

Convocatoria Nacional de Proyectos para el Fortalecimiento de la Investigación, Creación e Innovación de la Universidad Nacional de Colombia 2016-2018 – segundo corte
Publicación definitiva de propuestas seleccionadas para financiación
25 de mayo de 2017

CONVOCATORIA NACIONAL DE PROYECTOS PARA EL FORTALECIMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN, CREACIÓN E INNOVACIÓN DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA 2016-2018

En el marco del segundo corte de la Convocatoria Nacional de Proyectos para el Fortalecimiento de la Investigación, Creación e Innovación de la Universidad Nacional de Colombia 2016-2018, la Dirección de Investigación y Extensión de la Sede Bogotá realiza la **publicación definitiva** de propuestas seleccionadas para financiación.

PROPUESTAS SELECCIONADAS PARA FINANCIACIÓN

A continuación se relacionan las propuestas seleccionadas para financiación, de acuerdo con la decisión del Comité de Selección realizado el día viernes 12 de mayo de 2017.

Nº	ID	NOMBRE DEL PROYECTO	INVESTIGADOR PRINCIPAL	FACULTAD / INSTITUTO	DEPARTAMENTO	VALOR APROBADO
1	37317	CURADURIA OPENART COLOMBIA	JOSE DAVID LOZANO MORENO	Artes	Escuela de Artes Plásticas y Visuales	\$19.000.000
2	37585	SUTILEZAS	MIGUEL ANTONIO HUERTAS SANCHEZ	Artes	Escuela de Artes Plásticas y Visuales	\$40.000.000
3	37656	PREPRODUCCION DE LARGOMETRAJE DE FICCION	JUAN GUILLERMO BUENAVENTURA AMEZQUITA	Artes	Escuela de Cine y Televisión	\$40.000.000
4	37584	PUESTA EN ESCENA DE LA ÓPERA DE MOISÉS BERTRAN "EL ÚLTIMO DÍA DE FRANCISCO PIZARRO"	MOISES BERTRAN VENTEJO	Artes	Conservatorio de Música	\$40.000.000
5	37533	LA HISTORIA EN LA HISTORIA DEL ARTE. DIVULGACIÓN Y CONSOLIDACIÓN DE LA PRÁCTICA DE LA HISTORIA DEL ARTE EN COLOMBIA A TRAVÉS DE LA ENCICLOPEDIA SALVAT DE HISTORIA DEL ARTE COLOMBIANO (1975-1981)	MARIA SOLEDAD GARCIA MAIDANA	Artes	Instituto de Investigaciones Estéticas	\$38.000.000
6	37675	APREHENSIÓN SERENA ENTRE HITOS AZULES	MARIO ELIAS OPAZO CARTES	Artes	Escuela de Artes Plásticas y Visuales	\$17.000.000

