), y a nivel de poros con el modelo de Knudsen (Browning et al., 2016). También están disponibles valores medidos experimentalmente que se han reportado en compendios de propiedades fisicoquímicas (IRC & NAS, 2003). En la Tabla H-1 hay algunos casos reportados en la literatura de sistemas reactivos específicos donde se evaluaron limitaciones de transporte.

Tabla H-1. Casos de evaluación de limitaciones de transporte de masa y calor.

Materia Prima	Catalizador	Condiciones	Limitaciones	Referencia
Metil estearato	1% Pt/Al ₂ O ₃	300-350 °C, 6,9 bar H ₂ , 500 rpm, 5 h, reactor de 300 ml, 1 g catalizador, 4,7 g FAME/134 ml tetradecano	La transferencia de masa (extra e intrapartícula) no limita la reacción	(Do et al., 2009)
Aceite de girasol Aceite de canola	0.7% Pd-0.3% S/SBA-15	Hidrogenación de aceites: 1500 rpm, reactor de 600 ml, 0,035 g Pd/L aceite, 130°C, 1 h, 9 bar H ₂	A la transferencia de masa intrapartícula para el H ₂ , pero no para triglicéridos.	(Kemache et al., 2010)
Ácidos palmítico	5% Pt/C 5% Pd/C (Sigma Aldrich)	DCX hidrotermal a 330 °C, 1 h. reactor de 1,67 ml al 95% con H ₂ O, 50 mg de ácido palmítico y 15 mg de catalizador	Ninguna de masa, ni extra ni intra partícula.	(Fu, Lu, et al., 2011), (Fu et al., 2010)
Aceite de coco Aceite de palmiste	Pt, Sn, PtSn o PtSnK / Al ₂ O ₃ y SiO ₂	320 °C, 6 h, 500 rpm, reactor de 300 ml, 2,5 g catalizador/150 ml reacción (20 ml de reactivos y 130 ml de solvente), partículas de 0,18 mm	No ocurre al transporte de masa intrapartícula.	(Chiappero et al., 2011)
Triglicéridos insaturados	5% Pd/C	Reactor de 45 ml (89 mm alto y 22 de diámetro), con 1.2 mmol alimento, 25 ml H ₂ O, 0,25 g catalizador, 250 °C, 600 rpm, presión autógena, 20 h	Se desprecia la difusión intrapartícula de H ₂ .	(Hollak et al., 2014)
Ácido palmítico	1% Pt/Al ₂ O ₃	350 °C, 34 bar, reactor con diámetro interno de 0,762 mm, y altura entre 3-13,3 cm. 29,4 mg de catalizador	Ni de masa (externas, internas), ni de calor interpartícula (radial o axial)	(L. Zhou & Lawal, 2017)
Ácido esteárico	NiMo/Al ₂ O ₃	275-325 °C, 40-70 bar H ₂ , 1000 rpm, reactor de 300 ml, 150 ml de soln. 5% ácido esteárico/dodecano, 0,4 g catalizador de 175 μm y 1000 kg/m ³	La resistencia a la transferencia de masa intrapartícula no puede ser despreciada.	(Arora et al., 2019)
Ácido oleico	PdCu/C	360 °C, [A. oleico]=3,6 M, Tetralina/oleico 1:1 (m), 0,5-3,5 g de catalizador, reactor tubular 545 mm largo X 52,5 mm diámetro interno.	No hay limitaciones externas ni internas, para transferencia de masa y tampoco de calor.	(Cheah, Yusup, et al., 2020)
TOFA	5% Pd/C (Sigma-Aldrich)	326 °C, 2 h, reactor de 14 ml ocupado al 70% con H ₂ O, TOFA 3% respecto a H ₂ O, catalizador 18% respecto a TOFA. Soln. ácido fórmico al 2.5%	A la transferencia de masa extrapartícula y difusión interpartícula.	(Konwar et al., 2020)
Ácido oleico	Mo ₂ C-Ni/γ-Al ₂ O ₃	275-400 °C, 1 h, , 800 rpm, 5 MPa H ₂ , reactor de 300 ml, 0,6 g de catalizador como polvo fino (<0,1 mm), 30 g oleico	No hay limitaciones internas (se mitigan) ni externas por transferencia de masa.	(Lourenço et al., 2021)
Ácido esteárico	NiMo/Al ₂ O ₃	300-325 °C, 7-70 bar H ₂ , 1000-1200 rpm, 8% ácido esteárico, catalizador de 175 μm y 1000 kg/m ³	No en transporte de masa: interfacial gas-líquido, extrapartícula, intrapartícula.	(Afonso et al., 2022)

H.1 Transferencia de Masa

El análisis de los fenómenos de transferencia de masa tiene como propósito identificar si se presentan limitaciones del transporte de materia durante el proceso heterogéneo de desoxigenación por hidroprocesamiento in situ vía CTH+APR del aceite de palma, en el cual se involucran ambas fases, como la fase sólida (catalizador). Por tanto en el análisis de la transferencia de masa se revisa el paso de los reactivos como los triglicéridos y el donante, desde la fase líquida hacia la interfase del catalizador (extrapartícula), y luego desde la superficie del catalizador hasta los sitios activos (intrapartícula), siendo una partícula porosa (Kemache et al., 2010).

H.1.1 Extrapartícula

En este caso la transferencia de masa a través de la interfase líquido-sólido es afectada por la velocidad de flujo; para evaluar si ocurre esta limitación se puede hacer el estudio experimental variando la velocidad de flujo superficial, la cual depende de los flujos de gas y líquido, el tamaño del reactor (altura y diámetro interno), la cantidad de catalizador, el tamaño de partícula catalítica, el nivel de agitación, el tiempo de residencia, la relación gas líquido, la relación solvente sustrato, la temperatura y la presión de operación, donde algunos de estos factores del sistema serán fijos o parámetros (L. Zhou & Lawal, 2017), (Cheah, Yusup, et al., 2020), (Kemache et al., 2010); la otra opción es usando el criterio de Mears, cuyo número (MR) se puede estimar mediante la Ecuación (H.1) (Scott Fogler, 2021):

$$MR = \frac{(-r_j')\rho_b D_p n}{2k_c C_j} \quad (\text{H.1})$$

Donde $-r_j'$ es la velocidad observada (medida) de consumo de reactivo por unidad de masa de catalizador, ρ_b y D_p corresponden a la densidad aparente (o de lecho) y diámetro de partícula del catalizador, n es el orden de reacción, k_c el coeficiente de transferencia de masa y C_j la concentración de reactante j en el seno del líquido, es decir los triglicéridos y el donante. Si el valor de $MR < 0,15$ la transferencia de masa extrapartícula puede despreciarse y existiría prácticamente un gradiente de concentración del reactivo significativo entre el seno del líquido y la superficie de la partícula catalítica. Se espera que el valor más alto de MR ocurra en concentraciones diluidas de reactantes en un líquido estancado, lo que permite estimar la transferencia de masa en el peor escenario y por ende el valor de k_c mediante la correlación de Frössling (Lourenço et al., 2021).

En la práctica, en un reactor heterogéneo tipo Slurry, el valor de k_c estará determinado por la turbulencia debida a la frecuencia en la agitación, considerando constantes los demás factores que la afecten como la concentración y las características del catalizador, además de las que fueron mencionadas anteriormente en relación con la velocidad de flujo superficial. Así, en varios estudios se ha concluido que el consumo espacio-tiempo de los reactivos es independiente de la velocidad de flujo superficial para las condiciones de

operación, algunos plantean un nivel mínimo de agitación e 500 rpm (Chiappero et al., 2011) y otros incluso 1500 rpm (Kemache et al., 2010), pero esto se debe a que cada uno de estos límites corresponde a un sistema específico de tamaño de reactor, masa reaccionante, cantidad y especificaciones del catalizador (densidad, tamaño, porosidad, superficie) empleado (L. Zhou & Lawal, 2017), (Kemache et al., 2010).

H.1.2 Intrapartícula

El transporte de especies al interior del catalizador poroso se debe a los gradientes de concentración intrapartícula. Para un caso conocido y de cinética simple, lo anterior se puede resolver a partir del factor de eficacia (o efectividad) en función del módulo de Thiele; sin embargo, para casos desconocidos y de cinética compleja, como la conversión planteada en esta tesis, lo más práctico es evaluar si existe la limitación por transferencia de masa intrapartícula a través del criterio Weisz-Prater. Dicho criterio permite estimar la influencia de la difusión a través de los poros y determinar si es posible asumir la ausencia de los gradientes de concentración intrapartícula, para lo que se calcula el módulo Weisz-Prater, Φ^{89} , a partir de la siguiente Ecuación (H.2) (Kemache et al., 2010):

$$\Phi_j = \frac{(-r'_j)\rho_p D_p}{4D_e C_j} \quad (\text{H.2})$$

Siendo ρ_p la densidad de la partícula catalítica y D_e la difusividad efectiva, donde esta última depende del coeficiente de difusión molecular de reactivo j (triglicérido, donante o H_2) a través de la mezcla, además de características del catalizador como la porosidad, la tortuosidad y el factor de constricción. Para despreciar la posible limitación por transporte intrapartícula se debe cumplir que $\Phi < 1$, aunque varios autores postulan que sea mucho menor que 1 ($\Phi \ll 1$) (Scott Fogler, 2021), (Konwar et al., 2020) o por lo menos $\Phi \leq 0,3$ (Vannice, 2005).

Este límite realmente depende del factor de eficacia, del orden de reacción y de la morfología de la partícula catalítica; mediante aproximaciones puede simplificarse a una

⁸⁹ Entendido como la relación entre la velocidad observada de reacción y la velocidad de difusión. En algunos casos también se representa como C_{WP} (Scott Fogler, 2021).

función simple respecto al factor de eficiencia y el orden de reacción. En donde si hay acuerdo es que para valores de $\Phi > 1$, la difusión interna controla cada vez con mayor severidad la velocidad de reacción (Afonso et al., 2022).

H.2 Transferencia de Calor

Para el análisis de posibles limitaciones en la transferencia de calor se evalúan tres regiones: extrapartícula o interpartícula, en la interfase, y finalmente, intrapartícula. Para poder determinar lo anterior, se emplea el número de Damköhler para transferencia de calor, Da , que se define como la relación entre el calor de reacción y el calor transferido difusivo o por conducción. Se evalúa de acuerdo con la siguiente (Ecuación H.3), siendo ΔH_R el calor de reacción, T la temperatura absoluta y λ_e es la conductividad térmica efectiva del catalizador poroso.

$$Da = \left| \frac{-\Delta H_R(-r'_j)D_p^2}{4\lambda_e T} \right| \quad (\text{H.3})$$

H.2.1 Interpartícula

Para confirmar que efectivamente es la región interpartícula donde se puede presentar la limitación de la transferencia de calor, se usa el número de Biot, Bi , que relaciona la resistencia térmica conductiva de la partícula y la resistencia térmica convectiva de la película líquida que la rodea, y su cálculo se puede hacer a través de la Ecuación (H.4).

$$Bi = \frac{hD_p}{\lambda_e} \quad (\text{H.4})$$

Donde h es el coeficiente de transferencia de calor por convección del líquido y λ_e es la conductividad térmica efectiva del catalizador poroso. Cuando $Bi \ll 10$, las resistencias térmicas aumentan en este orden: intrapartícula, interfase, interpartícula; en tal caso, en el que predominen las limitaciones interpartícula, la transferencia de calor puede darse tanto en forma radial como axial dentro del reactor (L. Zhou & Lawal, 2017).

H.2.1.1 Efectos Radiales

Las limitaciones radiales dentro del reactor no se consideran a partir del criterio presentado en la Inecuación (H.5) y que desprecia la resistencia conductiva de la pared del reactor, donde E_a es la energía de activación, ε es la porosidad del lecho, R es la constante universal de los gases, b es la razón volumétrica de dilución entre el sólido inerte (soporte) y la fase activa del catalizador, y T_w es la temperatura absoluta de la pared del reactor, a la cual debe calcularse el Da (Cheah, Yusup, et al., 2020).

$$\frac{Da(1 - \varepsilon)E_a}{RT_w(1 + b)} < 0,4 \quad (\text{H.5})$$

Si se cumple la desigualdad anterior, la diferencia de temperatura radial en el reactor sería inferior al 5% de la temperatura promedio de la sección transversal, lo que significa que el gradiente radial de temperaturas del reactor se puede despreciar y no hay limitaciones (L. Zhou & Lawal, 2017).

H.2.1.2 Efectos Axiales

La limitación de transferencia de calor en la dirección axial del reactor se puede despreciar cuando la relación entre la longitud axial del reactor, L , y el diámetro de partícula del catalizador, D_p , es mucho mayor a treinta⁹⁰, (30) es decir: $L/D_p \gg 30$ (Mears, 1971).

H.2.2 Interfase

La resistencia térmica interfacial se vuelve primero limitante a la transferencia de calor antes que la resistencia térmica intrapartícula siempre y cuando $Bi < 10$ (Mears, 1971). El criterio para analizar si se desprecia el gradiente de temperatura se presenta en el cumplimiento de la Inecuación (H.6) contenida en la siguiente expresión, donde el número de Da se evalúa a la temperatura absoluta en el seno del fluido, T_b (Mears, 1971):

$$\frac{2DaE_a\lambda_e}{hRT_bD_p} < 0,075 \quad (\text{H.6})$$

⁹⁰ Aunque algunos autores señalan que este valor límite es de 20 (Cheah, Yusup, et al., 2020), (L. Zhou & Lawal, 2017).

G.2.3 Intrapartícula

Para despreciar una posible limitación intrapartícula se debe cumplir lo dispuesto en la Inecuación (H.7), donde el número Da debe determinarse a la temperatura absoluta de la superficie del catalizador, T_s ; la expresión es presentada a continuación (Mears, 1971):

$$\frac{DaE_a}{RT_s} < 1 \quad (\text{H.7})$$

Anexo I

Estructura del Diseño de Experimentos

I.1 Modelo Matemático

El modelo matemático está presentado en la expresión de la siguiente Ecuación (I.1):

$$\begin{aligned}
 y_{ijklm} = & \mu + C_i + D_j \\
 & + E_k + T_l + (CD)_{ij} + (CE)_{ik} + (CT)_{il} + (DE)_{jk} + (DT)_{jl} + (ET)_{kl} \\
 & + (CDE)_{ijk} + (CDT)_{ijl} + (CTE)_{ikl} + (DET)_{jkl} + (CDET)_{ijkl} \\
 & + \epsilon_{m(ijkl)}
 \end{aligned} \quad (I.1)$$

con $i = 1, 2, 3$; $j = 1, 2$; $k = 1, 2$; $l = 1, 2$; $m = 1, 2$

donde:

y_{ijklm} : Es una de las cuatro variables de respuesta en la muestra del m -ésimo ensayo con el i -ésimo catalizador (C), el j -ésimo donante (D), el k -ésimo exceso de H_2 (E) y la l -ésima temperatura (T).

$$VR = \%HC, HDO/DCNX, \%H_2 \text{ ó } X$$

μ : Media de la variable de respuesta.

C_i : El efecto del i -ésimo catalizador (C).

D_j : El efecto del j -ésimo donante.

E_k : El efecto de la k -ésimo exceso de H_2 , en %.

T_l : El efecto de la l -ésima temperatura, en °C.

$(CD)_{ij}$: Interacción entre el i -ésimo catalizador (C) y el j -ésimo donante (D).

$(CE)_{ik}$: Interacción entre el i -ésimo catalizador (C) y el k -ésimo exceso de H_2 (E).

$(CT)_{il}$: Interacción entre el i -ésimo catalizador (C) y la l -ésima temperatura.

$(DE)_{jk}$: Interacción entre el j -ésimo donante (D) y la k -ésimo exceso de H_2 (E).

$(DT)_{jl}$: Interacción entre el j -ésimo donante (D) y la l -ésima temperatura (T).

$(ET)_{kl}$: Interacción entre el k -ésimo exceso de H_2 (E) y la l -ésima temperatura (T).

$(CDE)_{ijk}$: Interacción entre el i -ésimo catalizador (C), el j -ésimo donante (D) y el k -ésimo exceso de H_2 (E).

$(CDT)_{ijl}$: Interacción entre el i -ésimo catalizador (C), el j -ésimo donante (D) y la l -ésima temperatura (T).

$(CTE)_{ikl}$: Interacción entre el i -ésimo catalizador (C), el k -ésimo exceso de H_2 (E) y la l -ésima temperatura (T).

$(DET)_{jkl}$: Interacción entre el j -ésimo donante (D), el k -ésimo exceso de H_2 (E) y la l -ésima temperatura (T).

$\epsilon_{m(ijkl)}$: El error experimental para la medición de una de las cuatro variables de respuesta en la muestra para en el m -ésimo ensayo con el i -ésimo catalizador (C), el j -ésimo donante (D), el k -ésimo exceso de H_2 (E) y la l -ésima temperatura (T).

I.2 Supuestos

Los siguientes supuestos del modelo se centran en que hay normalidad, homocedasticidad, aleatoriedad e independencia:

- i. $E(e_{ijklm}) = 0$
- ii. $v(e_{ijklm}) = \sigma_e^2$
- iii. $e_{ijklm} \sim N(0, \sigma_e^2)$
- iv. $y_{ijklm} \sim N(\mu_{ijklm}, \sigma_e^2)$
- v. Los y_{ijklm} son variables aleatorias independientes

I.3 Hipótesis

- i. $H_0: C_i = 0, i = 1, 2, 3$

$H_1: C_i \neq 0$ para al menos un $i = 1, 2, 3$; ó al menos tener un C_i diferente de cero.

$$F_c = \frac{CMC}{CM\epsilon}$$

Rechazar H_0 si $F_c > F_{\alpha, 2, 24}$

- ii. $H_0: PD_j = 0, j = 1, 2$

$H_1: D_j \neq 0$ para al menos un $j = 1, 2$; ó al menos tener un D_j diferente de cero.

$$F_c = \frac{CMD}{CM\epsilon}$$

Rechazar H_0 si $F_c > F_{\alpha, 1, 24}$

- iii. $H_0: E_k = 0, k = 1, 2$

$H_1: E \neq 0$ para al menos un $k = 1, 2$; ó al menos tener un E_k diferente de cero.

$$F_c = \frac{CME}{CM\epsilon}$$

Rechazar H_0 si $F_c > F_{\alpha, 1, 24}$

- iv. $H_0: T_l = 0, l = 1, 2$

$H_1: T \neq 0$ para al menos un $l = 1, 2$; ó al menos tener un T_l diferente de cero.

$$F_c = \frac{CMT}{CM\epsilon}$$

Rechazar H_0 si $F_c > F_{\alpha,1,24}$

v. $H_0: (CD)_{ij} = 0, i = 1, 2, 3$ y $j = 1, 2$

$H_1: (CD)_{ij} \neq 0$ para al menos una combinación ij ; ó al menos tener un $(CD)_{ij}$ diferente de cero.

$$F_c = \frac{CM(NP)}{CM\epsilon}$$

Rechazar H_0 si $F_c > F_{\alpha,2,24}$

vi. $H_0: (CE)_{ik} = 0, i = 1, 2, 3$ y $k = 1, 2$

$H_1: (CE)_{ik} \neq 0$ para al menos una combinación ik ; ó al menos tener un $(CE)_{ik}$ diferente de cero.

$$F_c = \frac{CM(CE)}{CM\epsilon}$$

Rechazar H_0 si $F_c > F_{\alpha,2,24}$

vii. $H_0: (CT)_{il} = 0, i = 1, 2, 3$ y $l = 1, 2$

$H_1: (CT)_{il} \neq 0$ para al menos una combinación il ; ó al menos tener un $(CT)_{il}$ diferente de cero.

$$F_c = \frac{CM(CT)}{CM\epsilon}$$

Rechazar H_0 si $F_c > F_{\alpha,2,24}$

viii. $H_0: (DE)_{jk} = 0, j = 1, 2$ y $k = 1, 2$

$H_1: (DE)_{jk} \neq 0$ para al menos una combinación jk ; ó al menos tener un $(DE)_{jk}$ diferente de cero.

$$F_c = \frac{CM(DE)}{CM\epsilon}$$

Rechazar H_0 si $F_c > F_{\alpha,1,24}$

ix. $H_0: (DT)_{jl} = 0, j = 1, 2$ y $l = 1, 2$

$H_1: (DT)_{jl} \neq 0$ para al menos una combinación jl ; ó al menos tener un $(DT)_{jl}$ diferente de cero.

$$F_c = \frac{CM(DT)}{CM\epsilon}$$

Rechazar H_0 si $F_c > F_{\alpha,1,24}$

x. $H_0: (ET)_{kl} = 0, k = 1, 2$ y $l = 1, 2$

$H_1: (ET)_{kl} \neq 0$ para al menos una combinación kl ; ó al menos tener un $(ET)_{kl}$ diferente de cero.

$$F_c = \frac{CM(ET)}{CM\epsilon}$$

Rechazar H_0 si $F_c > F_{\alpha,1,24}$

- xi. $H_0: (CDE)_{ijk} = 0, i = 1, 2, 3, j = 1, 2 \text{ y } k = 1, 2$
 $H_1: (CDE)_{ijk} \neq 0$ para al menos una combinación ijk ; ó al menos tener un $(CDE)_{ijk}$ diferente de cero.

$$F_c = \frac{CM(CDE)}{CM\epsilon}$$

Rechazar H_0 si $F_c > F_{\alpha, 2, 24}$

- xii. $H_0: (CDT)_{ijl} = 0, i = 1, 2, 3, j = 1, 2 \text{ y } l = 1, 2$
 $H_1: (CDT)_{ijl} \neq 0$ para al menos una combinación ijl ; ó al menos tener un $(CDT)_{ijl}$ diferente de cero.

$$F_c = \frac{CM(CDT)}{CM\epsilon}$$

Rechazar H_0 si $F_c > F_{\alpha, 2, 24}$

- xiii. $H_0: (CET)_{ikl} = 0, i = 1, 2, 3, k = 1, 2 \text{ y } l = 1, 2$
 $H_1: (CET)_{ikl} \neq 0$ para al menos una combinación ikl ; ó al menos tener un $(CET)_{ikl}$ diferente de cero.

$$F_c = \frac{CM(CET)}{CM\epsilon}$$

Rechazar H_0 si $F_c > F_{\alpha, 2, 24}$

- xiv. $H_0: (DET)_{jkl} = 0, j = 1, 2, k = 1, 2 \text{ y } l = 1, 2$
 $H_1: (DET)_{jkl} \neq 0$ para al menos una combinación jkl ; ó al menos tener un $(DET)_{jkl}$ diferente de cero.

$$F_c = \frac{CM(DET)}{CM\epsilon}$$

Rechazar H_0 si $F_c > F_{\alpha, 1, 24}$

- xv. $H_0: (CDET)_{ijkl} = 0, i = 1, 2, 3, j = 1, 2, k = 1, 2 \text{ y } l = 1, 2$
 $H_1: (CDET)_{ijkl} \neq 0$ para al menos una combinación $ijkl$; ó al menos tener un $(CDET)_{ijkl}$ diferente de cero.

$$F_c = \frac{CM(CDET)}{CM\epsilon}$$

Rechazar H_0 si $F_c > F_{\alpha, 2, 24}$

I.4 Análisis de Varianza

En la Tabla H-1 se encuentra pormenorizada la expresión para el cálculo de la Suma de Cuadrados (SC), el Cuadrado Medio (CM) y el Estadístico F para cada Fuente de Variación.

Tabla I-1. Suma de cuadrados, cuadrado medio y estadístico de prueba por fuente de variación.

F.d.v.	GL	SC	CM	F
$C_i: \mu$	$I - 1 = 2$	$\frac{1}{16} \sum_{i=1}^3 y_{i...}^2 - \frac{y^2}{48}$	$\frac{SC(S)}{2}$	$\frac{CM(C)}{CM(\epsilon)}$
$D_j: \mu$	$J - 1 = 1$	$\frac{1}{24} \sum_{j=1}^2 y_{j...}^2 - \frac{y^2}{48}$	$SC(D)$	$\frac{CM(D)}{CM(\epsilon)}$
$E_k: \mu$	$K - 1 = 1$	$\frac{1}{24} \sum_{k=1}^2 y_{..k.}^2 - \frac{y^2}{48}$	$SC(E)$	$\frac{CM(E)}{CM(\epsilon)}$
$T_l: \mu$	$L - 1 = 1$	$\frac{1}{24} \sum_{k=1}^2 y_{..l.}^2 - \frac{y^2}{48}$	$SC(T)$	$\frac{CM(T)}{CM(\epsilon)}$
$(CD)_{ij}: \mu$	$(I - 1)(J - 1) = 2$	$\frac{1}{8} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 y_{ij...}^2 - \frac{1}{16} \sum_{i=1}^3 y_{i...}^2 - \frac{1}{24} \sum_{j=1}^2 y_{j...}^2 + \frac{y^2}{48}$	$\frac{SC(DC)}{2}$	$\frac{CM(CD)}{CM(\epsilon)}$
$(CE)_{ik}: \mu$	$(I - 1)(K - 1) = 2$	$\frac{1}{8} \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^2 y_{i.k.}^2 - \frac{1}{16} \sum_{i=1}^3 y_{i...}^2 - \frac{1}{24} \sum_{k=1}^2 y_{..k.}^2 + \frac{y^2}{48}$	$\frac{SC(CE)}{2}$	$\frac{CM(CE)}{CM(\epsilon)}$
$(CT)_{il}: \mu$	$(I - 1)(L - 1) = 2$	$\frac{1}{8} \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^2 y_{i..l.}^2 - \frac{1}{16} \sum_{i=1}^3 y_{i...}^2 - \frac{1}{24} \sum_{l=1}^2 y_{..l.}^2 + \frac{y^2}{48}$	$\frac{SC(CT)}{2}$	$\frac{CM(CT)}{CM(\epsilon)}$
$(DE)_{jk}: \mu$	$(J - 1)(K - 1) = 1$	$\frac{1}{12} \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 y_{jk..}^2 - \frac{1}{24} \sum_{j=1}^2 y_{j...}^2 - \frac{1}{24} \sum_{k=1}^2 y_{..k.}^2 + \frac{y^2}{48}$	$SC(DE)$	$\frac{CM(DE)}{CM(\epsilon)}$
$(DT)_{jl}: \mu$	$(J - 1)(L - 1) = 1$	$\frac{1}{12} \sum_{j=1}^2 \sum_{l=1}^2 y_{j.l.}^2 - \frac{1}{24} \sum_{j=1}^2 y_{j...}^2 - \frac{1}{24} \sum_{l=1}^2 y_{..l.}^2 + \frac{y^2}{48}$	$SC(DT)$	$\frac{CM(DT)}{CM(\epsilon)}$
$(ET)_{kl}: \mu$	$(K - 1)(L - 1) = 1$	$\frac{1}{12} \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 y_{.kl.}^2 - \frac{1}{24} \sum_{k=1}^2 y_{..k.}^2 - \frac{1}{24} \sum_{l=1}^2 y_{..l.}^2 + \frac{y^2}{48}$	$SC(ET)$	$\frac{CM(ET)}{CM(\epsilon)}$
$(CDE)_{ijk}: \mu$	$(I - 1)(J - 1)(K - 1) = 2$	$\frac{1}{4} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 y_{ijk..}^2 - \frac{1}{8} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 y_{ij...}^2 - \frac{1}{8} \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^2 y_{i.k.}^2 - \frac{1}{12} \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 y_{jk..}^2 + \frac{1}{16} \sum_{i=1}^3 y_{i...}^2 + \frac{1}{24} \sum_{j=1}^2 y_{j...}^2 + \frac{1}{24} \sum_{k=1}^2 y_{..k.}^2 - \frac{y^2}{48}$	$\frac{SC(CDE)}{2}$	$\frac{CM(CDE)}{CM(\epsilon)}$
$(CDT)_{ijl}: \mu$	$(I - 1)(J - 1)(L - 1) = 2$	$\frac{1}{4} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 \sum_{l=1}^2 y_{ij.l.}^2 - \frac{1}{8} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 y_{ij...}^2 - \frac{1}{8} \sum_{i=1}^3 \sum_{l=1}^2 y_{i..l.}^2 - \frac{1}{12} \sum_{j=1}^2 \sum_{l=1}^2 y_{j.l.}^2 + \frac{1}{16} \sum_{i=1}^3 y_{i...}^2 + \frac{1}{24} \sum_{j=1}^2 y_{j...}^2 + \frac{1}{24} \sum_{l=1}^2 y_{..l.}^2 - \frac{y^2}{48}$	$\frac{SC(CDT)}{2}$	$\frac{CM(CDT)}{CM(\epsilon)}$
$(CET)_{ikl}: \mu$	$(I - 1)(K - 1)(L - 1) = 2$	$\frac{1}{4} \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 y_{i.kl.}^2 - \frac{1}{8} \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^2 y_{i.k.}^2 - \frac{1}{8} \sum_{i=1}^3 \sum_{l=1}^2 y_{i..l.}^2 - \frac{1}{12} \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 y_{.kl.}^2 + \frac{1}{16} \sum_{i=1}^3 y_{i...}^2 + \frac{1}{24} \sum_{k=1}^2 y_{..k.}^2 + \frac{1}{24} \sum_{l=1}^2 y_{..l.}^2 - \frac{y^2}{48}$	$\frac{SC(CET)}{2}$	$\frac{CM(CET)}{CM(\epsilon)}$
$(DET)_{jkl}: \mu$	$(J - 1)(K - 1)(L - 1) = 1$	$\frac{1}{6} \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 y_{jkl.}^2 - \frac{1}{12} \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 y_{jk..}^2 - \frac{1}{12} \sum_{j=1}^2 \sum_{l=1}^2 y_{j.l.}^2 - \frac{1}{12} \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 y_{.kl.}^2 + \frac{1}{24} \sum_{j=1}^2 y_{j...}^2 + \frac{1}{24} \sum_{k=1}^2 y_{..k.}^2 + \frac{1}{24} \sum_{l=1}^2 y_{..l.}^2 - \frac{y^2}{48}$	DET	$\frac{CM(DET)}{CM(\epsilon)}$

F.d.V.	GL	SC	CM	F
$(CDET)_{ijkl}: \mu$	$(I - 1)(J - 1)(K - 1)(L - 1) = 2$	$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 y_{ijkl}^2 - \frac{1}{4} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 y_{ijk..}^2 - \frac{1}{4} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 \sum_{l=1}^2 y_{ij.l.}^2 - \frac{1}{4} \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 y_{i.kl.}^2 - \frac{1}{6} \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 y_{.jkl}^2 \\ & + \frac{1}{8} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 y_{ij...}^2 + \frac{1}{8} \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^2 y_{i.k..}^2 + \frac{1}{8} \sum_{i=1}^3 \sum_{l=1}^2 y_{i.l..}^2 - \\ & + \frac{1}{12} \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 y_{.jk.}^2 + \frac{1}{12} \sum_{j=1}^2 \sum_{l=1}^2 y_{.j.l.}^2 + \frac{1}{12} \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 y_{.kl.}^2 - \frac{1}{16} \sum_{i=1}^3 y_{i...}^2 - \frac{1}{24} \sum_{j=1}^2 y_{.j...}^2 \\ & - \frac{1}{24} \sum_{k=1}^2 y_{.k...}^2 - \frac{1}{24} \sum_{l=1}^2 y_{...l.}^2 + \frac{y^2}{48} \end{aligned}$	$\frac{SC(CDET)}{2}$	$\frac{CM(CDET)}{CM(\epsilon)}$
$\epsilon_m(ijkl): CDET$	$(M - 1)IJKL = 24$	$\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^2 y_{ijklm}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 y_{ijkl}^2$	$\frac{SC(\epsilon)}{24}$	
TOTAL	$IJKLM - 1 = 47$	$\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^2 y_{ijklm}^2 - \frac{y^2}{48}$		

Anexo J

Diseño Factorial 2²

J.1 Modelo Matemático

El modelo matemático se presenta en la expresión de la siguiente Ecuación (J.1):

$$y_{klm} = \mu + E_k + (ET)_{kl} + \epsilon_{m(kl)} \quad (\text{J.1})$$

con $k = 1,2; l = 1,2; m = 1,2$

donde:

- y_{ijklm} :** Es una de las cuatro variables de respuesta (%HC, HDO/DCNX, %H₂ ó X) en la muestra del m -ésimo ensayo con el k -ésimo exceso de H₂ (E) y la l -ésima temperatura (T).
- μ :** Media de la variable de respuesta.
- E_k :** El efecto del k -ésimo exceso de H₂, en %.
- T_l :** El efecto de la l -ésima temperatura, en °C.
- $(ET)_{kl}$:** Interacción entre el k -ésimo exceso de H₂ (E) y la l -ésima temperatura (T).
- $\epsilon_{m(kl)}$:** El error experimental para la medición de una de las cuatro variables de respuesta en la muestra para en el m -ésimo ensayo con el k -ésimo exceso de H₂ (E) y la l -ésima temperatura (T).

J.2 Supuestos

Los siguientes supuestos del modelo se centran en que hay normalidad, homocedasticidad, aleatoriedad e independencia:

- vi. $E(e_{klm}) = 0$
- vii. $v(e_{klm}) = \sigma_e^2$
- viii. $e_{klm} \sim N(0, \sigma_e^2)$
- ix. $y_{klm} \sim N(\mu_{klm}, \sigma_e^2)$
- x. Los y_{klm} son variables aleatorias independientes

J.3 Hipótesis

- i. $H_0: E_k = 0, k = 1, 2$
 $H_1: E \neq 0$ para al menos un $k = 1, 2$;ó al menos tener un E_k diferente de cero.

$$F_c = \frac{CME}{CM\epsilon}$$

Rechazar H_0 si $F_c > F_{\alpha,1,24}$

- ii. $H_0: T_l = 0, l = 1, 2$
 $H_1: T \neq 0$ para al menos un $l = 1, 2$;ó al menos tener un T_l diferente de cero.

$$F_c = \frac{CMT}{CM\epsilon}$$

Rechazar H_0 si $F_c > F_{\alpha,1,24}$

- iii. $H_0: (ET)_{kl} = 0, k = 1, 2 \text{ y } l = 1, 2$
 $H_1: (ET)_{kl} \neq 0$ para al menos una combinación kl ; ó al menos tener un $(ET)_{kl}$ diferente de cero.

$$F_c = \frac{CM(ET)}{CM\epsilon}$$

Rechazar H_0 si $F_c > F_{\alpha,1,24}$

J.4 Análisis de Varianza

De acuerdo a la Tabla J-1 se plantean los efectos y contrastes de acuerdo a los niveles de cada factor, donde y_1 y y_2 son cada una de las dos réplicas de las variables de respuesta estudiadas.

Tabla J-1. Contrastes para el diseño factorial 2^2 .

<i>E</i>	<i>T</i>	y_1	y_2	Σ
-	-			Σy_{--}
+	-			Σy_{+-}
-	+			Σy_{-+}
+	+			Σy_{++}

En la Tabla J-2 se encuentra pormenorizada la expresión para el cálculo de la Suma de Cuadrados (*SC*), el Cuadrado Medio (*CM*) y el Estadístico *F* para cada Fuente de Variación.

Tabla J-2. Suma de Cuadrados, Cuadrado Medio y Estadístico de Prueba por Fuente de Variación.

<i>F.d.V.</i>	<i>GL</i>	<i>SC</i>	<i>CM</i>	<i>F</i>
$E_k: \mu$	$K - 1 = 1$	$\frac{1}{8}(\Sigma y_{+-} + \Sigma y_{++} - \Sigma y_{--} - \Sigma y_{-+})^2$	$SC(E)$	$\frac{CM(E)}{CM(\epsilon)}$
$T_k: \mu$	$L - 1 = 1$	$\frac{1}{8}(\Sigma y_{-+} + \Sigma y_{++} - \Sigma y_{--} - \Sigma y_{+-})^2$	$SC(T)$	$\frac{CM(T)}{CM(\epsilon)}$
$(ET)_{kl}: \mu$	$(K - 1)(L - 1) = 1$	$\frac{1}{8}(\Sigma y_{++} + \Sigma y_{--} - \Sigma y_{+-} - \Sigma y_{-+})^2$	$SC(ET)$	$\frac{CM(ET)}{CM(\epsilon)}$
$\epsilon_{m(ijkl): ET\mu}$	$(M - 1)KL = 4$	$\sum_{k=1}^1 \sum_{l=1}^1 \sum_{m=1}^2 y_{klm}^2 - \frac{y_{..}^2}{8} - \frac{1}{8}(\Sigma y_{+-} + \Sigma y_{++} - \Sigma y_{--} - \Sigma y_{-+})^2 - \frac{1}{8}(\Sigma y_{-+} + \Sigma y_{++} - \Sigma y_{--} - \Sigma y_{+-})^2 - \frac{1}{8}(\Sigma y_{++} + \Sigma y_{--} - \Sigma y_{+-} - \Sigma y_{-+})^2$	$\frac{SC(\epsilon)}{4}$	
TOTAL	$KLM - 1 = 7$	$\sum_{k=1}^1 \sum_{l=1}^1 \sum_{m=1}^2 y_{klm}^2 - \frac{y^2}{8}$		

J.5 Superficie de Respuesta y Valores Críticos

Dado que la superficie de respuesta está dada por la Ecuación (J.2):

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (J.2)$$

Donde las variables de entrada codificadas están dadas por:

$$X_1 = \frac{E - \frac{E_+ + E_-}{2}}{\frac{E_+ - E_-}{2}} \quad \wedge \quad X_2 = \frac{T - \frac{T_+ + T_-}{2}}{\frac{T_+ - T_-}{2}}$$

Con los valores respectivos de los niveles superior e inferior de cada variable de entrada:

$$E_- = 50\%, \quad E_+ = 100\%$$

$$T_- = 250 \text{ }^\circ\text{C}, T_+ = 300 \text{ }^\circ\text{C}$$

Las variables codificadas toman los siguientes valores:

$$X_1 = \frac{1}{25}E - 3 \quad \wedge \quad X_2 = \frac{1}{25}T - 11$$

Que al ser reemplazadas en la Ecuación (J.2), genera la siguiente Ecuación (J.3):

$$\hat{y} = (\beta_0 - 3\beta_1 - 11\beta_2 + 33\beta_{12}) + \frac{1}{25}(\beta_1 - 11\beta_{12})E + \frac{1}{25}(\beta_2 - 3\beta_{12})T + \frac{1}{625}\beta_{12}ET \quad (\text{J.3})$$

Determinando las derivadas parciales de \hat{y} en la Ecuación (J.3), e igualándolas a cero para determinar los puntos críticos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{y}}{\partial E} &= \frac{1}{25}(\beta_1 - 11\beta_{12}) + \frac{1}{625}\beta_{12}T = 0 \\ \frac{\partial \hat{y}}{\partial T} &= \frac{1}{25}(\beta_2 - 3\beta_{12}) + \frac{1}{625}\beta_{12}E = 0 \end{aligned}$$

Despejando el valor de T y E en cada una de las dos ecuaciones, se obtienen los valores críticos:

$$E_c = 25 \left(3 - \frac{\beta_2}{\beta_{12}} \right) \quad \wedge \quad T_c = 25 \left(11 - \frac{\beta_1}{\beta_{12}} \right)$$

En estos valores la superficie se puede tener máximos, mínimos o puntos de silla, de acuerdo al valor del determinante:

$$D = \left(\frac{\partial^2 \hat{y}}{\partial E^2} \right) \left(\frac{\partial^2 \hat{y}}{\partial T^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 \hat{y}}{\partial T \partial E} \right) \left(\frac{\partial^2 \hat{y}}{\partial E \partial T} \right) = -\frac{\beta_{12}^2}{390625} \leq 0$$

Entonces como en este caso siempre $D \leq 0$, las superficies de respuesta no tendrán ni máximos, ni mínimos, sino tal vez extremos locales cuando $\beta_{12} = 0$ lo que lleva a $D = 0$, o puntos de silla cuando $\beta_{12} \neq 0$ para que $D < 0$.

Anexo K

Formato Seguimiento a Ensayos

ENSAYO No. _____ FECHA: _____

CATALIZADOR: _____
FUENTE DE H₂: _____
TEMPERATURA: _____
EXCESO DE H₂: _____
ATMOSFERA INICIAL: _____

CARGA:

Aceite de palma: _____ g
Catalizador: _____ g de _____
Donante: _____ g de _____
Hexano: _____ g
Dodecano: _____ g

Agua: _____ ml
Donante: _____ ml
Vaso: _____ g
Agitador: _____ g
Vaso + Agitador: _____ g
Agua: _____ g
Donante: _____ g
Subtotal: _____ g
Hexano: _____ g
Dodecano: _____ g
Total: _____ g
Frasco+Aceite+Catalizador: _____ g
Frasco: _____ g

Hora de inicio de Calentamiento: _____
Hora de inicio de Agitación y Reacción: _____
Hora de finalización: _____

DESCARGA:
Masa Total final: _____ g
Masa final: _____ g
Atmosfera final: _____

Hora									
T, °C									
P, bar									
Hora									
T, °C									
P, bar									
Hora									
T, °C									
P, bar									

NOTAS Y OBSERVACIONES: _____

Anexo L

Protocolo para la Recuperación de Catalizadores

L.1 Preparación de Muestras

En la Figura L-1 se presenta el diagrama de flujo para la preparación de muestras, el cual contempla las siguientes etapas:

- *Lavado*: Su objetivo es la disminución de la acidez, por lo cual es realizado a las muestras provenientes de ensayos con ácido fórmico.
- *Separación del catalizador*: De acuerdo al catalizador y tipo de donante empleado según la Tabla L-1, la separación es realizada con un solvente específico (hexano o etanol), el hexano solubiliza tanto el Pd/C como la fase oleosa, mientras que el etanol es más afín con el Pt/C.
- *Medición de índice de acidez*: Una vez muestra se solubiliza en etanol, es titulada con hidróxido debido a que la columna del GC cromatograma no soporta mucha acidez.
- *Disolución*: Para reducir la acidez de muestras con valor ácido muy superior a 1 mg KOH/g, que por más lavados que se realicen no reduce este valor, se hace una disolución con hexano; se procede a realizar una nueva disolución cuando el valor ácido aun no es aceptable. Para la cuantificación durante el análisis se debe hacer una corrección debida a la dilución, por lo que el factor de dilución una cada muestra se tenido en cuenta.

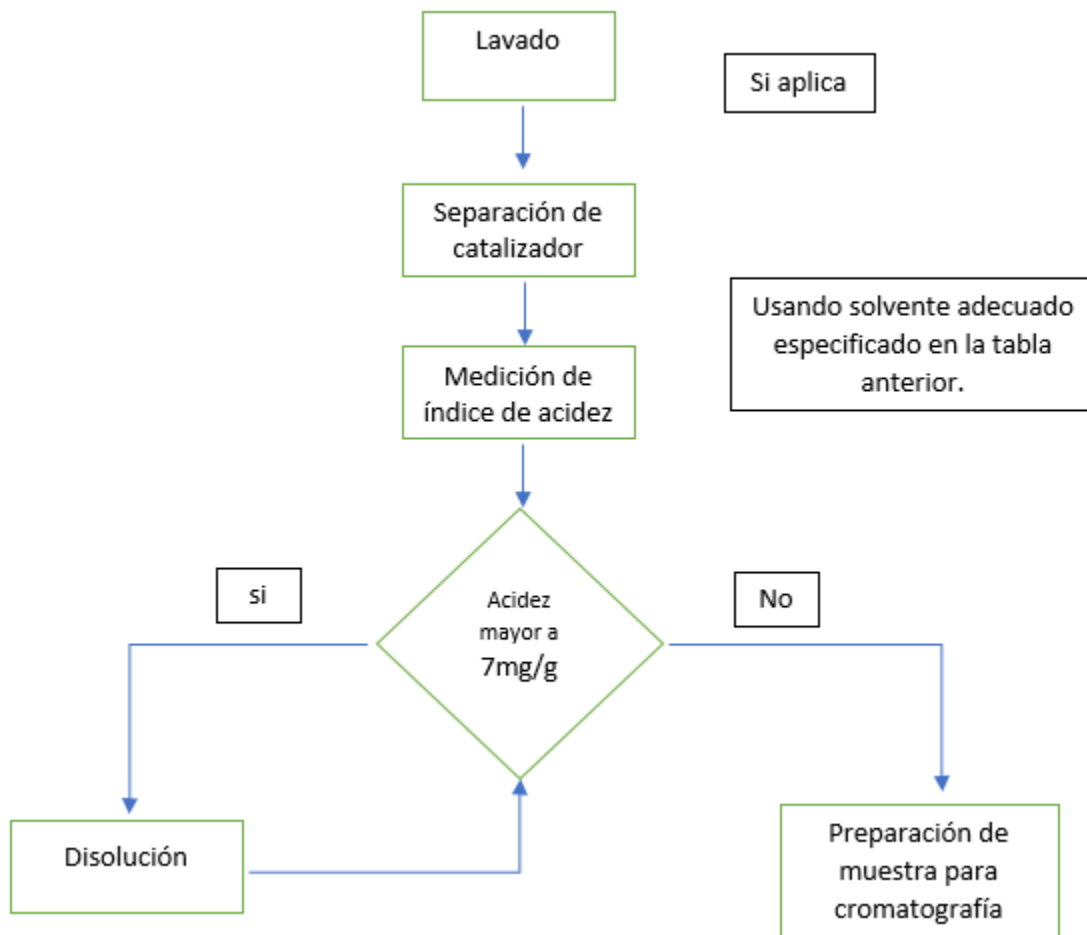


Figura L-1. Preparación de muestras.