84	37622	PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL NO ÉSTER MEDIANTE DESOXIGENACIÓN CATALÍTICA DE ACEITE DE PALMA CON GENERACIÓN DE HIDRÓGENO IN SITU	OSCAR YESID SUAREZ PALACIOS	Ingeniería	Química y Ambiental	\$40.000.000
85	37646	SOLUCIONES TRANSACCIONALES (TRADE-OFFS) EN UN SISTEMA DE LOGÍSTICA DE REVERSA: EL EFECTO DE LA COLABORACIÓN AMBIENTAL EN EL CASO DE LA GESTIÓN POST-CONSUMO DE APARATOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS EN COLOMBIA	GUSTAVO ALFREDO BULA	Ingeniería	Sistemas e Industrial	\$18.000.000
86	37685	MODELAMIENTO DEL CONTENIDO DE CARBONO DE LOS SUELOS DE LA ALTILLANURA PLANA DEL MUNICIPIO DE PUERTO GAITÁN (META).	JESUS HERNAN CAMACHO TAMAYO	Ingeniería	Civil y Agrícola	\$20.000.000
87	37300	MODIFICACIÓN GÉNICA NO VIRAL DE CÉLULAS MADRE MESENQUIMALES CON POTENCIAL APLICACIÓN EN INGENIERÍA DE TEJIDOS	RUBEN DARIO GODOY SILVA	Ingeniería	Química y Ambiental	\$40.000.000
88	37769	SISTEMA DE INTERROGACIÓN DE SENSORES BASADOS EN REDES DE DIFRACCIÓN DE BRAGG UTILIZANDO PEINES DE FRECUENCIA COMO FUENTE ÓPTICA	CARLOS ANDRES PERILLA ROZO	Ingeniería	Eléctrica y Electrónica	\$21.000.000
89	37351	DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UNA NANOGRIJAL DC, PARA INVESTIGACIÓN EN CONVERTIDORES DE POTENCIA Y FUENTES ALTERNAS DE ENERGÍA.	GIOVANNI ALDEMAR BAQUERO ROZO	Ingeniería	Eléctrica y Electrónica	\$18.000.000
90	37158	FORTALECIMIENTO DE LA CAPACIDAD DE INVESTIGACIÓN DEL GRUPO CMUN EN EL ÁREA DE SISTEMAS DE COMUNICACIÓN DE PRÓXIMA GENERACIÓN	JAVIER LEONARDO ARAQUE QUIJANO	Ingeniería	Eléctrica y Electrónica	\$40.000.000
91	37454	ESTUDIO DE MEZCLAS DE ALMIDÓN DE ACHIRA Y LACTOSUERO PARA LA ELABORACIÓN DE BIOPELÍCULAS.	JAIR ERNESTO PERILLA PERILLA	Ingeniería	Química y Ambiental	\$15.000.000
92	37610	APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA PAPELERA PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO.	JOSE HERNEY RAMIREZ FRANCO	Ingeniería	Química y Ambiental	\$15.000.000
93	37419	USO DE ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO CERCANO (NIRS) PARA DETERMINAR PARÁMETROS DE CALIDAD EN AGRAZ.	CAROLINA MARIA SANCHEZ SAENZ	Ingeniería	Civil y Agrícola	\$15.000.000
94	37442	DESARROLLO DE METODOLOGÍAS DE DISEÑO DE PRODUCTOS QUÍMICOS DEL TIPO EMULSIÓN INCORPORANDO HERRAMIENTAS DE AYUDA A LA TOMA DE DECISIONES Y UN ENFOQUE INTEGRADO DE PRODUCTO/PROCESO	ALVARO ORJUELA LONDOÑO	Ingeniería	Química y Ambiental	\$40.000.000
95	37662	DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN ROBOT BÍPEDO CON MOVILIDAD EN TRES DIMENSIONES, EQUIPADO DE ELEMENTOS FLEXIBLES Y ACTUADORES INERCIALES.	JOHN ALEXANDER CORTES ROMERO	Ingeniería	Eléctrica y Electrónica	\$39.000.000