L.2 Separación y Recuperación del catalizador

La separación del catalizador del resto de la fase no gaseosa, se hace por medios mecánicos. En primer lugar, se hace una decantación, o en su lugar una centrifugación, la fase sólida se coloca en un beaker con el solvente correspondiente de acuerdo a la Tabla L-1 y se coloca a 35°C durante 10 min con agitación. Se hace pasar ahora la mezcla por una filtración al vacío, sobre la membrana filtro de poliamida colocada en el embudo de decantación Büchner conectado al kitasato por medio de un cono de goma; se conecta al kitasato a bomba de vacío, y si es necesario hace pasar más solvente para ir lavando el catalizador que queda sobre la membrana. Cuando ya el líquido recibido en el kitasato no

arrastre grasa, se verifica que este líquido no quede con partículas de catalizador, de lo contrario se emplea para repasarlo sobre el filtro. Se retira el catalizador con la membrana y se lleva a una mufla a 40°C durante 12 h. Finalmente se pesa y se empaca el catalizador. El solvente empleado para separación de catalizador depende del tipo de catalizador y donante que se haya empleado, como se muestra en la Tabla L-1.

Tabla L-1. Solvente requerido.

Catalizador	Proceso	Donante	
		Etanol	Ácido Fórmico
Pt/C	Lavado de muestras	N/A	Agua
	Separación de catalizador	Etanol caliente	
Pd/C	Lavado de muestras	N/A	Agua
	Separación de catalizador	Hexano caliente	

Anexo M

Producción Global de Hidrocarburos

Este análisis se realizó para revisar que lo discutido en la Capítulo 4 (Sección 4.4) acerca de la proporción de hidrocarburos en la fase líquida orgánica, sea coherente considerando la distribución de masa en las fases del sistema heterógeno al término de la conversión alcanzada, es decir que la cantidad global de la masa de hidrocarburos sea convergente con el valor local reportado para la fase.

Por esta razón, en la Tabla M-1, se encuentra tabulada la misma información para los ensayos de referencia de hidrot ratamiento convencional. Mientras que en la Tabla M-2 se presenta la cantidad global de hidrocarburos generados para los 48 ensayos del diseño de experimentos junto con la media de las réplicas para cada tratamiento, lo cual se calcula a través del producto entre la fracción másica de hidrocarburos y la proporción másica de la fase líquida tomando una base de cálculo de 100 unidades de masa totales del sistema. En ambas tablas se puede observar que, a pesar de la inevitable reducción en la concentración global de hidrocarburos, se mantiene el orden de resultados.

Tabla M-1. Proporción global y de fase de hidrocarburos generados en HT Convencional.

No.	<i>C</i>	<i>T</i> [°C]	Individual HC [%]	Fase Líquida [%]	Global HC [%]
4	Pt	250	36,1532	85,7261	30,9927
5		300	46,257	84,2191	38,9572
6	Pd	250	47,0513	90,4293	42,5481
7		300	50,3115	88,9813	44,7678
8	Pt-Pd	300	51,4392	88,2640	45,4023

Tabla M-2. Proporción global Vs. de fase para hidrocarburos obtenidos por HT In Situ.

No.	R	C	D	E [%]	T [°C]	Fase Líquida		HC [%]				
						HC,%	%	Global	Media	Local	Media	
1	I	Pt/C	AF	50	250	4,91	82,39	4,04	3,94	4,93	4,89	
	4,82					79,37	3,83	4,84				
2	I				300	90,91	77,10	70,09	73,04	91,30	94,02	
	96,34					78,88	76,00	96,75				
3	I			100	250	2,45	77,41	1,89	1,92	2,45	2,48	
	2,50					78,21	1,95	2,50				
4	I				300	50,71	66,61	33,78	36,74	50,96	54,98	
	58,71					67,63	39,70	58,99				
5	I		EtOH	50	250	3,75	82,15	3,08	3,08	3,76	3,83	
	3,89					79,01	3,08	3,90				
6	I				300	43,31	73,79	31,96	39,72	43,39	52,36	
	61,22					77,58	47,49	61,33				
7	I			100	250	3,17	82,03	2,60	2,41	3,18	3,19	
	3,19					69,72	2,23	3,20				
8	I				300	14,53	72,63	10,55	11,20	14,56	15,03	
	15,47					76,53	11,84	15,50				
9	I		Pd/C	AF	50	250	6,04	63,33	3,82	5,19	6,07	7,72
	9,29						70,51	6,55	9,37			
10	I					300	60,13	73,42	44,15	35,49	60,49	54,66
	48,55						55,25	26,83	48,83			
11	I				100	250	6,27	66,50	4,17	4,33	6,30	6,31
	6,29						71,26	4,48	6,32			
12	I					300	46,82	69,79	32,68	34,09	47,04	45,88
	44,46						79,84	35,50	44,71			
13	I	EtOH		50	250	12,79	84,81	10,85	10,39	12,86	12,40	
	11,87					83,63	9,93	11,94				
14	I				300	22,28	80,31	17,89	17,08	22,39	22,61	
	22,74					71,54	16,26	22,84				
15	I			100	250	21,66	88,06	19,07	17,08	21,75	20,43	
	19,01					79,35	15,09	19,10				
16	I				300	25,66	84,22	21,61	21,59	25,77	26,70	
	27,51					78,38	21,57	27,63				
17	I	Mezcla Pt/C - Pd/C		AF	50	250	10,09	71,08	7,17	7,18	10,16	10,37
	10,51						68,45	7,19	10,58			
18	I					300	41,92	76,90	32,24	30,79	42,21	41,34
	40,18						73,03	29,34	40,46			
19	I				100	250	9,99	74,02	7,39	6,52	10,06	9,13
	8,12						69,59	5,65	8,20			
20	I					300	44,85	73,71	33,05	30,09	45,14	42,55
	39,69						68,36	27,13	39,96			
21	I		EtOH	50	250	5,87	79,07	4,64	4,45	5,89	5,88	
	5,85					72,64	4,25	5,87				
22	I				300	45,52	74,59	33,95	33,82	45,66	43,24	
	40,71					82,74	33,68	40,82				
23	I			100	250	6,70	84,17	5,64	5,25	6,73	6,46	
	6,17					78,74	4,86	6,20				
24	I				300	58,32	75,89	44,26	43,10	58,54	57,15	
	55,56					75,51	41,95	55,77				

Para confirmar lo encontrado, se actualiza la Tabla 4-28 para generar la Tabla M-3 pero con la concentración global de hidrocarburos, y se encuentra que se mantienen los mismos ensayos seleccionados.

Tabla M-3. Ensayos con generación de H₂ in situ con mejores resultados (%HC Global).

(c)	%HC (Global)		HDO/DCNX	
	250 °C	300 °C	250 °C	300 °C
Pt	3,94 (50% AF) 1,04 HDO; 24,87% H ₂	73,04 (50% AF) 0,03 HDO; 20,71% H ₂	2,53 (100% AF) 1,92% HC; 29,97% H ₂	0,09 (100% EtOH) 11,20% HC; 19,65% H ₂
Pd	17,08 (100% EtOH) 0,17 HDO; 2,38% H ₂	35,49 (50% AF) 0,07 HDO; 22,55% H ₂	1,12 (100% AF) 4,33% HC; 28,13% H ₂	0,15 (50% EtOH) 17,08% HC; 11,08% H ₂
Pt-Pd	7,18 (50% AF) 0,77 HDO; 26,66% H ₂	43,10 (100% EtOH) 0,04 HDO; 19,93% H ₂	1,01 (100%AF) 6,52% HC; 22,31% H ₂	0,12 (50% AF) 30,09% HC; 23,79% H ₂

De la misma forma, la Figura M-1 es la actualización de la Figura 4-19 observando que se conservan prácticamente las mismas posiciones relativas entre los ensayos con mejores resultados, con la excepción del correspondiente al de paladio con 50% de exceso de ácido fórmico a 300 °C que queda ahora a la izquierda del de platino-paladio con 50% de ácido fórmico a 300 °C. En ambas figuras se observa que los ensayos con bajas temperaturas se encuentran con bajas concentraciones de hidrocarburos, menores a 20%, tanto en la fase (local) como a nivel global, pero con mayores selectividades a hidrodeseoxigenación; caso contrario es lo que ocurre con los de altas temperaturas donde presentan considerablemente mayores concentraciones de hidrocarburos, pero con selectividades a hidrodeseoxigenación muy bajas, menores a 0,25.

En síntesis, se valida que lo analizado en lo local para la concentración de hidrocarburos generados es extensivo para lo global. Interesante observar también que el ensayo de platino-paladio con 100% de exceso de etanol a 300 °C tiende a tener un comportamiento similar al del mismo catalizador y temperatura, pero 50% de exceso de ácido fórmico; de los cuatro ensayos notales que emplean etanol como donante, tres lo hacen con un exceso del 100%, y la excepción, de paladio a 300 °C tienen un comportamiento similar al de 100% en cuanto a producción de hidrocarburos y selectividad a hidrodeseoxigenación. Indudablemente todos los ensayos se encuentran muy retirados del correspondiente al de referencia que por hidrotratamiento convencional emplea platino a 250 °C, y que genera

un valor global de prácticamente 31% de hidrocarburos, pero con una altísima selectividad a hidrodesoxigenación casi de 3.

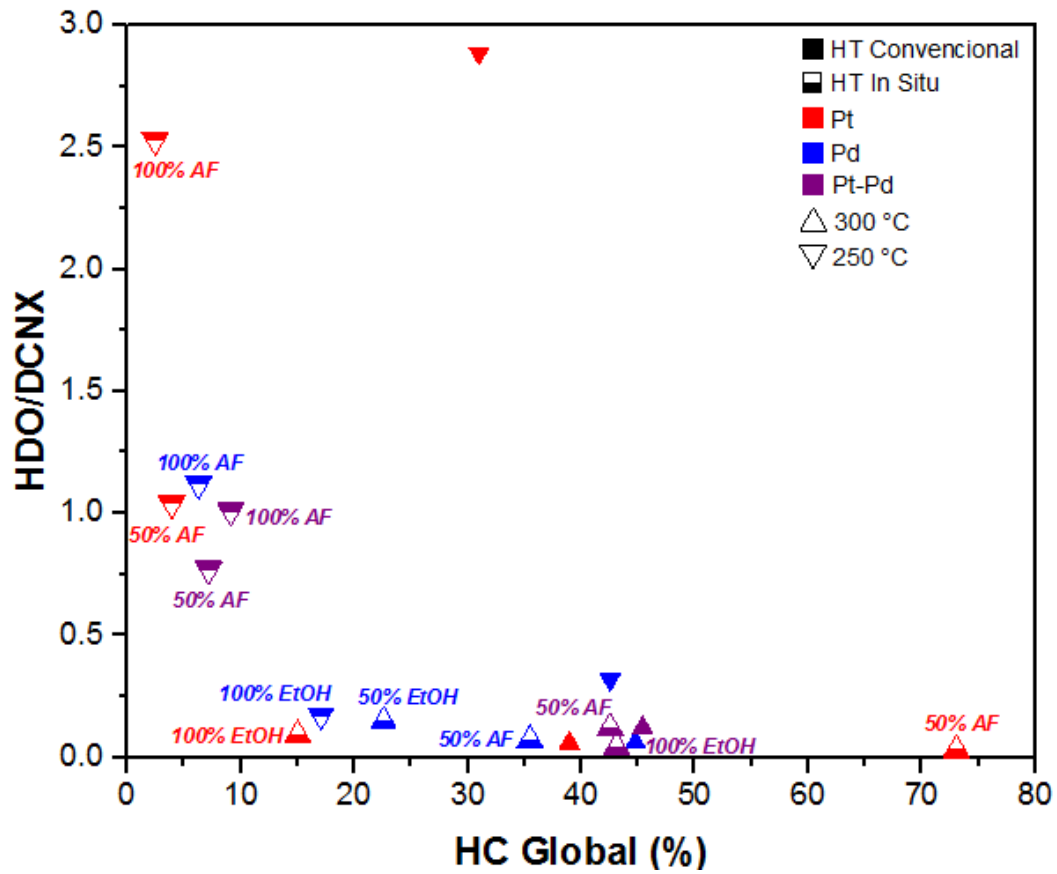
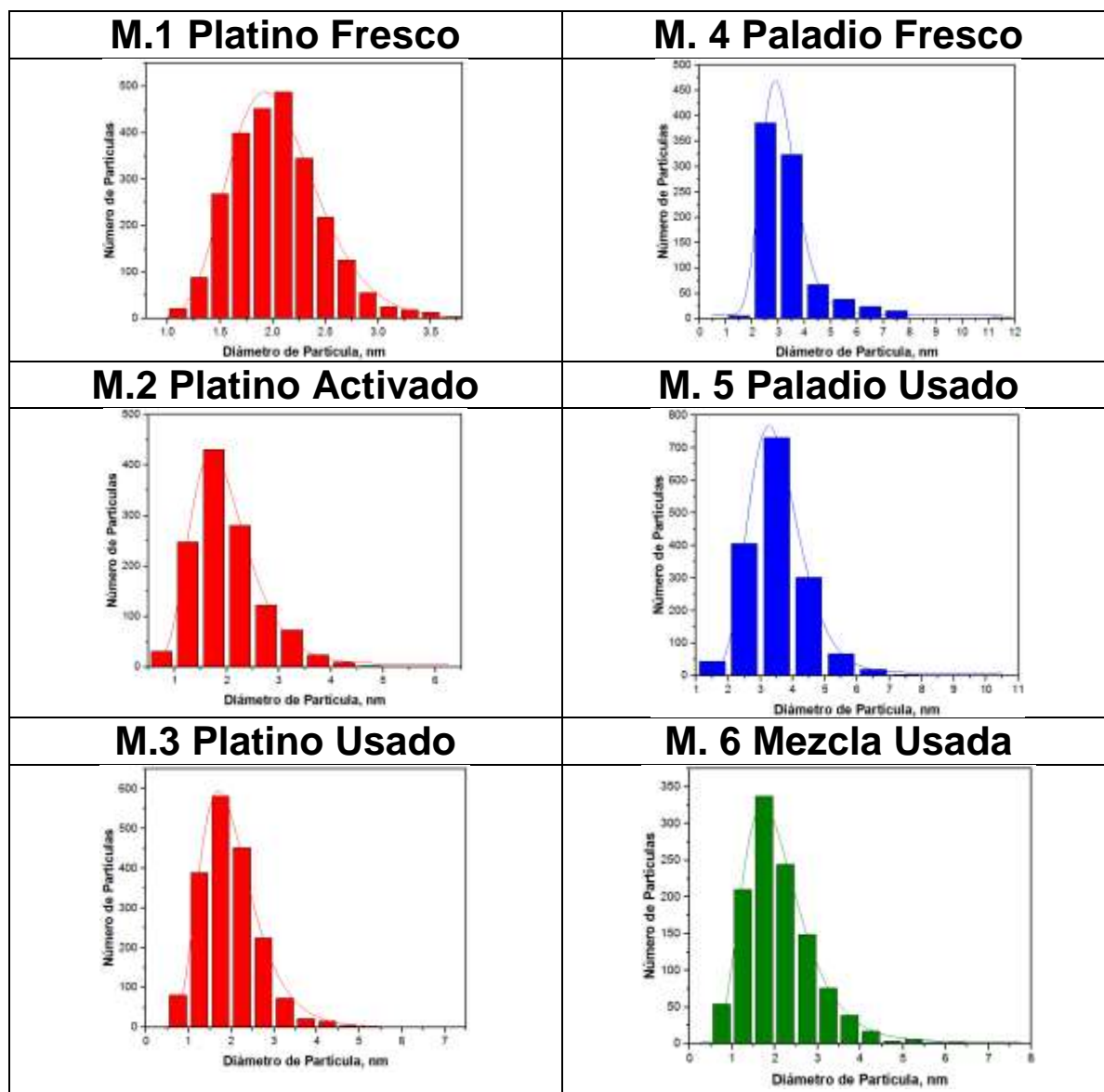


Figura M-1. Hidrotratamiento (HT) Convencional Vs. HT In Situ, para %HC Globales.

Anexo N

Distribuciones de Tamaño de Grano por TEM



Referencias

- Aatola, H., Larmi, M., Sarjovaara, T., & Mikkonen, S. (2008). Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NO_x, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine. SAE Technical Paper 2008-01-2500. *SAE Technical Papers*, 724, 12. <https://doi.org/10.4271/2008-01-2500>
- Abdelkareem, M. A., & Olabi, A. G. (2022). Current Challenge and Innovative Progress for Producing HVO and FAME Biodiesel Fuels and Their Applications. *Waste and Biomass Valorization*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01880-0>
- Acid, F. (1960). *Phys. Org.* 1923. 1923–1925.
- Afonso, M., Pedroza, P., Soter, I., Segtovich, V., Sermoud, V. D. M., & Antunes, M. (2022). Hydrodeoxygenation of stearic acid to produce diesel – like hydrocarbons: kinetic modeling, parameter estimation and simulation. *Chemical Engineering Science*, 254, 117576. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117576>
- Ahmadi, M., Nambo, A., Jasinski, J. B., Ratnasamy, P., & Carreon, M. A. (2014). Decarboxylation of oleic acid over Pt catalysts supported on small-pore zeolites and hydrotalcite. *Catalysis Science & Technology*, 5(1), 380–388. <https://doi.org/10.1039/C4CY00661E>
- Al-Muhtaseb, A. H., Jamil, F., Al-Haj, L., Al-Hinai, M. a., Baawain, M., Myint, M. T. Z., & Rooney, D. (2016). Efficient utilization of waste date pits for the synthesis of green diesel and jet fuel fractions. *Energy Conversion and Management*, 127, 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.09.004>
- Al Alwan, B., Salley, S. O., & Ng, K. Y. S. (2015). Biofuels production from hydrothermal decarboxylation of oleic acid and soybean oil over Ni-based transition metal carbides supported on Al-SBA-15. In *Applied Catalysis A: General* (Vol. 498, pp. 32–40). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.012>
- Alvear, M., Aho, A., Simakova, I. L., Grénman, H., Salmi, T., & Murzin, D. Y. (2020). Aqueous phase reforming of xylitol and xylose in the presence of formic acid. *Catalysis Science and Technology*, 10(15), 5245–5255. <https://doi.org/10.1039/d0cy00811g>
- Anand, M., Farooqui, S. A., Kumar, R., Joshi, R., Kumar, R., Sibi, M. G., Singh, H., & Sinha, A. K. (2016). Kinetics, thermodynamics and mechanisms for hydroprocessing of renewable oils. *Applied Catalysis A: General*, 516, 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.02.027>
- Andersson, K., Hell, M., & Lowendahl, L. (1974). Diffusivities of Hydrogen and Glycerol Trioleate in Cottonseed Oil at Elevated Temperature. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 51(April), 171–173.
- Arora, P., Lind, E., Olsson, L., & Creaser, D. (2019). Kinetic study of hydrodeoxygenation of stearic acid as model compound for renewable oils. *Chemical Engineering Journal*, 364(January), 376–389. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.134>
- Arun, N., Sharma, R. V., & Dalai, A. K. (2015). Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 240–255. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.074>

- Aslam, M., Konwar, L. J., Sarma, A. K., & Kothiyal, N. C. (2015). An investigation of catalytic hydrocracking of high FFA vegetable oils to liquid hydrocarbons using biomass derived heterogeneous catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 115, 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.08.015>
- Austin, G. T. (1988). *Manual de Procesos Químicos en la Industria* (McGraw-Hill (ed.); 1a (En Esp)).
- Bach, A., Maillard, F., Chatenet, M., Soudant, P., & Cremers, C. (2016). Ethanol oxidation reaction (EOR) investigation on Pt/C, Rh/C, and Pt-based bi- and tri-metallic electrocatalysts: A DEMS and in situ FTIR study. *Applied Catalysis B, Environmental*, 181, 672–680. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.041>
- Baharudin, K. B., Arumugam, M., Hunns, J., Lee, A. F., Mayes, E., & Taufiq-yap, Y. H. (2019). Octanoic acid hydrodeoxygenation over bifunctional Ni/Al-SBA-15 catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 9, 6673–6680. <https://doi.org/10.1039/c9cy01710k>
- Balagurumurthy, B., Singh, R., & Bhaskar, T. (2015). Catalysts for Thermochemical Conversion of Biomass. In *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63289-0.00004-1>
- Baldiraghi, F., Stanislao, M. Di, Faraci, G., Perego, C., Marker, T., Gosling, C., Kokayeff, P., Kalnes, T., & Marinangeli, R. (2009). Ecofining: New Process for Green Diesel Production from Vegetable Oil. In *Sustainable Industrial Chemistry* (pp. 427–438). <https://doi.org/10.1002/9783527629114.ch8>
- Benson, T. J., Daggolu, P. R., Hernandez, R. A., Liu, S., & White, M. G. (2013). Catalytic deoxygenation chemistry: Upgrading of liquids derived from biomass processing. In *Advances in Catalysis* (1st ed., Vol. 56). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-420173-6.00003-6>
- Bernard, E. (2014). *Biodiesel: Los aspectos mecánicos en los vehículos* (Issue 506). <http://www.bioenergywiki.net/images/e/e1/CNPML-Costa-Rica-Biodiesel-Aspectos-Meca?nicos-Vehi?culos.pdf>
- Bernas, A., Myllyoja, J., Salmi, T., & Murzin, D. Y. (2009). Kinetics of linoleic acid hydrogenation on Pd/C catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 353(2), 166–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.059>
- Bertero, M., & Sedran, U. (2015). Coprocessing of Bio-oil in Fluid Catalytic Cracking. In *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass* (pp. 355–381). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63289-0.00013-2>
- Besse, X., Schuurman, Y., & Guilhaume, N. (2016). Hydrothermal conversion of linoleic acid and ethanol for biofuel production. *Applied Catalysis A: General*, 524, 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.06.030>
- Bezergianni, S., & Dimitriadis, A. (2013). Comparison between different types of renewable diesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.042>
- Bezergianni, S., Dimitriadis, A., & Chryssikou, L. P. (2014). Quality and sustainability comparison of one- vs. Two-step catalytic hydroprocessing of waste cooking oil. *Fuel*, 118, 300–307. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.078>
- Bezergianni, S., Dimitriadis, A., Kalogianni, A., & Knudsen, K. G. (2011). Toward hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Effect of pressure, H₂/oil ratio, and liquid hourly space velocity. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(7), 3874–3879. <https://doi.org/10.1021/ie200251a>

- Bezergianni, S., Dimitriadis, A., Kikhtyanin, O., & Kubi, D. (2018). Refinery co-processing of renewable feeds. *Progress in Energy and Combustion Science*, 68, 29–64. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.04.002>
- Bhaskar, T., & Pandey, A. (2015). Advances in Thermochemical Conversion of Biomass- Introduction. *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass*, 3–30. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63289-0.00001-6>
- Bie, Y., Lehtonen, J., & Kanervo, J. (2016). Hydrodeoxygenation (HDO) of methyl palmitate over bifunctional Rh/ZrO₂ catalyst: Insights into reaction mechanism via kinetic modeling. *Applied Catalysis A: General*, 526, 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.08.030>
- Biswas, B., Kumar, J., & Bhaskar, T. (2019). Advanced hydrothermal liquefaction of biomass for bio-oil production. In *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels* (2nd ed., pp. 245–266). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816856-1.00010-5>
- Bockey, D. (2019). The significance and perspective of biodiesel production –A European and global view. *OCL Journal*, 26(40).
- Boda, L., Onyestyák, G., Solt, H., Lónyi, F., Valyon, J., & Thernesz, A. (2010). Catalytic hydroconversion of tricaprylin and caprylic acid as model reaction for biofuel production from triglycerides. *Applied Catalysis A: General*, 374(1–2), 158–169. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.005>
- Boffito, D. C., Galli, F., Pirola, C., & Patience, G. S. (2017). CaO and isopropanol transesterify and crack triglycerides to isopropyl esters and green diesel. *Energy Conversion and Management*, 139, 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.008>
- Bond, G. C. (1987). *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications* (Oxford University Press (ed.); Second Edi).
- Brieger, G., & Nestruck, T. J. (1974). Brieger, G., & Nestruck, T. J. (1974). Catalytic transfer hydrogenation. *Chemical Reviews*, 74, 567–580. <http://doi.org/10.1021/cr60291a003>. *Chemical Reviews*, 74, 567–580. <https://doi.org/10.1021/cr60291a003>
- Brown, B., & Radich, T. (2015). Renewable diesel production, planned projects on the rise. *Biomass Magazine*.
- Browning, B., Afanasiev, P., Pitault, I., Couenne, F., & Tayakout-Fayolle, M. (2016). Detailed kinetic modelling of vacuum gas oil hydrocracking using bifunctional catalyst: A distribution approach. *Chemical Engineering Journal*, 284, 270–284. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.126>
- Bu, Q., Lei, H., Zacher, A. H., Wang, L., Ren, S., Liang, J., Wei, Y., Liu, Y., Tang, J., Zhang, Q., & Ruan, R. (2012). A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresource Technology*, 124, 470–477. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.089>
- Bui, L., Luo, H., Gunther, W. R., & Román-Leshkov, Y. (2013). Domino reaction catalyzed by zeolites with Brønsted and Lewis acid sites for the production of γ -valerolactone from furfural. *Angewandte Chemie - International Edition*, 52(31), 8022–8025. <https://doi.org/10.1002/anie.201302575>
- CABA. (2019). *A Roadmap for Eliminating Petroleum Diesel in California by 2030* (Issue January). caadvancedbiofuelsalliance.org
- Calero, J., Luna, D., Sancho, E. D., Luna, C., Bautista, F. M., Romero, A. A., Posadillo, A., Berbel,

- J., & Verdugo-escamilla, C. (2015). An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 1437–1452. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.007>
- Cao, W., Luo, W., Ge, H., Su, Y., Wang, A., & Zhanga, T. (2017). UiO-66 derived Ru/ZrO₂@C as a highly stable catalyst for hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. *Green Chemistry*, 19, 2201–2211. <https://doi.org/10.1039/C7GC00512A>
- Cao, X., Long, F., Zhai, Q., Liu, P., & Xu, J. (2020). Enhancement of fatty acids hydrodeoxygenation selectivity to diesel-range alkanes over the supported Ni-MoO_x catalyst and elucidation of the active phase. *Renewable Energy*, 162, 2113–2125. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.10.052>
- Castillo, E. (2015). Advanced Biofuels from Palm Oil. *18Th International Oil Palm Conference*.
- Ce, L., Ni, O., & Lee, C. (2012). Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol on pyrochlore-type metal oxide. *1th International Conference on Renewable Energy Research and Applications, ICRERA 2012*, 9–11.
- Chang, X., Liu, A. F., Cai, B., Luo, J. Y., Pan, H., & Huang, Y. B. (2016). Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural to 2-Methylfuran and 2-Methyltetrahydrofuran over Bimetallic Copper–Palladium Catalysts. *ChemSusChem*, 9(23), 3330–3337. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601122>
- Cheah, K. W., Taylor, M. J., Osatiashtiani, A., Beaumont, S. K., Nowakowski, D. J., Yusup, S., Bridgwater, A. V., & Kyriakou, G. (2020). Monometallic and bimetallic catalysts based on Pd, Cu and Ni for hydrogen transfer deoxygenation of a prototypical fatty acid to diesel range hydrocarbons. *Catalysis Today*, 355(November 2018), 882–892. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.017>
- Cheah, K. W., Yusup, S., Kyriakou, G., Ameen, M., Taylor, M. J., Nowakowski, D. J., Bridgwater, A. V., & Uemura, Y. (2019). In-situ hydrogen generation from 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene for catalytic conversion of oleic acid to diesel fuel hydrocarbons: Parametric studies using Response Surface Methodology approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(37), 20678–20689. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.112>
- Cheah, K. W., Yusup, S., Taylor, M. J., How, B. S., Osatiashtiani, A., Nowakowski, D. J., Bridgwater, A. V., Skoulou, V., Kyriakou, G., & Uemura, Y. (2020). Kinetic modelling of hydrogen transfer deoxygenation of a prototypical fatty acid over a bimetallic Pd₆₀Cu₄₀catalyst: An investigation of the surface reaction mechanism and rate limiting step. *Reaction Chemistry and Engineering*, 5(9), 1682–1693. <https://doi.org/10.1039/d0re00214c>
- Chen, H., Chen, K., Fu, J., Lu, X., Huang, H., & Ouyang, P. (2017). Water-mediated promotion of the catalytic conversion of oleic acid to produce an alternative fuel using Pt/C without a H₂ source. *Catalysis Communications*, 98(April), 26–29. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.04.044>
- Chen, H., Wang, Q., Zhang, X., & Wang, L. (2015). Effect of support on the NiMo phase and its catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides. *Fuel*, 159, 430–435. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.010>
- Chen, L., Zhu, Y., Zheng, H., Zhang, C., & Li, Y. (2012). Aqueous-phase hydrodeoxygenation of propanoic acid over the Ru/ZrO₂ and Ru-Mo/ZrO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 411–412, 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.026>
- Chen, L., Zhu, Y., Zheng, H., Zhang, C., Zhang, B., & Li, Y. (2011). Aqueous-phase hydrodeoxygenation of carboxylic acids to alcohols or alkanes over supported Ru catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 351, 217–227.

- <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.10.015>
- Chen, N., Gong, S., & Qian, E. W. (2015). Effect of reduction temperature of NiMoO₃-x/SAPO-11 on its catalytic activity in hydrodeoxygenation of methyl laurate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174–175, 253–263. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.011>
- Chen, R., & Wang, W. (2019). The production of renewable aviation fuel from waste cooking oil . Part I : Bio-alkane conversion through hydro-processing of oil. *Renewable Energy*, 135, 819–835. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.12.048>
- Chen, S., Zhou, G., & Miao, C. (2019). Green and renewable bio-diesel produce from oil hydrodeoxygenation: Strategies for catalyst development and mechanism. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101(December 2018), 568–589. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.027>
- Chen, X., Wang, X., Yao, S., & Mu, X. (2013). Hydrogenolysis of biomass-derived sorbitol to glycols and glycerol over Ni-MgO catalysts. *Catalysis Communications*, 39(3), 86–89. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.05.012>
- Cheng, S., Wei, L., Radhi, M., Corbin, F., Julson, J., Boakye, E., & Raynie, D. (2018). In situ hydrodeoxygenation upgrading of pine sawdust bio-oil to hydrocarbon biofuel using Pd/C catalyst. *Journal of the Energy Institute*, 91(2), 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.01.004>
- Chheda, J. N., Huber, G. W., & Dumesic, J. A. (2007). *Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals Angewandte*. 7164–7183. <https://doi.org/10.1002/anie.200604274>
- Chia, M., & Dumesic, J. A. (2011). Liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and cyclization of levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over metal oxide catalysts. *ChemComm*, 47, 12233–12235. <https://doi.org/10.1039/c1cc14748j>
- Chiappero, M., Thi, P., Do, M., Crossley, S., Lobban, L. L., & Resasco, D. E. (2011). Direct conversion of triglycerides to olefins and paraffins over noble metal supported catalysts. *Fuel*, 90(3), 1155–1165. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.025>
- Chiu, Y. T., Wang, H., Lee, J., & Lin, K. Y. A. (2019). Reductive and adsorptive elimination of bromate from water using Ru/C, Pt/C and Pd/C in the absence of H₂ : A comparative study. *Process Safety and Environmental Protection*, 127, 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.04.030>
- Choi, I. H., Hwang, K. R., Choi, H. Y., & Lee, J. S. (2018). Catalytic deoxygenation of waste soybean oil over hybrid catalyst for production of bio-jet fuel: in situ supply of hydrogen by aqueous-phase reforming (APR) of glycerol. *Research on Chemical Intermediates*, 1–10. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3376-2>
- Choudhary, T. V., & Phillips, C. B. (2011). Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, 397(1–2), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.02.025>
- Coronado, I., Stekrova, M., Reinikainen, M., Simell, P., Lefferts, L., & Lehtonen, J. (2016). A review of catalytic aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons derived from biorefinery water fractions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(26), 11003–11032. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.032>
- Cortright, R. D., Davda, R. R., & Dumesic, J. A. (2002). Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 418(6901), 964–967. <https://doi.org/10.1038/nature01009>

- Czernik, S., French, R., Feik, C., & Chornet, E. (2002). Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(17), 4209–4215. <https://doi.org/10.1021/ie020107q>
- da Mota, S. A. P., Mancio, A. A., Lhamas, D. E. L., de Abreu, D. H., da Silva, M. S., dos Santos, W. G., de Castro, D. A. R., de Oliveira, R. M., Araújo, M. E., Borges, L. E. P., & Machado, N. T. (2014). Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110(1), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.011>
- da Silva, V. T., & Sousa, L. A. (2013). Catalytic Upgrading of Fats and Vegetable Oils for the Production of Fuels. *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-Fuels and Bio-Chemicals*, 67–92. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56330-9.00003-6>
- 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. *Progress in Energy and Combustion Science*, 68, 268–309. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.05.002>
- Darpo Bioenergy. (2016). *Diamond Green Diesel*. <https://www.darpo-bioenergy.com/solutions/diamond-green-diesel/>
- Davda, R. R., Shabaker, J. W., Huber, G. W., Cortright, R. D., & Dumesic, J. A. (2005). A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56(1-2 SPEC. ISS.), 171–186. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.027>
- De Oliveira, F. C., & Coelho, S. T. (2016). History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, October, 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.060>
- De, S., Dutta, S., & Saha, B. (2012). One-pot conversions of lignocellulosic and algal biomass into liquid fuels. *ChemSusChem*, 5(9), 1826–1833. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200031>
- De, S., Saha, B., & Luque, R. (2015). Hydrodeoxygenation processes: Advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels. *Bioresource Technology*, 178, 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.065>
- Delly, I., Vlasova, E. N., Nuzhdin, A. L., & Bukhtuyarova, G. A. (2011). The comparison of sulfide CoMo / γ -Al₂O₃ and NiMo / γ -Al₂O₃ catalysts in methyl palmitate and methyl heptanoate hydrodeoxygenation. *Proceedings of the 2nd European Conference of Control, and Proceedings of the 2nd European Conference on Mechanical Engineering, February 2016*, 24–29.
- Deng, L., Li, J., Lai, D. M., Fu, Y., & Guo, Q. X. (2009). Catalytic Conversion of Biomass-Derived Carbohydrates into γ -Valerolactone without Using an External H₂ Supply. *Angewandte Chemie - International Edition*, 48(35), 6529–6532. <https://doi.org/10.1002/anie.200902281>
- Deng, L., Zhao, Y., Li, J., Fu, Y., Liao, B., & Guo, Q. X. (2010). Conversion of levulinic acid and formic acid into γ -valerolactone over heterogeneous catalysts. *ChemSusChem*, 3(10), 1172–1175. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000163>
- Department of Commerce, E. (2016). *United States Patent and Trademark Office*. USPTO Patent Full-Text and Image Database. <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-bool.html>
- Di, G., Nolfi, V., & Gallucci, K. (2021). *Green Diesel Production by Catalytic Hydrodeoxygenation of Vegetables Oils*.

- Dickinson, J. G., Poberezny, J. T., & Savage, P. E. (2012). Deoxygenation of benzofuran in supercritical water over a platinum catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 123–124, 357–366. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.005>
- Ding, S., Li, Z., Li, F., Wang, Z., Li, J., Zhao, T., Lin, H., & Chen, C. (2018). Catalytic hydrogenation of stearic acid over reduced NiMo catalysts: Structure – activity relationship and effect of the hydrogen-donor. *Applied Catalysis A, General*, 566(August), 146–154. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.08.028>
- DNP. (2017). *Energy Demand Situation in Colombia*.
- DNP. (2022). *Política de Transición Energética - CONPES 4075*. <https://colaboracion.dnp.gov.co/CDT/Conpes/Economicos/4075.pdf>
- Do, P. T., Chiappero, M., Lobban, L. L., & Resasco, D. E. (2009). Catalytic deoxygenation of methyl-octanoate and methyl-stearate on Pt/Al₂O₃. *Catalysis Letters*, 130(1–2), 9–18. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-9900-7>
- Domínguez-Barroso, M. V., Herrera, C., Larrubia, M. A., & Alemany, L. J. (2016). Diesel oil-like hydrocarbon production from vegetable oil in a single process over Pt-Ni/Al₂O₃ and Pd/C combined catalysts. *Fuel Processing Technology*, 148, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.032>
- Donnis, B., Egeberg, R. G., Blom, P., & Knudsen, K. G. (2009). Hydroprocessing of bio-oils and oxygenates to hydrocarbons. Understanding the reaction routes. *Topics in Catalysis*, 52(3), 229–240. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9159-z>
- Dragu, A., Kinayyigit, S., García-suárez, E. J., Florea, M., Stepan, E., & Velea, S. (2015). Deoxygenation of oleic acid: Influence of the synthesis route of Pd/mesoporous carbon nanocatalysts onto their activity and selectivity. *Applied Catalysis A, General*, 504, 81–91. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.008>
- Dry, M. E. (2002). The Fischer - Tropsch process: 1950-2000. *Catalysis Today*, 71(3–4), 227–241. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00453-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9)
- Du, J., Zhang, J., Sun, Y., Jia, W., Si, Z., Gao, H., Tang, X., Zeng, X., Lei, T., Liu, S., & Lin, L. (2018). Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol over in-situ prepared nano Cu-Pd/C catalyst using formic acid as hydrogen source. *Journal of Catalysis*, 368, 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.09.025>
- Du, X. L., He, L., Zhao, S., Liu, Y. M., Cao, Y., He, H. Y., & Fan, K. N. (2011). Hydrogen-independent reductive transformation of carbohydrate biomass into γ -valerolactone and pyrrolidone derivatives with supported gold catalysts. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(34), 7815–7819. <https://doi.org/10.1002/anie.201100102>
- Duan, J., Han, J., Sun, H., Chen, P., Lou, H., & Zheng, X. (2012). Diesel-like hydrocarbons obtained by direct hydrodeoxygenation of sunflower oil over Pd/Al-SBA-15 catalysts. *Catalysis Communications*, 17, 76–80. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.10.009>
- Duan, P., Bai, X., Xu, Y., Zhang, A., Wang, F., Zhang, L., & Miao, J. (2013). Catalytic upgrading of crude algal oil using platinum/gamma alumina in supercritical water. *Fuel*, 109, 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.074>
- Duan, P., Xu, Y., & Bai, X. (2013). Upgrading of crude duckweed bio-oil in subcritical water. *Energy and Fuels*, 27(8), 4729–4738. <https://doi.org/10.1021/ef4009168>
- Durán-Martín, D., Ojeda, M., Granados, M. L., Fierro, J. L. G., & Mariscal, R. (2013). Stability and regeneration of Cu-ZrO₂ catalysts used in glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol.

- Catalysis Today*, 210(3), 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.11.013>
- ECOPETROL. (2011). *Biocombustibles: Una Apuesta Estratégica de Ecopetrol S.A.*
- ECOPETROL. (2012). Diesel Renovable: Una Nueva Opción en Biocombustibles. *Entorno Verde. Departamento de Biocombustibles. Vol. 3.*
- Edeh, I., Overton, T., & Bowra, S. (2019). Renewable diesel production by hydrothermal decarboxylation of fatty acids over platinum on carbon catalyst over platinum on carbon catalyst. *Biofuels*, 0(0), 1–8. <https://doi.org/10.1080/17597269.2018.1560554>
- Edeh, I., Overton, T., & Bowra, S. (2021a). Catalytic hydrothermal deoxygenation of fatty acids over palladium on activated carbon catalyst (Pd/C) for renewable diesel production. *Biofuels*, 12(9), 1075–1082. <https://doi.org/10.1080/17597269.2019.1580971>
- Edeh, I., Overton, T., & Bowra, S. (2021b). Catalytic hydrothermal deoxygenation of the lipid fraction of activated sludge. *Biofuels*, 12(8), 925–929. <https://doi.org/10.1080/17597269.2018.1558842>
- EEA. (2022). *Transport and Environment Report 2021* (Issue 02). <https://www.eea.europa.eu/publications/transport-and-environment-report-2021>
- EIA. (2022). *U.S. Renewable Diesel Fuel and Other Biofuels Plant Production Capacity* (Vol. 2). <https://www.eia.gov/biofuels/renewable/capacity/>
- ElAmin, B., Anantharamaiah, G. M., Royer, G. P., & Means, G. E. (1979). Removal of benzyl-type protecting groups from peptides by catalytic transfer hydrogenation with formic acid. *J. Org. Chem.*, 44(19), 3442–3444. <https://doi.org/10.1021/jo01333a048>
- Elliott, D. C., & Hart, T. R. (2009). Catalytic hydroprocessing of chemical models for bio-oil. *Energy and Fuels*, 23(2), 631–637. <https://doi.org/10.1021/ef8007773>
- En, J., Rahman, A., Ng, A., Lup, K., & Kee, M. (2022). Palm fatty acid distillate derived biofuels via deoxygenation: Properties, catalysts and processes. *Fuel Processing Technology*, 236(March), 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107394>
- eni. (2014). *Green Refinery: reinventing petroleum refineries.*
- Environmental Protection Agency. (2010). Renewable Fuel Standard Program (RFS2) Regulatory Impact Analysis. In *Program*. <https://doi.org/EPA-420-R-10-006>, February 2010
- EPA, E. P. A. (United S. (2010). *Renewable Fuel Standard Program (RFS2) Regulatory Impact Analysis.*
- ExxonMobil. (2021). *Improving renewable diesel yield with BIDW™ dewaxing catalyst.*
- FAO. (2011). El estado de los recursos de tierras y aguas del mundo para la alimentación y la agricultura. La gestión de los sistemas en situación de riesgo. In *Mundi-Prensa Madrid.*
- FAO, O. de las N. U. para la A. y la A. (2013). *El desarrollo de los biocombustibles no debe comprometer la seguridad alimentaria.*
- Feng, J., Yang, Z., Hse, C. yun, Su, Q., Wang, K., Jiang, J., & Xu, J. (2017). In situ catalytic hydrogenation of model compounds and biomass-derived phenolic compounds for bio-oil upgrading. *Renewable Energy*, 105, 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.12.054>
- Fossil Free Fuels F3. (2016). *HEFA/HVO, Hydroprocessed Esters and Fatty Acids C_nH_{2n+2}.* <http://www.f3centre.se/fact-sheet/HVO>
- Fraga, G., Batalha, N., Kumar, A., Bhaskar, T., Konarova, M., & Perkins, G. (2022). Advances in liquefaction for the production of hydrocarbon biofuels. In *Hydrocarbon Biorefinery: Sustainable Processing of Biomass for Hydrocarbon Biofuels* (pp. 127–176). Elsevier Inc.