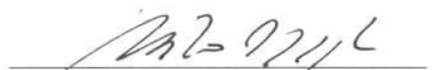
130	37580	MODELO DE SERVICIO DE ALIMENTACIÓN EN INSTITUCIONES HOSPITALARIAS DE BOGOTÁ D.C.	SANDRA MARITZA CUBILLOS VASQUEZ	Medicina	Nutrición	\$8.000.000
131	37387	DETECCIÓN DE ORTHOMYXOVIRUS EN QUIRÓPTEROS COLOMBIANOS	GLORIA CONSUELO RAMIREZ NIETO	Medicina Veterinaria y Zootecnia	Ciencias para la Salud Animal	\$13.000.000
132	37529	DETERMINACIÓN DE CRITERIOS PARA ESTABLECER LA PROCEDENCIA GEOGRÁFICA MÁS PROBABLE DE TORTUGAS COLOMBIANAS PROVENIENTES DEL TRÁFICO ILEGAL	CLAUDIA ISABEL BRIEVA RICO	Medicina Veterinaria y Zootecnia	Ciencias para la Salud Animal	\$11.000.000
133	37480	EFFECTO DEL TRASPLANTE DE CÉLULAS DE LA GLÍA ENVOLVENTE OLFATORIA EN CASOS CLÍNICOS DE LESIÓN MEDULAR EN CANINOS	LUCIA BOTERO ESPINOSA	Medicina Veterinaria y Zootecnia	Ciencias para la Salud Animal	\$18.000.000
134	37490	EVALUACIÓN DE LA VIABILIDAD ESPERMÁTICA DE SEMEN PORCINO REFRIGERADO EN DILUYENTES DE LARGA Y EXTRA LARGA DURACIÓN MEDIANTE MÉTODOS DIAGNÓSTICOS NO CONVENCIONALES	HARVEY LOZANO MARQUEZ	Medicina Veterinaria y Zootecnia	Ciencias para la Salud Animal	\$23.000.000
135	37740	DESARROLLO DE UN PRODUCTO AHUMADO A PARTIR DE TILAPIA NILOTICA ENTERA (OREOCHROMIS NILOTICUS)	ADRIANA PATRICIA MUÑOZ RAMIREZ	Medicina Veterinaria y Zootecnia	Ciencias para la Producción Animal	\$16.000.000
136	37682	DETERMINACIÓN DEL PERFIL DE ÁCIDOS GRASOS DEL HUEVO Y EVALUACIÓN DE POLIMORFISMOS EN LOS GENES FADS1 Y FADS2 EN GALLINAS CRIOLLAS DE TRASPATIO	LIGIA MERCEDES JIMENEZ ROBAYO	Medicina Veterinaria y Zootecnia	Ciencias para la Producción Animal	\$17.996.254
137	37379	RELACIÓN ENTRE LA RESISTENCIA A GANCICLOVIR DE HCMV Y LA EVOLUCIÓN CLÍNICA DE PACIENTES PEDIÁTRICOS RECEPTORES DE TRASPLANTES HEMATOPOYÉTICOS	LILIA JADITH BERNAL CEPEDA	Odontología	Ciencias Básicas y Medicina Oral	\$8.000.000

NOTAS

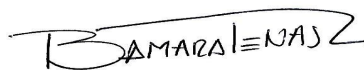
1. Como resultado de la etapa de reclamaciones y/o aclaraciones, ocho (8) propuestas se encuentran en proceso de tercera evaluación, por lo tanto, una vez se definan las calificaciones se realizará la publicación con la respectiva información.

2. Se aclara que la propuesta 37583 la cual fue publicada en la lista preliminar de propuestas financiadas, no fue incluida en este listado, por solicitud de la investigadora principal del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias.

Cordialmente;



JAIRO ALEXIS RODRIGUEZ LOPEZ
Director de Investigación y Extensión.



BETHSY TAMARA CARDENAS RIAÑO
Jefe de la División de Investigación.

REPORTE DE PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

CONVOCATORIA Y MODALIDAD

CONVOCATORIA NACIONAL DE PROYECTOS PARA EL FORTALECIMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN, CREACIÓN E INNOVACIÓN DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA 2016-2018

Modalidad Única

I. INFORMACIÓN ACADÉMICO - ADMINISTRATIVA DEL PROYECTO

GRUPO DE INVESTIGACIÓN

Nombre GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN PROCESOS QUÍMICOS Y BIOQUÍMICOS
GrupLAC <http://190.242.114.26:8080/gruplac/jsp/visualiza/visualizagr.jsp?nro=00000000000440>

INFORMACIÓN PRINCIPAL

Código del proyecto 37622
Tipología de proyectos 2030100-Investigación experimental
Título Producción de biodiésel no éster mediante desoxigenación catalítica de aceite de palma con generación de hidrógeno in situ
Tiempo de ejecución del proyecto (en meses) 14
Investigador principal OSCAR YESID SUAREZ PALACIOS
Documento de identificación 80059610
Tiempo de dedicación al proyecto (Horas semanales) 3
Correo electrónico oysuarezp@unal.edu.co