- <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823306-1.00009-1>
- French, R. J., Stunkel, J., & Baldwin, R. M. (2011). Mild hydrotreating of bio-oil: Effect of reaction severity and fate of oxygenated species. *Energy and Fuels*, 25(7), 3266–3274. <https://doi.org/10.1021/ef200462v>
- Fu, J., Lu, X., & Savage, P. E. (2010). Catalytic Hydrothermal Deoxygenation of Palmitic Acid. *Energy & Environmental Science, The Royal of Chemistry*, 3, 311–317. <https://doi.org/10.1039/c003390c>
- Fu, J., Lu, X., & Savage, P. E. (2011). Hydrothermal decarboxylation and hydrogenation of fatty acids over Pt/C. *ChemSusChem*, 4(4), 481–486. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000370>
- Fu, J., Shi, F., Thompson, L. T., Lu, X., & Savage, P. E. (2011). *Activated Carbons for Hydrothermal Decarboxylation of Fatty Acids*. 227–231.
- Fu, J., Yang, C., Wu, J., Zhuang, J., Hou, Z., & Lu, X. (2015). Direct production of aviation fuels from microalgae lipids in water. *Fuel*, 139, 678–683. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.025>
- Furimsky, E. (2000). Catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, 199(2), 147–190. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00555-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00555-4)
- Furimsky, E. (2013a). Hydroprocessing challenges in biofuels production. *Catalysis Today*, 217, 13–56. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.11.008>
- Furimsky, E. (2013b). Hydroprocessing in aqueous phase. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(50), 17695–17713. <https://doi.org/10.1021/ie4034768>
- Gandarias, I., Arias, P. L., Fernández, S. G., Requies, J., El Doukkali, M., & Güemez, M. B. (2012). Hydrogenolysis through catalytic transfer hydrogenation: Glycerol conversion to 1,2-propanediol. *Catalysis Today*, 195(1), 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.03.067>
- Gandarias, I., Arias, P. L., Requies, J., El Doukkali, M., & Güemez, M. B. (2011). Liquid-phase glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol under nitrogen pressure using 2-propanol as hydrogen source. *Journal of Catalysis*, 282(1), 237–247. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.06.020>
- Gandarias, I., Fernández, S. G., El Doukkali, M., Requies, J., & Arias, P. L. (2013). Physicochemical Study of Glycerol Hydrogenolysis Over a Ni–Cu/Al₂O₃ Catalyst Using Formic Acid as the Hydrogen Source. *Topics in Catalysis*, 56(11), 995–1007. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0063-9>
- Gandarias, I., Requies, J., Arias, P. L., Armbruster, U., & Martin, A. (2012). Liquid-phase glycerol hydrogenolysis by formic acid over Ni-Cu/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 290, 79–89. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.03.004>
- Gandía, L. M., Arzamendi, G., & Diéguez, P. M. (2013). Renewable Hydrogen Energy. In *Renewable Hydrogen Technologies* (pp. 1–17). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56352-1.00001-5>
- Gao, Y., Zhang, H., Han, A., Wang, J., Tan, H. R., Tok, E. S., Jaenicke, S., & Chuah, G. K. (2018). Ru/ZrO₂ Catalysts for Transfer Hydrogenation of Levulinic Acid with Formic Acid/Formate Mixtures: Importance of Support Stability. *ChemistrySelect*, 3(5), 1343–1351. <https://doi.org/10.1002/slct.201702152>
- Gao, Z., Yang, L., Fan, G., & Li, F. (2016). Promotional Role of Surface Defects on Carbon-Supported Ruthenium-Based Catalysts in the Transfer Hydrogenation of Furfural.

- ChemCatChem*, 8(24), 3769–3779. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601070>
- García, J. R. (2016). VIAS CATALÍTICAS PARA MAXIMIZAR LA PRODUCCIÓN Y MEJORAR LA CALIDAD DEL CORTE LCO (DIESEL) EN EL CRAQUEO CATALÍTICO DE HIDROCARBUROS (FCC). Universidad Nacional del Litoral.
- Gazsi, A., Bánsági, T., & Solymos, F. (2011). Decomposition and Reforming of Formic Acid on Supported Au Catalysts : Production of CO-Free H₂. *The Journal of Physical Chemistry*, 115, 15459–15466.
- Gilkey, M. J., Panagiotopoulou, P., Mironenko, A. V., Jenness, G. R., Vlachos, D. G., & Xu, B. (2015). Mechanistic Insights into Metal Lewis Acid-Mediated Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural to 2 - Methylfuran. *ACS Catalysis*, 5, 3988–3994. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00586>
- Gilkey, M. J., & Xu, B. (2016). Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation as an Effective Pathway in Biomass Upgrading. *ACS Catalysis*, 6(3), 1420–1436. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02171>
- Goddard, J. D., Yamaguchi, Y., & Schaefer, H. F. (1992). The decarboxylation and dehydration reactions of monomeric formic acid. *The Journal of Chemical Physics*, 96(2), 1158. <https://doi.org/10.1063/1.462203>
- Gong, L.-H., Cai, Y.-Y., Li, X.-H., Zhang, Y.-N., Su, J., & Chen, J.-S. (2014). Room-temperature transfer hydrogenation and fast separation of unsaturated compounds over heterogeneous catalysts in an aqueous solution of formic acid. *Green Chem.*, 16(8), 3746–3751. <https://doi.org/10.1039/C4GC00981A>
- Gong, S., Shinozaki, A., & Qian, E. Q. (2012). Effect of Support on Performance of NiMo Catalyst in Hydrotreating of Jatropha Oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research, American Chemical Society*, 1–26.
- Gong, W., Chen, C., Zhang, Y., Zhou, H., Wang, H., Zhang, H., Zhang, Y., Wang, G., & Zhao, H. (2017). Efficient Synthesis of Furfuryl Alcohol from H₂-Hydrogenation/Transfer Hydrogenation of Furfural Using Sulfonate Group Modified Cu Catalyst. In *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* (Vol. 5, Issue 3). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02343>
- Gosselink, R. W., Hollak, S. A. W., Chang, S. W., Van Haveren, J., De Jong, K. P., Bitter, J. H., & Van Es, D. S. (2013). Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oils and related model compounds. *ChemSusChem*, 6(9), 1576–1594. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300370>
- Green Car Congress. (2013). *ConocoPhillips begins production of renewable diesel fuel at whitegate refinery at Whitegate refinery, Ireland.*
- Gundupalli, M. P., Gundupalli, S. P., Somavarapu Thomas, A. S., Jayakumar, M., Bhattacharyya, D., & Gurunathan, B. (2022). Hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass for production of biooil and by-products: current state of the art and challenges. In *Biofuels and Bioenergy* (pp. 61–84). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-85269-2.00001-0>
- Han, J., Duan, J., Chen, P., Lou, H., Zheng, X., & Hong, H. (2011). Nanostructured molybdenum carbides supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for one-step hydrodeoxygenation and isomerization of vegetable oils. *Green Chemistry*, 13(9), 2561. <https://doi.org/10.1039/c1gc15421d>
- Han, J., Duan, J., Chen, P., Lou, H., Zheng, X., & Hong, H. (2012). Carbon-supported molybdenum carbide catalysts for the conversion of vegetable oils. *ChemSusChem*, 5(4), 727–733. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100476>

- Hansen, T. S., Barta, K., Anastas, P. T., Ford, P. C., & Riisager, A. (2012). One-pot reduction of 5-hydroxymethylfurfural via hydrogen transfer from supercritical methanol. *Green Chemistry*, 14(9), 2457–2461. <https://doi.org/10.1039/c2gc35667h>
- Harmsen, J., & Powell, J. B. (2010). *Sustainable Development in the Process Industries. Cases and Impact* (Wiley-AIChE (ed.)).
- Hasan, M. M., & Rahman, M. M. (2017). Performance and emission characteristics of biodiesel–diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74(October 2014), 938–948. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.045>
- He, C., Li, J., Zhang, X., Yin, L., Chen, J., & Gao, S. (2012). Highly active Pd-based catalysts with hierarchical pore structure for toluene oxidation : Catalyst property and reaction determining factor. *Chemical Engineering Journal*, 180, 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.099>
- He, J., Zhao, C., & Lercher, J. A. (2012). Ni-catalyzed cleavage of aryl ethers in the aqueous phase. *Journal of the American Chemical Society*, 134(51), 20768–20775. <https://doi.org/10.1021/ja309915e>
- He, L., Yang, J., & Chen, D. (2013). Hydrogen from Biomass: Advances in Thermochemical Processes. *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, 111–133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56352-1.00006-4>
- He, S., Barati, B., Hu, X., & Wang, S. (2023). Carbon migration of microalgae from cultivation towards biofuel production by hydrothermal technology: A review. *Fuel Processing Technology*, 240(September 2022), 107563. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107563>
- He, Z., & Wang, X. (2012). Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading. *Catalysis for Sustainable Energy, Versita*, 1, 28–52. <https://doi.org/10.2478/cse-2012-0004>
- Hengsawad, T., Jindarat, T., Resasco, D. E., & Jongpatiwut, S. (2018). Synergistic effect of oxygen vacancies and highly dispersed Pd nanoparticles over Pd-loaded TiO₂ prepared by a single-step sol – gel process for deoxygenation of triglycerides. *Applied Catalysis A, General*, 566(May), 74–86. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.08.007>
- Hengst, K., Arend, M., Pfützenreuter, R., & Hoelderich, W. F. (2015). Deoxygenation and cracking of free fatty acids over acidic catalysts by single step conversion for the production of diesel fuel and fuel blends. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174–175, 383–394. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.009>
- Hermida, L., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2015). Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 1223–1233. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.099>
- Herskowitz, M., Landau, M. V., Reizner, Y., & Berger, D. (2013). A commercially-viable , one-step process for production of green diesel from soybean oil on Pt / SAPO-11. *Fuel*, 111, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.044>
- Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Cenicerros, E., & Natarajan, M. (2012). Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 143–169. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143>
- Hollak, S. A. W., Ariëns, M. A., De Jong, K. P., & Van Es, D. S. (2014). Hydrothermal deoxygenation of triglycerides over Pd/C aided by in situ hydrogen production from glycerol reforming. *ChemSusChem*, 7(4), 1057–1062. <https://doi.org/10.1002/cssc.201301145>

- Honeywell UOP. (2016). *Honeywell Green Diesel™*. <https://www.uop.com/processing-solutions/renewables/green-diesel/#biodiesel>
- Hong, D. Y., Miller, S. J., Agrawal, P. K., & Jones, C. W. (2010). Hydrodeoxygenation and coupling of aqueous phenolics over bifunctional zeolite-supported metal catalysts. *Chemical Communications*, 46(7), 1038–1040. <https://doi.org/10.1039/b918209h>
- Hongloi, N., Prapainainar, P., & Prapainainar, C. (2022). Review of green diesel production from fatty acid deoxygenation over Ni-based catalysts. *Molecular Catalysis*, 523(September 2020), 111696. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111696>
- Hossain, M. Z., Chowdhury, M. B. I., Jhavar, A. K., Xu, W. Z., & Charpentier, P. A. (2018). Continuous low pressure decarboxylation of fatty acids to fuel-range hydrocarbons with in situ hydrogen production. *Fuel*, 212(June 2017), 470–478. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.092>
- Hossain, M. Z., Jhavar, A. K., Chowdhury, M. B. I., Xu, W. Z., & Charpentier, P. A. (2018). Hydrothermal Decarboxylation of Corn Distillers Oil for Fuel-Grade Hydrocarbons. *Energy Technology*, 6(7), 1261–1274. <https://doi.org/10.1002/ente.201700957>
- Hossain, Z., Jhavar, A. K., Chowdhury, M. B. I., Xu, W. Z., Wu, W., Hiscott, D., & Charpentier, P. A. (2017). Using subcritical water for decarboxylation of oleic acid into fuel range hydrocarbons. *Energy & Fuels*, 31(4), 4013–4023. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03418>
- Hu, C., Pulleri, J. K., Ting, S. W., & Chan, K. Y. (2014). Activity of Pd/C for hydrogen generation in aqueous formic acid solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(1), 381–390. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.067>
- Hu, C., Ting, S. W., Chan, K. Y., & Huang, W. (2012). Reaction pathways derived from DFT for understanding catalytic decomposition of formic acid into hydrogen on noble metals. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(21), 15956–15965. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.035>
- Hu, C., Ting, S. W., Chan, K. Y., & Huang, W. (2013). Insights into hydrogen generation from formic acid on PtRuBiOxin aqueous solution at room temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(21), 8720–8731. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.151>
- Hu, Z., Tan, S., Mi, R., Li, X., Bai, J., Guo, X., Hu, G., Hang, P., Li, J., Li, D., Yang, Y., & Yan, X. (2018). Formic Acid or Formate Derivatives as the In Situ Hydrogen Source in Au-Catalyzed Reduction of para-Chloronitrobenzene. *ChemistrySelect*, 3(10), 2850–2853. <https://doi.org/10.1002/slct.201702863>
- Huang, H., & Yuan, X. (2015). Recent progress in the direct liquefaction of typical biomass. *Progress in Energy and Combustion Science*, 49, 59–80. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.01.003>
- Huang, I. B., Keisler, J., & Linkov, I. (2011). Multi-criteria decision analysis in environmental sciences : Ten years of applications and trends. *Science of the Total Environment*, 409(19), 3578–3594. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.022>
- Huang, Y., Xu, J., Ma, X., Huang, Y., Li, Q., & Qiu, H. (2017). An effective low Pd-loading catalyst for hydrogen generation from formic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 4–11. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.138>
- Huber, G. W., Shabaker, J. W., & Dumesic, J. A. (2003). Raney Ni-Sn catalyst for H₂ production from biomass-derived hydrocarbons. *Science*, 300(5628), 2075–2077. <https://doi.org/10.1126/science.1085597>

- Hwang, K., Choi, I., Choi, H., Han, J., Lee, K., & Lee, J. (2016). Bio fuel production from crude Jatropha oil; addition effect of formic acid as an in-situ hydrogen source. *FUEL*, 174, 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.080>
- IATA. (2018). *Developing Sustainable Aviation Fuel (SAF)*. <https://www.iata.org/en/programs/environment/sustainable-aviation-fuels/#tab-2>
- IDEAM, Fundación Natura, PNUD, MADS, DNP, C. (2021). *Tercer Informe Bienal de Actualización de Cambio Climático de Colombia (CMNUCC)*.
- IDEAM, I. de H. M. y E. A. (2012). *Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero*.
- Idesh, S., Kudo, S., Norinaga, K., & Hayashi, J. I. (2013). Catalytic hydrothermal reforming of jatropha oil in subcritical water for the production of green fuels: Characteristics of reactions over Pt and Ni catalysts. *Energy and Fuels*, 27(8), 4796–4803. <https://doi.org/10.1021/ef4011065>
- IEA. (2021a). Global Hydrogen Review 2021. In *Global Hydrogen Review 2021*. <https://doi.org/10.1787/39351842-en>
- IEA. (2021b). Renewables 2021. In *Publications International*. www.iea.org/t&c/%0Ahttps://webstore.iea.org/download/direct/4329
- IEA. (2021c). *Renewables 2021*.
- IEA. (2021d). *Renewables 2021 Data Explorer*. <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/renewables-2021-data-explorer>
- IEA. (2022). *Energy Statistics Data Browser*. <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser>
- Immer, J. G., Kelly, M. J., & Lamb, H. H. (2010). Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids. *Applied Catalysis A: General*, 375(1), 134–139. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.028>
- Indupalma. (2012). CATALOGO DE PRODUCTOS: ACEITE DE PALMA. In *Aceite de palma* (pp. 1–3). <http://www.indupalma.com/aceite-de-palma>
- IRC, & NAS. (2003). *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology* (E. W. Washburn (ed.); First Elec). Knovel.
- Iriondo, A., Barrio, V. L., Cambra, J. F., Arias, P. L., Güemez, M. B., Navarro, R. M., Sánchez-Sánchez, M. C., & Fierro, J. L. G. (2008). Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al₂O₃ modified by Mg, Zr, Ce or La. *Topics in Catalysis*, 49(1–2), 46–58. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9060-9>
- Iriondo, A., Cambra, J. F., Barrio, V. L., Guemez, M. B., Arias, P. L., Sanchez-Sanchez, M. C., Navarro, R. M., & Fierro, J. L. G. (2011). Glycerol liquid phase conversion over monometallic and bimetallic catalysts: Effect of metal, support type and reaction temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106(1–2), 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.05.009>
- IRP-ONU. (2018). *Eficiencia de los Recursos para el Desarrollo Sostenible: Mensajes Clave para el Grupo de los 20*.
- Isa, K. M., Abdullah, T. A. T., & Ali, U. F. M. (2018). Hydrogen donor solvents in liquefaction of biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81(October 2016), 1259–1268. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.006>

- Ivanova, E., Mihaylov, M., Thibault-Starzyk, F., Daturi, M., & Hadjiivanov, K. (2007). FTIR spectroscopy study of CO and NO adsorption and co-adsorption on Pt/TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 274(1–2), 179–184. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.05.006>
- Jacobson, K., Maheria, K. C., & Kumar Dalai, A. (2013). Bio-oil valorization: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, 91–106. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.036>
- Jae, J., Zheng, W., Lobo, R. F., & Vlachos, D. G. (2013). Production of dimethylfuran from hydroxymethylfurfural through catalytic transfer hydrogenation with ruthenium supported on carbon. *ChemSusChem*, 6(7), 1158–1162. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300288>
- Jagadeesh, R. V., Natte, K., Junge, H., & Beller, M. (2015). Nitrogen-doped graphene-activated iron-oxide-based nanocatalysts for selective transfer hydrogenation of nitroarenes. *ACS Catalysis*, 5(3), 1526–1529. <https://doi.org/10.1021/cs501916p>
- Jaimes, L. (2008). Desulfurization of FCC Gasoline : Novel Catalytic Processes with Zeolites Desulfurization of FCC. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 6, 1–69.
- Janampelli, S., & Darbha, S. (2017). Promotional Effect of WO_x in Pt-WO_x/AlPO₄-5 Catalyzed Deoxygenation of Fatty Acids. *ChemistrySelect*, 2(5), 1895–1901. <https://doi.org/10.1002/slct.201700159>
- Jęczmionek, Ł., & Porzycka-Semczuk, K. (2014). Hydrodeoxygenation, decarboxylation and decarbonylation reactions while co-processing vegetable oils over a NiMo hydrotreatment catalyst. Part I: Thermal effects - Theoretical considerations. *Fuel*, 131, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.055>
- Jeon, H. jin, & Chung, Y. M. (2017). Hydrogen production from formic acid dehydrogenation over Pd/C catalysts: Effect of metal and support properties on the catalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 210, 212–222. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.070>
- Jiang, K., Xu, K., Zou, S., & Cai, W. (2014). B - Doped Pd Catalyst: Boosting Room-Temperature Hydrogen Production from Formic Acid – Formate Solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(13), 4861–4864. <https://doi.org/10.1021/ja5008917>
- Jin, F., Yun, J., Li, G., Kishita, A., Tohji, K., & Enomoto, H. (2008). Hydrothermal conversion of carbohydrate biomass into formic acid at mild temperatures. *Green Chemistry*, 10(6), 612–615. <https://doi.org/10.1039/b802076k>
- Jin, M., & Choi, M. (2019). Hydrothermal deoxygenation of triglycerides over carbon-supported bimetallic PtRe catalysts without an external hydrogen source. *Molecular Catalysis*, 474(March), 110419. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110419>
- Jin, X. (2014). *Catalytic Conversion of Biomass-Derived Polyols to Value-Added Chemicals : Catalysis and Kinetics*.
- Joshi, N., & Lawal, A. (2012). Hydrodeoxygenation of pyrolysis oil in a microreactor. *Chemical Engineering Science*, 74, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.01.052>
- Jr, R. J. M., Aughenbaugh, J. M., & Paredis, C. J. J. (2009). Multi-attribute utility analysis in set-based conceptual design. *Computer-Aided Design*, 41(3), 214–227. <https://doi.org/10.1016/j.cad.2008.06.004>
- Jyoti, L., & Mikkola, J. (2022). Carbon support effects on metal (Pd, Pt and Ru) catalyzed hydrothermal decarboxylation/ deoxygenation of triglycerides. *Applied Catalysis A, General*, 638(January), 118611. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118611>
- Kaewmeesri, R., Srifa, A., Itthibenchapong, V., & Faungnawakij, K. (2015). Deoxygenation of waste chicken fats to green diesel over Ni/Al₂O₃: Effect of water and free fatty acid content.

- Energy and Fuels*, 29(2), 833–840. <https://doi.org/10.1021/ef5023362>
- Kalnes, T. N., Marker, T., Shonnard, D. R., & Koers, K. P. (2008). Green diesel production by hydrorefining renewable feedstocks. *Biofuels Technology*, 7–11. www.biofuels-tech.com
- Kandel, K., Anderegg, J. W., Nelson, N. C., Chaudhary, U., & Slowing, I. I. (2014). Supported iron nanoparticles for the hydrodeoxygenation of microalgal oil to green diesel. *Journal of Catalysis*, 314, 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.04.009>
- Kanie, Y., Akiyama, K., & Iwamoto, M. (2011). Reaction pathways of glucose and fructose on Pt nanoparticles in subcritical water under a hydrogen atmosphere. *Catalysis Today*, 178(1), 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.031>
- Kato, Y., & Sekine, Y. (2013). One pot direct catalytic conversion of cellulose to hydrocarbon by decarbonation using Pt/H-beta zeolite catalyst at low temperature. *Catalysis Letters*, 143(5), 418–423. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-0992-8>
- Kay Lup, A. N., Abnisa, F., Daud, W. M. A. W., & Aroua, M. K. (2017). A review on reaction mechanisms of metal-catalyzed deoxygenation process in bio-oil model compounds. *Applied Catalysis A: General*, 541(May), 87–106. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.002>
- Kemache, N., Hamoudi, S., Arul, J., Belkacemi, K., & La, V. (2010). Activity and Selectivity of Nanostructured Sulfur-Doped Pd / SBA-15 Catalyst for Vegetable Oil Hardening. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 971–979. <https://doi.org/10.1021/ie9006529>
- Khan, S., Ng, A., Lup, K., Qureshi, K. M., Abnisa, F., Mohd, W., Wan, A., Fazly, M., & Patah, A. (2019). A review on deoxygenation of triglycerides for jet fuel range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 140(November 2018), 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.005>
- Ki, S., Brand, S., Lee, H., Kim, Y., & Kim, J. (2013). Production of renewable diesel by hydrotreatment of soybean oil : Effect of reaction parameters. *Chemical Engineering Journal*, 228, 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.095>
- Ki, S., Young, J., Lee, H., Yum, T., Kim, Y., & Kim, J. (2014). Production of renewable diesel via catalytic deoxygenation of natural triglycerides : Comprehensive understanding of reaction intermediates and hydrocarbons. *Applied Energy*, 116, 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.062>
- Kim, D., Vardon, D. R., Murali, D., Sharma, B. K., & Strathmann, T. J. (2016). Valorization of Waste Lipids through Hydrothermal Catalytic Conversion to Liquid Hydrocarbon Fuels with in Situ Hydrogen Production. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(3), 1775–1784. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01768>
- Kim, M. S., Simanjuntak, F. S. H., Lim, S., Jae, J., Ha, J. M., & Lee, H. (2017). Synthesis of alumina–carbon composite material for the catalytic conversion of furfural to furfuryl alcohol. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 52, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.03.024>
- King, D. L., Zhang, L., Xia, G., Karim, A. M., Heldebrant, D. J., Wang, X., Peterson, T., & Wang, Y. (2010). Aqueous phase reforming of glycerol for hydrogen production over Pt-Re supported on carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1–2), 206–213. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.021>
- Kleinert, M., Gasson, J. R., & Barth, T. (2009). Optimizing solvolysis conditions for integrated depolymerisation and hydrodeoxygenation of lignin to produce liquid biofuel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1–2), 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.09.019>

- Kondarides, D. I., & Verykios, X. E. (2013). Photocatalytic Production of Renewable Hydrogen. In *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals* (pp. 397–443). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56330-9.00012-7>
- Konwar, L. J., Oliani, B., Samikannu, A., Canu, P., & Mikkola, J. (2020). Efficient hydrothermal deoxygenation of tall oil fatty acids into n-paraffinic hydrocarbons and alcohols in the presence of aqueous formic acid. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01103-3>
- Kotrba, R. (2015). A Transformative Project: Total's La Mède Conversion. *Biodiesel Magazine*.
- Kouzu, M., Kojima, M., Mori, K., & Yamanaka, S. (2021). Catalytic deoxygenation of triglyceride into drop-in fuel under hydrothermal condition with the help of in-situ hydrogen production by APR of glycerol by-produced. *Fuel Processing Technology*, 217(January), 106831. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106831>
- Kubacka, A. (2016). Catalytic hydrogen production through WGS or steam reforming of alcohols over Cu, Ni and Co catalysts. *Applied Catalysis A, General*, 518, 2–17. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.01.027>
- Kubička, D., Bejblová, M., & Vlk, J. (2010). Conversion of Vegetable Oils into Hydrocarbons over CoMo/MCM-41 Catalysts. *Topics in Catalysis*, 53(3–4), 168–178. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9421-z>
- Kubicka, D., Horacek, J., Setnicka, M., Bulanek, R., Zukal, A., & Kubicková, I. (2014). Effect of support-active phase interactions on the catalyst activity and selectivity in deoxygenation of triglycerides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 145, 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.012>
- Kubicka, D., Simáček, P., & Zilkova, N. (2009). Transformation of vegetable oils into hydrocarbons over mesoporous-alumina-supported CoMo catalysts. *Topics in Catalysis*, 52(1–2), 161–168. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9145-5>
- Kubičková, I., & Kubička, D. (2010). Utilization of triglycerides and related feedstocks for production of clean hydrocarbon fuels and petrochemicals: A review. *Waste and Biomass Valorization*, 1(3), 293–308. <https://doi.org/10.1007/s12649-010-9032-8>
- Kumar, P., Verma, D., Sibi, M. G., Butolia, P., & Maity, S. K. (2022). Hydrodeoxygenation of triglycerides for the production of green diesel: Role of heterogeneous catalysis. In *Hydrocarbon Biorefinery* (pp. 97–126). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823306-1.00013-3>
- Kunze, R., Deane, P., Haasz, T., Jonatan, J. G., Fraboulet, D., Fahl, U., & Mulholland, E. (2020). Perspectives on decarbonizing the transport sector in the EU-28. *Energy Strategy Reviews*, 20(2018), 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2017.12.007>
- Laboratorium, K. O., & Section, E. D. (1973). *Ni AND Co-II IODATES OF CRYSTAL STRUCTURES and the optical properties of nickel and cobalt iodate hydrates. The nickel dihydrate is known to be a weak ferromagnet with Néel temperature $T_N = 3.08 \text{ K}$ [2]. In an attempt to determine its magnetic struct.* 35(1972), 3183–3189.
- Lam, M. K., & Lee, K. T. (2011). Chapter 15 - Production of Biodiesel Using Palm Oil. In *Biofuels* (pp. 353–374). <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-385099-7.00016-4>
- Lane, J. (2016). Renewable jet fuel, competitive cost, at scale: The Digest's Multi-Slide Guide to AltAir. *Biofuels Digest*. <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2016/05/19/63308/>
- Laurent, E., & Delmon, B. (1994). Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts: I.

- Catalytic reaction schemes. *Applied Catalysis A: General*, 109(1), 77–96. [https://doi.org/Doi.10.1016/0926-860x\(94\)85005-4](https://doi.org/Doi.10.1016/0926-860x(94)85005-4)
- Lavrenov, A. V., Bogdanets, E. N., Chumachenko, Y. A., & Likholobov, V. A. (2011). Catalytic processes for the production of hydrocarbon biofuels from oil and fatty raw materials: Contemporary approaches. *Catalysis in Industry*, 3(3), 250–259. <https://doi.org/10.1134/S2070050411030044>
- LeClerc, H. O., Tompsett, G. A., Paulsen, A. D., McKenna, A. M., Niles, S. F., Reddy, C. M., Nelson, R. K., Cheng, F., Teixeira, A. R., & Timko, M. T. (2022). Hydroxyapatite catalyzed hydrothermal liquefaction transforms food waste from an environmental liability to renewable fuel. *IScience*, 25(9), 104916. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104916>
- Lee, J., Xu, Y., & Huber, G. W. (2013). High-throughput screening of monometallic catalysts for aqueous-phase hydrogenation of biomass-derived oxygenates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140–141, 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.031>
- Lehnert, K., & Claus, P. (2008). Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol. *Catalysis Communications*, 9(15), 2543–2546. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.07.002>
- Leifeng, G., Yuan, L. Ü., Yunjie, D., Ronghe, L. I. N., Jingwei, L. I., Wenda, D., Tao, W., & Weimiao, C. (2009). Solvent Effect on Selective Dehydroxylation of Glycerol to 1, 3-Propanediol over a Pt/WO₃/ZrO₂ Catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*, 30(12), 1189–1191. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(08\)60142-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(08)60142-4)
- Lemonidou, A. A., Kechagiopoulos, P., Heracleous, E., & Voutetakis, S. (2013). Chapter 14: Steam Reforming of Bio-oils to Hydrogen. In *The Role of Catalysis for the Sustainable Production 467 of Bio-fuels and Bio-chemicals* (pp. 467–493).
- Li, F., Yuan, Y., Huang, Z., Chen, B., & Wang, F. (2015). Sustainable production of aromatics from bio-oils through combined catalytic upgrading with in situ generated hydrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 547–554. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.050>
- Li, G., Yang, H., Zhang, H., Qi, Z., Chen, M., Hu, W., Tian, L., Nie, R., & Huang, W. (2018). Encapsulation of Nonprecious Metal into Ordered Mesoporous N-Doped Carbon for Efficient Quinoline Transfer Hydrogenation with Formic Acid. *ACS Catalysis*, 8(9), 8396–8405. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01404>
- Li, G., Zhang, F., Chen, L., Zhang, C., Huang, H., & Li, X. (2015). Highly Selective Hydrodecarbonylation of Oleic Acid into n-Heptadecane over a Supported Nickel/Zinc Oxide-Alumina Catalyst. *ChemCatChem*, 7(17), 2646–2653. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500418>
- Li, J., Chen, W., Zhao, H., Zheng, X., Wu, L., Pan, H., Zhu, J., Chen, Y., & Lu, J. (2017). Size-dependent catalytic activity over carbon-supported palladium nanoparticles in dehydrogenation of formic acid. *Journal of Catalysis*, 352, 371–381. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.06.007>
- Li, S., Li, N., Li, G., Li, L., Wang, A., Cong, Y., Wang, X., Xu, G., & Zhang, T. (2015). Protonated titanate nanotubes as a highly active catalyst for the synthesis of renewable diesel and jet fuel range alkanes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170–171, 124–134. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.022>
- Li, S., Zhou, Y., Kang, X., Liu, D., Gu, L., & Zhang, Q. (2019). A Simple and Effective Principle for a Rational Design of Heterogeneous Catalysts for Dehydrogenation of Formic Acid. *Advanced Materials*, 1806781, 1–7. <https://doi.org/10.1002/adma.201806781>
- Lindfors, L. P. (2010). High Quality Transportation Fuels From Renewable Feedstock. *XXIst World*

- Energy Congress Montreal*, 1–12.
<http://www.worldenergy.org/documents/congresspapers/178.pdf>
- Liu, C., Liu, J., Zhou, G., Tian, W., & Rong, L. (2013). A cleaner process for hydrocracking of jatropha oil into green diesel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *44*(2), 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.10.006>
- Liu, J., He, J., Wang, L., Li, R., Chen, P., Rao, X., Deng, L., & Rong, L. (2016). NiO-PTA supported on ZIF-8 as a highly effective catalyst for hydrocracking of Jatropha oil. *Nature Publishing Group*, 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep23667>
- Liu, X., Li, S., Liu, Y., & Cao, Y. (2015). Formic acid : A versatile renewable reagent for green and sustainable chemical synthesis. *Chinese Journal of Catalysis*, *36*(9), 1461–1475. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60861-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60861-0)
- Liu, Z., Dong, W., Cheng, S., Guo, S., Shang, N., Gao, S., Feng, C., Wang, C., & Wang, Z. (2017). Pd₉Ag₁-N-doped-MOF-C: An efficient catalyst for catalytic transfer hydrogenation of nitro-compounds. *Catalysis Communications*, *95*, 50–53. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.02.019>
- Lodeng, R., Hannevold, L., Bergem, H., & Stöcker, M. (2013). Catalytic Hydrotreatment of Bio-Oils for High-Quality Fuel Production. In *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-Fuels and Bio-Chemicals* (pp. 351–396). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56330-9.00011-5>
- Lødeng, R., Hannevold, L., Bergem, H., & Stöcker, M. (2013). Catalytic Hydrotreatment of Bio-Oils for High-Quality Fuel Production. In *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals* (pp. 351–396). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56330-9.00011-5>
- Löfstedt, J., Dahlstrand, C., Orebom, A., Meuzelaar, G., Sawadjoon, S., Galkin, M. V., Agback, P., Wimby, M., Corresa, E., Mathieu, Y., Sauvanaud, L., Eriksson, S., Corma, A., & Samec, J. S. M. (2016). Green Diesel from Kraft Lignin in Three Steps. *ChemSusChem*, *9*(12), 1392–1396. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600172>
- Long, F., Liu, W., Jiang, X., Zhai, Q., Cao, X., & Jiang, J. (2021). State-of-the-art technologies for biofuel production from triglycerides : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *148*(April), 111269. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111269>
- Lourenço, J., Willimann, C., Camargo, M. D. O., Duarte, R. B., Aparecida, O., Mario, L., & Jorge, D. M. (2021). A novel kinetic model applied to heterogeneous fatty acid deoxygenation. *Chemical Engineering Science*, *230*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116192>
- Lu, J., Behtash, S., Faheem, M., & Heyden, A. (2013). Microkinetic modeling of the decarboxylation and decarbonylation of propanoic acid over Pd(1 1 1) model surfaces based on parameters obtained from first principles. *Journal of Catalysis*, *305*, 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.04.026>
- Lu, J., Faheem, M., Behtash, S., & Heyden, A. (2015). Theoretical investigation of the decarboxylation and decarbonylation mechanism of propanoic acid over a Ru(0001) model surface. *Journal of Catalysis*, *324*, 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.01.005>
- Luo, Q., Zhang, W., Fu, C. F., & Yang, J. (2018). Single Pd atom and Pd dimer embedded graphene catalyzed formic acid dehydrogenation: A first-principles study. *International Journal of Hydrogen Energy*, *43*(14), 6997–7006. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.129>
- Madsen, A. T., Ahmed, E. H., Christensen, C. H., Fehrmann, R., & Riisager, A. (2011). Hydrodeoxygenation of waste fat for diesel production : Study on model feed with Pt / alumina

- catalyst. *Fuel*, 90(11), 3433–3438. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.005>
- Mäki-Arvela, P., Kubickova, I., Snåre, M., Eränen, K., & Murzin, D. Y. (2007). Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives. *Energy & Fuels*, 21(1), 30–41. <https://doi.org/10.1021/ef060455v>
- Mäki-Arvela, P., Kuusisto, J., Sevilla, E. M., Simakova, I., Mikkola, J. P., Myllyoja, J., Salmi, T., & Murzin, D. Y. (2008). Catalytic hydrogenation of linoleic acid to stearic acid over different Pd- and Ru-supported catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 345(2), 201–212. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.04.042>
- Malins, C., & Sandford, C. (2022). *Animal, Vegetable or Mineral (oil)? Exploring the potential impacts of new renewable diesel capacity on oil and fat markets in the United States*. Cerology. <https://doi.org/10.1080/00221345508982847>
- Mane, R. B., & Rode, C. V. (2012). Continuous dehydration and hydrogenolysis of glycerol over non-chromium copper catalyst: Laboratory-scale process studies. *Organic Process Research and Development*, 16(5), 1043–1052. <https://doi.org/10.1021/op200383r>
- Mao, J., Jiang, D., Fang, Z., Wu, X., Ni, J., & Li, X. (2017). Efficient hydrothermal hydrodeoxygenation of triglycerides with in situ generated hydrogen for production of diesel-like hydrocarbons. *Catalysis Communications*, 90, 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.11.017>
- Mardhiah, H. H., Chyuan, H., Masjuki, H. H., Lim, S., & Lee, H. V. (2017). A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 1225–1236. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.036>
- Martin, A., Armbruster, U., Gandarias, I., & Arias, P. L. (2013). Glycerol hydrogenolysis into propanediols using in situ generated hydrogen - A critical review. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115(1), 9–27. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201200207>
- Martínez-Merino, V., Gil, M. J., & Cornejo, A. (2013). Biomass Sources for Hydrogen Production. In *Renewable Hydrogen Technologies* (pp. 87–110). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56352-1.00005-2>
- Masel, R. I. (2001). *Chemical Kinetics and Catalysis* (Wiley-Interscience (ed.)).
- Matsumura, Y. (2015). Hydrothermal Gasification of Biomass. In *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass* (pp. 251–267). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63289-0.00009-0>
- Mauriello, F., Ariga, H., Musolino, M. G., Pietropaolo, R., Takakusagi, S., & Asakura, K. (2015). Exploring the catalytic properties of supported palladium catalysts in the transfer hydrogenolysis of glycerol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166–167, 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.014>
- Mavrikakis, M., & Barteau, M. A. (1998). Oxygenate reaction pathways on transition metal surfaces. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 131(1–3), 135–147. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(97\)00261-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00261-6)
- Mayorga, M. A., Cadavid, J. G., López, C. A., Suárez, O. Y., Bonilla, J. A., López, M., Trujillo, C. A., & Durán, H. A. (2020). Definition of the Catalyst Family for the Production of Green Diesel by Hydrotreatment In Situ of Triglycerides. *Chemical Engineering Transactions*, 80(June), 241–246. <https://doi.org/10.3303/CET2080041>
- Mayorga, M. A., Cadavid, J. G., Suárez, O. Y., Vargas, J. C., Castellanos, C. J., Suarez, L. A., &

- Narváez, P. C. (2020). Bio-hydrogen production using metallic catalysts. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 19(3), 1103–1115. <https://doi.org/10.24275/rmiq/Cat652> issn-e:
- Mayorga, M. A., Cadavid, J. G., Suárez Palacios, O. Y., Vargas, J. C., Narvaez, P. C., & Rodríguez, L. I. (2020). Selection of Hydrogen Donors for the Production of Renewable Diesel by In Situ Catalytic Deoxygenation of Palm Oil. *Chemical Engineering Transactions*, 80(June 2020), 61–66. <https://doi.org/10.3303/CET2080011>
- Mayorga, M. A., Cadavid, J. G., Suarez Palacios, O. Y., Vargas, J., González, J., & Narváez, P. C. (2019). Production of Renewable Diesel by Hydrotreating of Palm Oil with Noble Metallic Catalysts. *Chemical Engineering Transactions*, 74(June 2019), 7–12. <https://doi.org/10.3303/CET1974002>
- Mears, D. E. (1971). Tests for Transport limitations in Experimental Catalytic Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 10(4), 541–547.
- Mekhaev, A. V., Butin, F. N., Pervova, M. G., Taran, O. P., Simakova, I. L., & Parmon, V. N. (2014). Pd/Sibunit as efficient hydrogen transfer catalyst in hydrodechlorination of polychlorobiphenyls. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 50(6), 900–901. <https://doi.org/10.1134/S1070428014060244>
- Meller, E., Green, U., Aizenshtat, Z., & Sasson, Y. (2014). Catalytic deoxygenation of castor oil over Pd / C for the production of cost effective biofuel. *FUEL*, 133, 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.094>
- Miller, P., & Kumar, A. (2014). Techno-economic assessment of hydrogenation-derived renewable diesel production from canola and camelina. *SUSTAINABLE ENERGY TECHNOLOGIES AND ASSESSMENTS*, 6, 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2014.01.008>
- Mitra, J., Zhou, X., & Rauchfuss, T. (2015). Pd/C-catalyzed reactions of HMF: Decarbonylation, hydrogenation, and hydrogenolysis. *Green Chemistry*, 17(1), 307–313. <https://doi.org/10.1039/c4gc01520g>
- Mohammad, M., Kandaramath Hari, T., Yaakob, Z., Chandra Sharma, Y., & Sopian, K. (2013). Overview on the production of paraffin based-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22(X), 121–132. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.01.026>
- Monnier, J., Sulimma, H., Dalai, A., & Caravaggio, G. (2010). Hydrodeoxygenation of oleic acid and canola oil over alumina-supported metal nitrides. *Applied Catalysis A: General*, 382(2), 176–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.035>
- Monteiro, R. R. C., Silvia, S. O., Cavalcante, L., Luna, F. M. T. De, Bolivar, J. M., Vieira, R. S., Fernandez-lafuente, R., & Pesquisa, G. De. (2022). *Biosynthesis of alkanes / alkenes from fatty acids or derivatives (triacylglycerols or fatty aldehydes)*. 61(September). <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2022.108045>
- Murata, K., Liu, Y., Inaba, M., & Takahara, I. (2010). Production of synthetic diesel by hydrotreatment of jatropha oils using Pt-Re/H-ZSM-5 catalyst. *Energy and Fuels*, 24(4), 2404–2409. <https://doi.org/10.1021/ef901607t>
- Musulino, M. G., Scarpino, L. A., Mauriello, F., & Pietropaolo, R. (2009). Selective transfer hydrogenolysis of glycerol promoted by palladium catalysts in absence of hydrogen. *Green Chemistry*, 11, 1511–1513. <https://doi.org/10.1039/b915745j>
- Musulino, M. G., Scarpino, L. A., Mauriello, F., & Pietropaolo, R. (2011). Glycerol hydrogenolysis promoted by supported palladium catalysts. *ChemSusChem*, 4(8), 1143–1150. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100063>

- Nagpure, A. S., Venugopal, A. K., Lucas, N., Manikandan, M., Thirumalaiswamy, R., & Chilukuri, S. (2015). Renewable fuels from biomass-derived compounds: Ru-containing hydrotalcites as catalysts for conversion of HMF to 2,5-dimethylfuran. *Catalysis Science and Technology*, 5(3), 1463–1472. <https://doi.org/10.1039/c4cy01376j>
- Nakagoe, O., Furukawa, Y., & Tanabe, S. (2012). Hydrogen production from steam reforming of woody biomass with cobalt catalyst. *1th International Conference on Renewable Energy Research and Applications, ICRERA 2012*, 2–5.
- Narváez, P. C., Rincón, S. M., Castañeda, L. Z., & Sánchez, F. J. (2008). Determination of Some Physical and Transport Properties of Palm Oil and of Its Methyl Esters. *Latin American Applied Research*, 38, 1–6.
- Neste Oil. (2013a). *Neste oil's Singapore refinery – the world's largest and most advanced*. <https://www.google.ca/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0CEMQFjAD&url=http%253A%252F%252Fwww.nesteoil.com%252Fbinary.asp%253Fpath%253D1%253B41%253B540%253B2384%253B18010%253B21058%25>
- Neste Oil. (2013b). *Production capacity*. [http://www.nesteoil.com/default.asp?path%253D1,41,11991,22708,22720](http://www.nesteoil.com/default.asp?path%253D1%253B41%253B540%253B2384%253B18010%253B21058%25); [accessed October 2013].
- Neste Oil. (2016). *No TitNeste oil's renewable diesel plant in Rotterdam – the largest and most advanced in Europe*.
- Nie, R., Peng, X., Zhang, H., Yu, X., Lu, X., Zhou, D., & Xia, Q. (2017). Transfer hydrogenation of bio-fuel with formic acid over biomass-derived N-doped carbon supported acid-resistant Pd catalyst. *Catalysis Science and Technology*, 7(3), 627–634. <https://doi.org/10.1039/c6cy02461k>
- Nie, R., Tao, Y., Nie, Y., Lu, T., Wang, J., Zhang, Y., Lu, X., & Xu, C. C. (2021). Recent Advances in Catalytic Transfer Hydrogenation with Formic Acid over Heterogeneous Transition Metal Catalysts. *ACS Catalysis*, 11(3), 1071–1095. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04939>
- Nigam, P. S., & Singh, A. (2011). Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(1), 52–68. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.01.003>
- Núñez Isaza, M. L., & ECOPETROL. (2009). *Proceso para obtencion de Diesel a Partir de Aceites Vegetales o Animales por Hidrotratamiento con Tiempos de Residencia Reducidos y Productos Obtenidos a Partir del Mismo* (Patent No. WO 2009068981 A1).
- OECD. (2012). *OECD Environmental Outlook to 2050*. <https://doi.org/10.1787/9789264122246-en>
- Oh, Y. K., Hwang, K. R., Kim, C., Kim, J. R., & Lee, J. S. (2018). Recent developments and key barriers to advanced biofuels: A short review. *Bioresource Technology*, 257(December 2017), 320–333. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.089>
- Ohta, H., Kobayashi, H., Hara, K., & Fukuoka, A. (2011). Hydrodeoxygenation of phenols as lignin models under acid-free conditions with carbon-supported platinum catalysts. *Chemical Communications*, 47(44), 12209–12211. <https://doi.org/10.1039/c1cc14859a>
- Oi, L. E., Choo, M. Y., Lee, H. V., Taufiq-Yap, Y. H., Cheng, C. K., & Juan, J. C. (2020). Catalytic deoxygenation of triolein to green fuel over mesoporous TiO₂ aided by in situ hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(20), 11605–11614. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.172>
- Ondrey, G. (2014). Making renewable diesel and biopropane from vegetable oil. *Chemical Engineering*, 11. www.chemengonline.com

- Onishi, N., Laurency, G., Beller, M., & Himeda, Y. (2018). Recent progress for reversible homogeneous catalytic hydrogen storage in formic acid and in methanol. *Coordination Chemistry Reviews*, 373, 317–332. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.021>
- ONU. (2015). *Objetivo 7: Garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna*. Objetivos y Metas de Desarrollo Sostenible. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/>
- ONU. (2021). *La COP26 termina con un acuerdo, pero se queda corta en acción climática*. UNEP. <https://www.unep.org/es/noticias-y-reportajes/reportajes/la-cop26-termina-con-un-acuerdo-pero-se-queda-corta-en-accion>
- ONU. (2022). *Informe de los Objetivos de Desarrollo Sostenible 2022*. <https://acortar.link/ZD8YID>
- Oudenhuijzen, M. K., Kooyman, P. J., Tappel, B., Van Bokhoven, J. A., & Koningsberger, D. C. (2002). Understanding the influence of the pretreatment procedure on platinum particle size and particle-size distribution for SiO₂impregnated with [Pt₂(NH₃)₄](NO₃)₂: A combination of HRTEM, mass spectrometry, and quick EXAFS. *Journal of Catalysis*, 205(1), 135–146. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3433>
- Pan, Z., Wang, R., & Chen, J. (2018). Deoxygenation of methyl laurate as a model compound on Ni-Zn alloy and intermetallic compound catalysts: Geometric and electronic effects of oxophilic Zn. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224(October 2017), 88–100. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.040>
- Pan, Z., Wang, R., Nie, Z., & Chen, J. (2015). Effect of a second metal (Co, Fe, Mo and W) on performance of Ni₂P/SiO₂ for hydrodeoxygenation of methyl laurate. *Journal of Energy Chemistry*, 25, 418–426. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.02.007>
- Panagiotopoulou, P., Martin, N., & Vlachos, D. G. (2014). Effect of hydrogen donor on liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru/RuO₂/C catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 392, 223–228. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.016>
- Paryjczak, T., & Szymura, J. A. (1979). Electron Microscopic and Chemisorption Comparison Studies on the Metal Dispersion of Pd, Rh, and Ir Supported Catalysts. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie (ZAAC)*, 449(1), 105–114.
- Patel, M., & Kumar, A. (2016). Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1293–1307. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.146>
- Patil, P. T., Armbruster, U., Richter, M., & Martin, A. (2011). Heterogeneously catalyzed hydroprocessing of organosolv lignin in sub- and supercritical solvents. *Energy and Fuels*, 25(10), 4713–4722. <https://doi.org/10.1021/ef2009875>
- Perego, C., & Peratello, S. (1999). Experimental methods in catalytic kinetics. *Catalysis Today*, 52, 133–145.
- Pérez-cisneros, E. S., Sales-cruz, M., & Ochoa-tapia, A. (2016). A Systematic Approach For The Hydrotreating of Biodiesel and Petroleum-Diesel Blends. *Computer Aided Process Engineering - ESCAPE 26*, 38, 1756–1761. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63428-3.50297-6>
- Perkins, G., Batalha, N., Kumar, A., Bhaskar, T., & Konarova, M. (2019). Recent advances in liquefaction technologies for production of liquid hydrocarbon fuels from biomass and carbonaceous wastes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 115(March), 109400. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109400>
- Pestman, R., Koster, R. M., Pieterse, J. A. Z., & Ponec, V. (1997). Reactions of Carboxylic Acids

- on Oxides: 1. Selective Hydrogenation of Acetic Acid to Acetaldehyde. *Journal of Cataly*, 168, 255–264.
- Pipitone, G., Zoppi, G., Pirone, R., & Bensaid, S. (2022). A critical review on catalyst design for aqueous phase reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(1), 151–180. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.206>
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O'Connell, J. P. (2001). *THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS* (McGRAW-HILL (ed.); Fifth).
- Popov, S., & Kumar, S. (2015). Rapid hydrothermal deoxygenation of oleic acid over activated carbon in a continuous flow process. *Energy and Fuels*, 29(5), 3377–3384. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00308>
- Qin, Y., Chen, P., Duan, J., Han, J., Lou, H., Zheng, X., & Hong, H. (2013). Carbon Nanofibers Supported Molybdenum Carbide Catalysts for Hydrodeoxygenation of Vegetable Oils. *RSC Advances*, 3(38), 17485. <https://doi.org/10.1039/c3ra42434k>
- Quiroga, I. G. (2004). *Introducción al Equilibrio Termodinámico y de Fases* (U. N. de Colombia (ed.)).
- Rabaev, M., Landau, M. V., Vidruk-Nehemya, R., Goldbourt, A., & Herskowitz, M. (2015). Improvement of hydrothermal stability of Pt/SAPO-11 catalyst in hydrodeoxygenation-isomerization-aromatization of vegetable oil. *Journal of Catalysis*, 332, 164–176. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.10.005>
- Rahman, M. M., Liu, R., & Cai, J. (2018). Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – A review. *Fuel Processing Technology*, 180(June), 32–46. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.08.002>
- Raikova, S., Le, C. D., Wagner, J. L., Ting, V. P., & Chuck, C. J. (2016). Towards an Aviation Fuel Through the Hydrothermal Liquefaction of Algae. In *Biofuels for Aviation* (pp. 217–239). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804568-8.00009-3>
- Rambabu, K., Bharath, G., Sivarajasekar, N., Velu, S., Sudha, P. N., Wongsakulphasatch, S., & Banat, F. (2023). Sustainable production of bio-jet fuel and green gasoline from date palm seed oil via hydroprocessing over tantalum phosphate. *Fuel*, 331(P1), 125688. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125688>
- Ramirez-Corredores, M. M. (2013). Pathways and Mechanisms of Fast Pyrolysis: Impact on Catalyst Research. *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-Fuels and Bio-Chemicals*, 161–216. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56330-9.00006-1>
- Rana, B. S., Kumar, R., Tiwari, R., Kumar, R., Joshi, R. K., Garg, M. O., & Sinha, A. K. (2013). Transportation fuels from co-processing of waste vegetable oil and gas oil mixtures. *Biomass and Bioenergy*, 56, 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.04.029>
- Richardson, J. T. (1992). *Principles of Catalyst Development* (Springer Science+Business (ed.); Second).
- Robin, T., Jones, J. M., & Ross, A. B. (2017). Catalytic hydrothermal processing of lipids using metal doped zeolites. *Biomass and Bioenergy*, 98, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.01.012>
- Robinson, A. M., Hensley, J. E., & Will Medlin, J. (2016). Bifunctional Catalysts for Upgrading of Biomass-Derived Oxygenates: A Review. *ACS Catalysis*, 6(8), 5026–5043. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00923>

- Robinson, P. R. (2011). Hydroconversion processes and technology for clean fuel and chemical production. In *Advances in clean hydrocarbon fuel processing: Science and technology*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-727-3.50010-X>
- Roquero, P. (2011). *Carbon-Supported Platinum Molybdenum Electro-Catalysts and Their Electro-Activity Toward Ethanol Oxidation*. June.
- Ruddy, D. A., Schaidle, J. A., Ferrell III, J. R., Wang, J., Moens, L., & Hensley, J. E. (2014). Recent advances in heterogeneous catalysts for bio-oil upgrading via “ex situ catalytic fast pyrolysis”: catalyst development through the study of model compounds. *Green Chem.*, *16*(2), 454–490. <https://doi.org/10.1039/C3GC41354C>
- Saha, B., & Abu-Omar, M. M. (2015). Current Technologies, Economics, and Perspectives for 2,5-Dimethylfuran Production from Biomass-Derived Intermediates. *ChemSusChem*, *8*(7), 1133–1142. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403329>
- Sahu, R., Song, B. J., Im, J. S., Jeon, Y. P., & Lee, C. W. (2015). A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *27*, 12–24. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.011>
- Santillan-Jimenez, E., & Crocker, M. (2012a). Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives to hydrocarbon fuels via decarboxylation / decarbonylation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, February, 1–10. <https://doi.org/10.1002/jctb.3775>
- Santillan-Jimenez, E., & Crocker, M. (2012b). Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives to hydrocarbon fuels via decarboxylation / decarbonylation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, February, 1–10. <https://doi.org/10.1002/jctb.3775>
- Santillan-jimenez, E., Morgan, T., Lacny, J., Mohapatra, S., & Crocker, M. (2013). Catalytic deoxygenation of triglycerides and fatty acids to hydrocarbons over carbon-supported nickel. *Fuel*, *103*, 1010–1017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.035>
- Santis, L. (2017). *Reformado catalítico en fase acuosa de glicerina, sobre catalizadores: Pt, Rh y Pt-Rh, soportados en óxidos mixtos Ce-Zr-Co*. Universidad Nacional de Colombia.
- Sari, E., Kim, M., Salley, S. O., & Ng, K. Y. S. (2013). A highly active nanocomposite silica-carbon supported palladium catalyst for decarboxylation of free fatty acids for green diesel production: Correlation of activity and catalyst properties. *Applied Catalysis A: General*, *467*, 261–269. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.07.053>
- Satyarthi, J. K., Chiranjeevi, T., Gokak, D. T., & Viswanathan, P. S. (2013). An overview of catalytic conversion of vegetable oils/fats into middle distillates. *Catalysis Science & Technology*, *3*(70), 70–80. <https://doi.org/10.1039/c2cy20415k>
- Savage, P. E., Duan, P., & Savage, P. E. (2011). Hydrothermal Liquefaction of a Microalga with Heterogeneous Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *50*(January 2011), 52–61.
- Sawangkeaw, R., & Ngamprasertsith, S. (2013). A review of lipid-based biomasses as feedstocks for biofuels production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *25*, 97–108. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.04.007>
- Scaldeferri, C. A., Márcia, V., & Pasa, D. (2019). Production of jet fuel and green diesel range biohydrocarbons by hydroprocessing of soybean oil over niobium phosphate catalyst. *Fuel*, *245*(December 2018), 458–466. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.179>
- Scholz, D., Aellig, C., & Hermans, I. (2014). Catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis for reductive upgrading of furfural and 5-(hydroxymethyl)furfural. *ChemSusChem*, *7*(1), 268–275. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300774>

- Scott Fogler, H. (2021). *Elements of chemical reaction engineering* (Pearson (ed.); Sixth). [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)80130-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)80130-6)
- Serrano-Ruiz, J. C., Luque, R., & Clark, J. H. (2013). Chapter 17 - The Role of Heterogeneous Catalysis in the Biorefinery of the Future. In *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals: Vol. #volume#* (pp. 557–576). © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56330-9.00017-6>
- Shi, N., Liu, Q. Y., Jiang, T., Wang, T. J., Ma, L. L., Zhang, Q., & Zhang, X. H. (2012). Hydrodeoxygenation of vegetable oils to liquid alkane fuels over Ni/HZSM-5 catalysts: Methyl hexadecanoate as the model compound. *Catalysis Communications*, 20, 80–84. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.01.007>
- Simakova, I. L., & Murzin, D. Y. (2016). Transformation of bio-derived acids into fuel-like alkanes via ketonic decarboxylation and hydrodeoxygenation: Design of multifunctional catalyst, kinetic and mechanistic aspects. *Journal of Energy Chemistry*, 25(2), 208–224. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.01.004>
- Singh, R., Prakash, A., Balagurumurthy, B., & Bhaskar, T. (2015). Hydrothermal Liquefaction of Biomass. In Elsevier B.V. (Ed.), *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass* (pp. 269–291). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63289-0.00010-7>
- Sinha, A. K., Anand, M., & Farooqui, S. A. (2016). Chapter 5 – Aviation Biofuels Through Lipid Hydroprocessing. In *Biofuels for Aviation*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804568-8.00005-6>
- Skoda, F., Astier, M. P., & Paj, G. M. (1994). Surface characterization of palladium--copper bimetallic catalysts by FTIR spectroscopy and test reactions. *Catalysis Letters*, 29, 159–168.
- Slinn, M., Kendall, K., Mallon, C., & Andrews, J. (2008). Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen. *Bioresource Technology*, 99(13), 5851–5858. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.003>
- Smirnova, M. Y., Kikhtyanin, O. V., Smirnov, M. Y., Kalinkin, A. V., Titkov, A. I., Ayupov, A. B., & Ermakov, D. Y. (2015). Effect of calcination temperature on the properties of Pt/SAPO-31 catalyst in one-stage transformation of sunflower oil to green diesel. *Applied Catalysis A: General*, 505, 524–531. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.06.019>
- Snåre, M., Kubičková, I., Mäki-Arvela, P., Eränen, K., & Murzin, D. Y. (2006). Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(16), 5708–5715. <https://doi.org/10.1021/ie060334i>
- Son, P. A., Nishimura, S., & Ebitani, K. (2014). Production of γ -valerolactone from biomass-derived compounds using formic acid as a hydrogen source over supported metal catalysts in water solvent. *RSC Advances*, 4(21), 10525–10530. <https://doi.org/10.1039/c3ra47580h>
- Sotelo-boyás, R., Trejo-zárraga, F., & Hernández-loyo, F. D. J. (2012). Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. In InTech (Ed.), *Hydrogenation* (pp. 187–216).
- Speight, J. G. (2005). Petroleum and Petrochemicals. In McGraw-Hill (Ed.), *Handbook of Industrial Chemistry: Organic Chemicals* (First, p. 628). <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071410373/chapter/chapter13>
- Srifa, A., Faungnawakij, K., Itthibenchapong, V., & Assabumrungrat, S. (2015). Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel. *Chemical Engineering Journal*, 278, 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.106>
- Srifa, A., Faungnawakij, K., Itthibenchapong, V., & Viriya-empikul, N. (2014). Production of bio-

- hydrogenated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS₂/c-Al₂O₃ catalys. *BIORESOURCETECHNOLOGY*, 158, 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.100>
- Suarez Palacios, O. Y. (2011). *Producción y modelamiento de gliceril-ésteres como plastificantes para PVC*. [Universidad Nacional de Colombia]. <http://www.bdigital.unal.edu.co/4241/%0A>
- Suárez Palacios, O. Y. (2011). *Producción y Modelamiento de Gliceril-Ésteres como Plastificantes para PVC* [Universidad Nacional de Colombia]. <http://www.bdigital.unal.edu.co/4241/%0A>
- Sun, H. J., Pan, Y. J., Jiang, H. B., Li, S. H., Zhang, Y. X., Liu, S. C., & Liu, Z. Y. (2013). Effect of transition metals (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) on the hydrogenation properties of benzene over Ru-based catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 464–465, 464–465. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.021>
- Suresh, M., Jawahar, C. P., & Richard, A. (2018). A review on biodiesel production , combustion , performance , and emission characteristics of non-edible oils in variable compression ratio diesel engine using biodiesel and its blends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92(March), 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.048>
- Sutton, J. E., Panagiotopoulou, P., Verykios, X. E., & Vlachos, D. G. (2013). *Combined DFT, Microkinetic, and Experimental Study of Ethanol Steam Reforming on Pt*. 3.
- Szeto, W., & Leung, D. Y. C. (2022). Is hydrotreated vegetable oil a superior substitute for fossil diesel ? A comprehensive review on physicochemical properties , engine performance and emissions. *Fuel*, 327(July), 125065. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125065>
- Tai, L., Caprariis, B. De, Filippis, P. De, & Hamidi, R. (2021). *In Situ Hydrodeoxygenation of Guaiacol using Magnetic Catalysts and Heterogeneous Hydrogen Producer*. 86(April), 85–90. <https://doi.org/10.3303/CET2186015>
- Tan, Z., Xu, X., Liu, Y., Zhang, C., Zhai, Y., Liu, P., Li, Y., & Zhang, R. (2014). Upgrading bio-oil model compounds phenol and furfural with in situ generated hydrogen. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 33(3), 751–755. <https://doi.org/10.1002/ep.11915>
- Tang, X., Zeng, X., Li, Z., Hu, L., Sun, Y., Liu, S., Lei, T., & Lin, L. (2014). Production of γ -valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemicals supply. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 608–620. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.209>
- Tazli, M., Ahmad, K., Husaini, M., & Ameen, M. (2016). Thermodynamic Equilibrium Analysis of Triolein Hydrodeoxygenation for Green Diesel Production. *Procedia Engineering*, 148, 1369–1376. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.603>
- Tedsree, K., Chan, C. W. A., Jones, S., Cuan, Q., Li, W.-K., Gong, X.-Q., & Tsang, S. C. E. (2014). ¹³C NMR Guides Rational Design of Nanocatalysts via Chemisorption Evaluation in Liquid Phase. *Science*, 332(2011), 224–228. <https://doi.org/10.1126/science.1202364>
- Tedsree, K., Li, T., Jones, S., Chan, C. W. A., Yu, K. M. K., Bagot, P. A. J., Marquis, E. A., Smith, G. D. W., & Tsang, S. C. E. (2011). Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst. *Nature Nanotechnology*, 6(5), 302–307. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.42>
- Thananathanachon, T., & Rauchfuss, T. B. (2010). Efficient Production of the Liquid Fuel 2,5-Dimethylfuran from Fructose Using Formic Acid as a Reagent. *Angewandte Chemie*, 122(37), 6766–6768. <https://doi.org/10.1002/ange.201002267>
- The European Parliament and the Council of the European Union. (2009). *Directive 2009/28/EC*. <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:%0AL:2009:140:0016:0062:en:PDF>.

- The European Parliament and the Council of the European Union. (2018). DIRECTIVE (EU) 2018/2001 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources. *Official Journal of the European Union*, 2001, 82–209. https://eur-lex.europa.eu/%0Alegal-content/EN/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2018.328.01.0082.01.%0AENG.
- The European Parliament and the Council of the European Union. (2019). *Quality of petrol and diesel fuel used for road transport in the European Union* (Vol. 15, Issue 2).
- The European Parliament and the Council of the European Union. (2021). European Climate Law. In *Official Journal of the European Union* (Vol. 2021, Issue June). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32021R1119>
- Thomas, J. M., & Thomas, W. J. (1997). *Principles and Practice of Heterogenous Catalysis* (VCH (ed.); First).
- Tian, Q., Qiao, K., Zhou, F., Chen, K., Wang, T., Fu, J., Lu, X., & Ouyang, P. (2016). Direct Production of Aviation Fuel Range Hydrocarbons and Aromatics from Oleic Acid without an Added Hydrogen Donor. *Energy and Fuels*, 30(9), 7291–7297. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00978>
- Tian, Q., Zhang, Z., Zhou, F., Chen, K., Fu, J., Lu, X., & Ouyang, P. (2017). Role of Solvent in Catalytic Conversion of Oleic Acid to Aviation Biofuels. *Energy Fuels*, 31, 6163–6172. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00586>
- Timilsina, G. R., & Shrestha, A. (2011). How much hope should we have for biofuels? *Energy*, 36(4), 2055–2069. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.08.023>
- Toba, M., Abe, Y., Kuramochi, H., Osako, M., Mochizuki, T., & Yoshimura, Y. (2011). Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts. *Catalysis Today*, 164(1), 533–537. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.049>
- Toledano, A., Serrano, L., Labidi, J., Pineda, A., Balu, A. M., & Luque, R. (2013). Heterogeneously Catalysed Mild Hydrogenolytic Depolymerisation of Lignin Under Microwave Irradiation with Hydrogen-Donating Solvents. *ChemCatChem*, 5(4), 977–985. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200616>
- Trimm, D. L. (1980). *Design of Industrial Catalysts* (E. S. P. Company (ed.); First).
- Tuteja, J., Choudhary, H., Nishimura, S., & Ebitani, K. (2014). Direct synthesis of 1,6-hexanediol from HMF over a heterogeneous Pd/ZrP catalyst using formic acid as hydrogen source. *ChemSusChem*, 7(1), 96–100. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300832>
- U.S. Congress. (2007). Energy independence and security act of 2007. In *Public Law*. <https://doi.org/papers2://publication/uuid/364DB882-E966-450B-959F-AEAD6E702F42>
- U.S. Government Accountability Office. (2016). *RENEWABLE FUEL STANDARD Program Unlikely to Meet Its Targets for Reducing Greenhouse Gas Emissions*.
- UNEP. (2017). Resource Efficiency: Potential and Economic Implications. In P. Ekins, N. Hughes, S. Bringezu, C. Arden Clarke, M. Fischer-Kowalski, T. Graedel, M. Hajer, S. Hashimoto, S. Hatfield-Dodds, P. Havlik, E. Hertwich, J. Ingram, K. Kruit, B. Milligan, Y. Moriguchi, N. Nasr, D. Newth, M. Obersteiner, A. Ramaswami, ... A. Pedroza (Eds.), *A report of the International Resource Panel (UNEP)*. http://www.resourcepanel.org/sites/default/files/documents/document/media/resource_efficiency_report_march_2017_web_res.pdf
- United Nations Industrial Development Organization. (1976). *Catalyst Manual : a User's Guide to*

Catalysts for the Petrochemical and Fertilizer Industrie (J. U.-R. Centre (ed.)).

- UPME. (2019). Plan Energético Nacional 2020-2050. In *Handbook of Pediatric Retinal OCT and the Eye-Brain Connection*. PEN 2050 [www.upme.gov.co /](http://www.upme.gov.co/)
- USDA. (2020). Biofuels Annual - Colombia. In *CO2022-0012* (Issue August 01). <https://www.fas.usda.gov/data/colombia-biofuels-annual-8>
- USDA. (2021a). Biofuels Annual China. In *United States Department of Agriculture: Foreign Agricultural Service*.
- USDA. (2021b). Report Name : Biofuels Annual. In *GAIN Global Agricultural Information Network*.
- USDA. (2022a). *Biofuels Annual - Brazil* (Vols. BR2021-003, Issue April 2020).
- USDA. (2022b). *Biofuels Annual European Union* (Vols. E42022-004).
- USDA. (2022c). Report Name : Biofuels Annual India. In *United States Department of Agriculture Foreign Agriculture Service* (Issue May). <https://www.fas.usda.gov/data/malaysia-biofuels-annual-3>
- Valencia, D., García-cruz, I., Hugo, V., Ramírez-verduzco, L. F., Amezcua-allieri, M. A., & Aburto, J. (2018). Unravelling the chemical reactions of fatty acids and triacylglycerides under hydrodeoxygenation conditions based on a comprehensive thermodynamic analysis. *Biomass and Bioenergy*, *112*(August 2017), 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.02.014>
- Vallinayagam, R., Vedharaj, S., Yang, W. M., Lee, P. S., Chua, K. J. E., & Chou, S. K. (2014). Pine oil-biodiesel blends: A double biofuel strategy to completely eliminate the use of diesel in a diesel engine. *Applied Energy*, *130*, 466–473. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.025>
- Vannice, M. A. (2005). *Kinetics of Catalytic Reactions* (Springer Science+Business Media (ed.)).
- Vardon, D. R., Sharma, B. K., Jaramillo, H., Kim, D., Choe, J. K., Ciesielski, P. N., & Strathmann, T. J. (2014). Hydrothermal catalytic processing of saturated and unsaturated fatty acids to hydrocarbons with glycerol for in situ hydrogen production. *Green Chemistry*, *16*(3), 1507. <https://doi.org/10.1039/c3gc41798k>
- Vasiliadou, E., & Lemonidou, A. (2014). Catalytic Glycerol Hydrodeoxygenation under Inert Atmosphere: Ethanol as a Hydrogen Donor. *Catalysts*, *4*(4), 397–413. <https://doi.org/10.3390/catal4040397>
- Veriansyah, B., Young, J., Ki, S., Hong, S., Jun, Y., Sung, J., Shu, Y., Oh, S., & Kim, J. (2012). Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil : Effect of catalysts. *Fuel*, *94*, 578–585. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.057>
- Viêgas, C. V., Hachemi, I., Freitas, S. P., Mäki-Arvela, P., Aho, A., Hemming, J., Smeds, A., Heinmaa, I., Fontes, F. B., Da Silva Pereira, D. C., Kumar, N., Aranda, D. A. G., & Murzin, D. Y. (2015). A route to produce renewable diesel from algae: Synthesis and characterization of biodiesel via in situ transesterification of Chlorella alga and its catalytic deoxygenation to renewable diesel. *Fuel*, *155*, 144–154. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.064>
- Villaverde, M. M., Garetto, T. F., & Marchi, A. J. (2015). Liquid-phase transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol on Cu-Mg-Al catalysts. *Catalysis Communications*, *58*, 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.08.021>
- Vutolkina, A. V., Baigildin, I. G., Glotov, A. P., Pimerzin, A. A., Akopyan, A. V., Maximov, A. L., & Karakhanov, E. A. (2022). Hydrodeoxygenation of guaiacol via in situ H₂ generated through a water gas shift reaction over dispersed NiMoS catalysts from oil-soluble precursors: Tuning the selectivity towards cyclohexene. *Applied Catalysis B: Environmental*, *312*(April), 121403.

- <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121403>
- Wai, K., Yusup, S., Chun, A., Loy, M., Shen, B., Skoulou, V., & Taylor, M. J. (2022). Recent advances in the catalytic deoxygenation of plant oils and prototypical fatty acid models compounds: Catalysis, process, and kinetics. *Molecular Catalysis*, 523(September 2020), 111469. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111469>
- Wan, H., Chaudhari, R. V., & Subramaniam, B. (2012). Catalytic hydroprocessing of p-cresol: Metal, solvent and mass-transfer effects. *Topics in Catalysis*, 55(3–4), 129–139. <https://doi.org/10.1007/s11244-012-9782-6>
- Wan, H., Chaudhari, R. V., & Subramaniam, B. (2013). Aqueous phase hydrogenation of acetic acid and its promotional effect on p-cresol hydrodeoxygenation. *Energy and Fuels*, 27(1), 487–493. <https://doi.org/10.1021/ef301400c>
- Wang, B., Hou, H., & Gu, Y. (2000). New mechanism for the catalyzed thermal decomposition of formic acid. *Journal of Physical Chemistry A*, 104(45), 10526–10528. <https://doi.org/10.1021/jp001173d>
- Wang, D., & Astruc, D. (2015). The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Chemical Reviews*, 115(13), 6621–6686. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00203>
- Wang, F., Xu, H., Yu, S., Zhu, H., Du, Y., Zhang, Z., You, C., Jiang, X., & Jiang, J. (2022). Fe-promoted Ni catalyst with extremely high loading and oxygen vacancy for lipid deoxygenation into green diesel. *Renewable Energy*, 197(July), 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.07.079>
- Wang, F., & Zhang, Z. (2017). Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural into Furfuryl Alcohol over Magnetic γ -Fe₂O₃@HAP Catalyst. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(1), 942–947. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02272>
- Wang, H., Chi, Y., Gao, D., Wang, Z., Wang, C., & Wang, L. (2019). Applied Catalysis B: Environmental Enhancing formic acid dehydrogenation for hydrogen production with the metal / organic interface. *Applied Catalysis B: Environmental*, 255(April), 117776. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117776>
- Wang, H., Male, J., & Wang, Y. (2013). Recent advances in hydrotreating of pyrolysis bio-oil and its oxygen-containing model compounds. *ACS Catalysis*, 3(5), 1047–1070. <https://doi.org/10.1021/cs400069z>
- Wang, H., Yan, S., Salley, S. O., & Ng, K. Y. S. (2013). Support effects on hydrotreating of soybean oil over NiMo carbide catalyst. *Fuel*, 111, 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.066>
- Wang, J., Li, X., Zheng, J., Cao, J., Hao, X., Wang, Z., Abudula, A., & Guan, G. (2018). Non-precious molybdenum-based catalyst derived from biomass: CO-free hydrogen production from formic acid at low temperature. *Energy Conversion and Management*, 164(December 2017), 122–131. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.092>
- Wang, J., Xu, L., Nie, R., Lyu, X., & Lu, X. (2020). Bifunctional CuNi / CoO_x catalyst for mild-temperature in situ hydrodeoxygenation of fatty acids to alkanes using isopropanol as hydrogen source. *Fuel*, 265(December 2019), 116913. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116913>
- Wang, L., Liu, Q., Jing, C., Mominou, N., Li, S., & Wang, H. (2018). In-situ hydrodeoxygenation of a mixture of oxygenated compounds with hydrogen donor over ZrNi / Ir-ZSM-5 þ Pd / C. *Journal of Alloys and Compounds*, 753, 664–672. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.356>

- Wang, L., Zhang, B., Meng, X., Su, D. S., & Xiao, F. S. (2014). Hydrogenation of biofuels with formic acid over a palladium-based ternary catalyst with two types of active sites. *ChemSusChem*, 7(6), 1537–1541. <https://doi.org/10.1002/cssc.201400039>
- Wang, Q., Sun, G. Q., Jiang, L. H., Xin, Q., Sun, S. G., Jiang, Y. X., Chen, S. P., Jusysb, Z., & Behm, R. J. (2007). Adsorption and oxidation of ethanol on colloid-based Pt/C, PtRu/C and Pt3Sn/C catalysts: In situ FTIR spectroscopy and on-line DEMS studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 2686–2696. <https://doi.org/10.1039/b700676b>
- Wang, T., Du, J., Sun, Y., Tang, X., Wei, Z. J., Zeng, X., Liu, S. J., & Lin, L. (2021). Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol with formic acid as hydrogen donor over CuCs-MCM catalyst. *Chinese Chemical Letters*, 32(3), 1186–1190. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2020.07.044>
- Wang, T., Zhang, J., Xie, W., Tang, Y., Guo, D., & Ni, Y. (2017). Catalytic transfer hydrogenation of biobased HMF to 2,5-bis-(hydroxymethyl)furan over Ru/Co3O4. *Catalysts*, 7(3), 1–8. <https://doi.org/10.3390/catal7030092>
- Wang, W., Thapaliya, N., Campos, A., Stikeleather, L. F., & Roberts, W. L. (2012). Hydrocarbon fuels from vegetable oils via hydrolysis and thermo-catalytic decarboxylation. *Fuel*, 95, 622–629. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.041>
- Wang, X., Meng, Q., Gao, L., Jin, Z., Ge, J., Liu, C., & Xing, W. (2018). Recent progress in hydrogen production from formic acid decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(14), 7055–7071. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.146>
- Wang, X., Qi, G., Tan, C., Li, Y., Guo, J., Pang, X., & Zhang, S. (2014). Pd/C nanocatalyst with high turnover frequency for hydrogen generation from the formic acid–formate mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(2), 837–843. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.154>
- Wang, X., Qiu, Z., Liu, Q., Chen, X., Tao, S., Shi, C., Pang, M., & Liang, C. (2017). Heterogeneous Catalytic Transfer Partial-Hydrogenation with Formic Acid as Hydrogen Source Over the Schiff-Base Modified Gold Nano-Catalyst. *Catalysis Letters*, 147(2), 517–524. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1929-9>
- Wang, Z. L., Yan, J. M., Wang, H. L., Ping, Y., & Jiang, Q. (2012). Pd/C synthesized with citric acid: An efficient catalyst for hydrogen generation from formic acid/sodium formate. *Scientific Reports*, 2, 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep00598>
- Wang, Z., Zeng, Y., Lin, W., & Song, W. (2017a). In-situ hydrodeoxygenation of phenol by supported Ni catalyst – explanation for catalyst performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(33), 21040–21047. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.053>
- Wang, Z., Zeng, Y., Lin, W., & Song, W. (2017b). In-situ hydrodeoxygenation of phenol by supported Ni catalyst – explanation for catalyst performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(33), 21040–21047. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.053>
- Watanabe, M., Iida, T., & Inomata, H. (2006). Decomposition of a long chain saturated fatty acid with some additives in hot compressed water. *Energy Conversion and Management*, 47(18–19), 3344–3350. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.01.009>
- Wiener, H., Sasson, Y., & Blum, J. (1986). Palladium-catalyzed decomposition of aqueous alkali metal formate solutions. *Journal of Molecular Catalysis*, 35(3), 277–284. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(86\)87075-4](https://doi.org/10.1016/0304-5102(86)87075-4)
- Wilches Flórez, Á. M. (2011). Biocombustibles: ¿son realmente amigables con el medio ambiente? *Revista Colombiana de Bioética*, 6(1), 89–102. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=55140109>

- Williams, R., Crandall, R. S., & Bloom, A. (1978). Use of carbon dioxide in energy storage. *Applied Physics Letters*, 33(5), 381–383. <https://doi.org/10.1063/1.90403>
- Wind, J., Auckett, J. E., Withers, R. L., Piltz, R. O., & Ling, C. D. (2015). *commensurate modulation that stabilizes the fast- ion conducting delta phase of bismuth oxide*. 679–687. <https://doi.org/10.1107/S2052520615018351>
- WMO. (2022). *State of the Global Climate 2021* (Issue WMO-No. 1290). https://library.wmo.int/index.php?lvl=notice_display&id=21880#.YHg0ABMzZR0
- Wu, J., Wang, T., Fu, J., Hou, Z., & Lu, X. (2016). Mechanism for the Controllable Production of Heptadecane by Hydrothermal In-Situ Hydrogenation and Decarboxylation of Oleic Acid with Methanol. *Energy and Environment Focus*, 5(3), 163-168(6). <https://doi.org/10.1166/eef.2016.1208>
- Xia, S., Yuan, Z., Wang, L., Chen, P., & Hou, Z. (2011). Applied Catalysis A : General Hydrogenolysis of glycerol on bimetallic Pd-Cu / solid-base catalysts prepared via layered double hydroxides precursors. *Applied Catalysis A, General*, 403(1–2), 173–182. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.06.026>
- Xia, S., Zheng, L., Wang, L., Chen, P., & Hou, Z. (2013). Hydrogen-free synthesis of 1,2-propanediol from glycerol over Cu–Mg–Al catalysts. *RSC Advances*, 3(37), 16569. <https://doi.org/10.1039/c3ra42543f>
- Xie, S., Jia, C., Prakash, A., Palafox, M. I., Pfaendtner, J., & Lin, H. (2019). Generic Biphasic Catalytic Approach for Producing Renewable Diesel from Fatty Acids and Vegetable Oils [Research-article]. *ACS Catalysis*, 9, 3753–3763. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00215>
- Xiong, W., Fu, Y., Zeng, F., & Guo, Q. (2011). An in situ reduction approach for bio-oil hydroprocessing. *Fuel Processing Technology*, 92(8), 1599–1605. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.04.005>
- Xu, L., Nie, R., Lyu, X., Wang, J., & Lu, X. (2020). Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol without external hydrogen over N-doped carbon confined Co catalysts. *Fuel Processing Technology*, 197(May 2019), 106205. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106205>
- Xu, X., Luo, J., Li, L., Zhang, D., Wang, Y., & Li, G. (2018). Unprecedented catalytic performance in amine syntheses: Via Pd/g-C₃N₄ catalyst-assisted transfer hydrogenation. *Green Chemistry*, 20(9), 2038–2046. <https://doi.org/10.1039/c8gc00144h>
- Xu, Y., Li, Y., Wang, C., Wang, C., Ma, L., & Wang, T. (2017). In-situ hydrogenation of model compounds and raw bio-oil over Ni / CMK-3 catalyst. *Fuel Processing Technology*, 161, 226–231. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.08.018>
- Xu, Y., Long, J., Liu, Q., Li, Y., Wang, C., Zhang, Q., Lv, W., Zhang, X., Qiu, S., Wang, T., & Ma, L. (2015). In situ hydrogenation of model compounds and raw bio-oil over Raney Ni catalyst. *Energy Conversion and Management*, 89, 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.017>
- Yanase, S., & Oi, T. (2008). *Lithium Isotope Effect Accompanying Electrochemical Insertion of Lithium into Liquid Gallium*. May 2014. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2007.11.034>
- Yang, C., Nie, R., Fu, J., Hou, Z., & Lu, X. (2013). Production of aviation fuel via catalytic hydrothermal decarboxylation of fatty acids in microalgae oil. *Bioresource Technology*, 146, 569–573. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.131>
- Yang, P., Xia, Q., Liu, X., & Wang, Y. (2017). Catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis of 5-

- hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran over Ni-Co/C catalyst. *Fuel*, *187*, 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.026>
- Yang, Y., Ochoa-Hernández, C., Pizarro, P., de la Peña O'Shea, V. A., Coronado, J. M., & Serrano, D. P. (2015). Influence of the Ni/P ratio and metal loading on the performance of Ni_xPy/SBA-15 catalysts for the hydrodeoxygenation of methyl oleate. *Fuel*, *144*, 60–70. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.008>
- Yang, Y., Wang, Q., Chen, H., & Zhang, X. (2014). Enhancing selective hydroconversion of C 18 fatty acids into hydrocarbons by hydrogen-donors. *FUEL*, *133*, 241–244. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.044>
- Yang, Z., Huang, Y. B., Guo, Q. X., & Fu, Y. (2013). Raney® Ni catalyzed transfer hydrogenation of levulinate esters to γ -valerolactone at room temperature. *Chemical Communications*, *49*(46), 5328–5330. <https://doi.org/10.1039/c3cc40980e>
- Yeh, T. M., Dickinson, J. G., Franck, A., Linic, S., Thompson, L. T., & Savage, P. E. (2013). Hydrothermal catalytic production of fuels and chemicals from aquatic biomass. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, *88*(1), 13–24. <https://doi.org/10.1002/jctb.3933>
- Yenumala, S. R., Maity, S. K., & Shee, D. (2017). Reaction mechanism and kinetic modeling for the hydrodeoxygenation of triglycerides over alumina supported nickel catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, *120*(1), 109–128. <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1098-2>
- Yigezu, Z. D., & Muthukumar, K. (2014). Catalytic cracking of vegetable oil with metal oxides for biofuel production. *Energy Conversion and Management*, *84*, 326–333. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.03.084>
- You, S. J., Baek, I. G., & Park, E. D. (2013). Hydrogenolysis of cellulose into polyols over Ni₂W/SiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *466*, 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.053>
- Yu, J. L., & Savage, P. E. (1998). Decomposition of formic acid under hydrothermal conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *37*(1), 2–10. <https://doi.org/10.1021/ie970182e>
- Yuan, J., Li, S. S., Yu, L., Liu, Y. M., Cao, Y., He, H. Y., & Fan, K. N. (2013). Copper-based catalysts for the efficient conversion of carbohydrate biomass into γ -valerolactone in the absence of externally added hydrogen. *Energy and Environmental Science*, *6*(11), 3308–3313. <https://doi.org/10.1039/c3ee40857d>
- Yuan, J., Li, S., Yu, L., Liu, Y., & Cao, Y. (2013). Efficient catalytic hydrogenolysis of glycerol using formic acid as hydrogen source. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, *34*(11), 2066–2074. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60656-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60656-1)
- Yuan, M., Long, Y., Yang, J., Hu, X., Xu, D., Zhu, Y., & Dong, Z. (2018). Biomass Sucrose-Derived Cobalt@Nitrogen-Doped Carbon for Catalytic Transfer Hydrogenation of Nitroarenes with Formic Acid. *ChemSusChem*, *11*(23), 4156–4165. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802163>
- Zarchin, R., Rabaev, M., Vidruk-Nehemya, R., Landau, M. V., & Herskowitz, M. (2015). Hydroprocessing of soybean oil on nickel-phosphide supported catalysts. *Fuel*, *139*, 684–691. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.053>
- Zeng, Y., Wang, Z., Lin, W., Song, W., Christensen, J. M., & Jensen, A. D. (2016). Hydrodeoxygenation of phenol over Pd catalysts by in-situ generated hydrogen from aqueous reforming of formic acid. *Catalysis Communications*, *82*, 46–49. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.04.018>
- Zhang, C., Leng, Y., Jiang, P., Li, J., & Du, S. (2017). Immobilizing Palladium Nanoparticles on

- Nitrogen-Doped Carbon for Promotion of Formic Acid Dehydrogenation and Alkene Hydrogenation. *ChemistrySelect*, 2(20), 5469–5474. <https://doi.org/10.1002/slct.201701176>
- Zhang, G., Peng, Z., & Li, C. (2016). A study of thermal behavior of cesium phosphate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124(2), 1063–1070. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5192-x>
- Zhang, H., Lin, H., Wang, W., Zheng, Y., & Hu, P. (2014). Hydroprocessing of waste cooking oil over a dispersed nano catalyst: Kinetics study and temperature effect. *Applied Catalysis B: Environmental*, 150–151, 238–248. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.006>
- Zhang, J., Huo, X., Li, Y., & Strathmann, T. J. (2019). Catalytic Hydrothermal Decarboxylation and Cracking of Fatty Acids and Lipids over Ru/C. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 14400–14410. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00215>
- Zhang, J., & Zhao, C. (2015). A new approach for bio-jet fuel generation from palm oil and limonene in the absence of hydrogen. *Chemical Communications*, 51(97), 17249–17252. <https://doi.org/10.1039/c5cc06601h>
- Zhang, L., Wu, W., Jiang, Z., & Fang, T. (2018). A review on liquid - phase heterogeneous dehydrogenation of formic acid : recent advances and perspectives. *Chemical Papers*. <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0469-8>
- Zhang, S., Yan, Y., Li, T., & Ren, Z. (2005). Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. *Bioresource Technology*, 96(5), 545–550. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.015>
- Zhang, Y., Gyngazova, M. S., Lolli, A., Grazia, L., Tabanelli, T., Cavani, F., & Albonetti, S. (2019a). Hydrogen Transfer Reaction as an Alternative Reductive Process for the Valorization of Biomass-Derived Building Blocks. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (1st ed., Vol. 178). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64127-4.00010-0>
- Zhang, Y., Gyngazova, M. S., Lolli, A., Grazia, L., Tabanelli, T., Cavani, F., & Albonetti, S. (2019b). Hydrogen Transfer Reaction as an Alternative Reductive Process for the Valorization of Biomass-Derived Building Blocks. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (1st ed., Vol. 178, pp. 195–214). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64127-4.00010-0>
- Zhang, Z., Chen, H., Wang, C., Chen, K., Lu, X., Ouyang, P., & Fu, J. (2018). Efficient and stable Cu-Ni/ZrO₂ catalysts for in situ hydrogenation and deoxygenation of oleic acid into heptadecane using methanol as a hydrogen donor. *Fuel*, 230(May), 211–217. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.018>
- Zhang, Z., Wang, F., Jiang, J., Zhu, H., Du, Y., Feng, J., Li, H., & Jiang, X. (2023). LDH derived Co-Al nanosheet for lipid hydrotreatment to produce green diesel. *Fuel*, 333(P1), 126341. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126341>
- Zhang, Z., Yang, Q., Chen, H., Chen, K., Lu, X., Ouyang, P., Fu, J., & Chen, J. G. (2018). In situ hydrogenation and decarboxylation of oleic acid into heptadecane over a Cu-Ni alloy catalyst using methanol as a hydrogen carrier. *Green Chemistry*, 20(1), 197–206. <https://doi.org/10.1039/c7gc02774e>
- Zhao, C., He, J., Lemonidou, A. A., Li, X., & Lercher, J. A. (2011). Aqueous-phase hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to cycloalkanes. *Journal of Catalysis*, 280(1), 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.02.001>
- Zhao, C., Kou, Y., Lemonidou, A. A., Li, X., & Lercher, J. A. (2009). Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes. *Angewandte Chemie - International Edition*, 48(22), 3987–3990. <https://doi.org/10.1002/anie.200900404>

- Zhao, C., Kou, Y., Lemonidou, A. A., Li, X., & Lercher, J. A. (2010). Hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to hydrocarbons using RANEY® Ni and Nafion/SiO₂ catalysts. *Chemical Communications*, 46(3), 412–414. <https://doi.org/10.1039/b916822b>
- Zhao, C., & Lercher, J. A. (2013). *Catalytic Depolymerization and Deoxygenation of Lignin*. 289–320.
- Zhao, Z., Zhang, L., Tan, Q., Faria, J., & Resasco, D. (2019). Synergistic Bimetallic Ru – Pt Catalysts for the Low-Temperature Aqueous Phase Reforming of Ethanol. 65(1), 151–160. <https://doi.org/10.1002/aic.16430>
- Zhou, L., & Lawal, A. (2014). Evaluation of Presulfided NiMo/γ-Al₂O₃ for Hydrodeoxygenation of Microalgae Oil To Produce Green Diesel. *Energy & Fuels, American Chemical Society*, xxx, xxx–xxx. <https://doi.org/10.1021/ef502258q>
- Zhou, L., & Lawal, A. (2017). Kinetic study of hydrodeoxygenation of palmitic acid as a model compound for microalgae oil over Pt/γ-Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General*, 532, 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.12.014>
- Zhou, M., Tian, L., Niu, L., Li, C., Xiao, G., & Xiao, R. (2014). Upgrading of liquid fuel from fast pyrolysis of biomass over modified Ni / CNT catalysts. *Fuel Processing Technology*, 126, 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.04.015>
- Zhou, W., Xin, H., Yang, H., Du, X., Yang, R., Li, D., & Hu, C. (2018). The Deoxygenation Pathways of Palmitic Acid into Hydrocarbons on Silica-Supported Ni₁₂P₅ and Ni₂P Catalysts. *Catalysts*, 153(8), 1–20. <https://doi.org/10.3390/catal8040153>
- Zhou, X., Huang, Y., Xing, W., Liu, C., Liao, J., & Lu, T. (2008). High-quality hydrogen from the catalyzed decomposition of formic acid by Pd-Au/C and Pd-Ag/C. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 30, 3540–3542. <https://doi.org/10.1039/b803661f>
- Zhu, S., Qiu, Y., Zhu, Y., Hao, S., Zheng, H., & Li, Y. (2013). Hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional catalysts containing Pt and heteropolyacids. *Catalysis Today*, 212, 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.09.011>
- Zoppi, G., Pipitone, G., Pirone, R., & Bensaid, S. (2022). Aqueous phase reforming process for the valorization of wastewater streams: Application to different industrial scenarios. *Catalysis Today*, 387, 224–236. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.002>
- Žula, M., Grilc, M., & Likozar, B. (2022). Hydrocracking, hydrogenation and hydro-deoxygenation of fatty acids, esters and glycerides: Mechanisms, kinetics and transport phenomena. *Chemical Engineering Journal*, 444(February), 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136564>