Dependencias responsables del proyecto

Dependencia	Sede
Departamento de Ingeniería Química Bogotá	Bogotá

INFORMACIÓN GENERAL

Está asociado con otro proyecto?: 0
código del proyecto asociado:

Resumen

Las investigaciones en biocombustibles avanzados como una alternativa a las limitaciones asociadas a los carburantes tradicionales, tanto fósiles como renovables, se encuentran en auge, ya que es imperiosa la necesidad de desarrollar

17/02/2017 11:15	Proyecto:	37.622	Pág. 1	de 9
------------------	-----------	--------	--------	------

Resumen

nuevos procesos para obtener productos que no sólo mitiguen las emisiones de gases de efecto invernadero sino que tengan una mayor sostenibilidad. En el caso del ACPM, este ha tenido una sustitución parcial por biodiésel FAME (éster) obtenido por transesterificación, pero aunque éste es renovable, presenta efectos adversos sobre aspectos ambientales [1], [2] económico-sociales [3] y tecnológicos [4], [5]. El FAME por sus diferentes propiedades funcionales, debidas principalmente a la presencia de oxígeno, no se comporta adecuadamente en los motores del parque automotor [6], [7]; así los fabricantes de motores optan para que la mezcla se limite al 7% (B7) [8].

El BnE, que se produce mediante desoxigenación por hidrotratamiento, también a partir de biomasa, presenta propiedades idénticas a las del ACPM dado que en su composición prevalecen los hidrocarburos saturados, pero con la diferencia de que reduce notoriamente las emisiones COx, CxHy, aromáticos y MP [9], [10]. Sin embargo, comercialmente la producción mundial de BNE aunque es creciente no tiene mayor impacto debido principalmente al empleo de hidrógeno y a las condiciones elevadas de temperatura y presión que se requieren, haciendo que los costos de inversión sean altos [11].

Recientemente se han llevado a cabo una gran cantidad de investigaciones para desarrollar el proceso de hidrotratamiento de aceites, la gran mayoría de éstas se han enfocado en el efecto de nuevos catalizadores y en el análisis de condiciones de operación sobre el proceso de desoxigenación, para mejorar el rendimiento y selectividad; poca atención se ha puesto en el análisis de la fuente de hidrógeno, por lo que se pretende reemplazar la alimentación directa de hidrógeno, por la aportación y generación in situ durante la deshidrogenación de un biodonante. El uso de tal donante tendría como beneficios adicionales a la seguridad del proceso, un incremento en la selectividad (reduciendo la descarboxilación y favoreciendo HDO), moderación de las condiciones de proceso (presión) e incremento de la resistencia a la desactivación del catalizador.

Se propone de esta manera el estudio y la producción de un combustible alternativo (BNE) como una alternativa para la diversificación de la canasta energética nacional, especialmente del sector transporte, considerando que de acuerdo el Estándar de Combustibles Renovables (RFS2) [12], éste no puede generarse simultáneamente en equipos que hayan procesado petróleo. Vislumbrar a mediano plazo, la posible implementación industrial de un proceso para la obtención de BNE, mediante hidrotratamiento de aceite de palma implica mayores esfuerzos técnico-económicos para investigar catalizadores mejorados, explorar fuentes de hidrógeno alternativas que estén disponibles y sean rentables, determinar la cinética y optimizar las condiciones de reacción [13].

Así, con este proyecto se busca probar la siguiente hipótesis: Es factible producir BNE a partir de aceite de palma empleando un biodonante para la generación de hidrógeno in situ. La selección apropiada del tipo y cantidad de biodonante aumentará el grado de desoxigenación catalítica del aceite de palma, favoreciendo la reacción de HDO sobre las de descarboxilación y descarbonilación, de esta forma se incrementará el rendimiento y la selectividad del proceso hacia parafinas lineales de 16 y 18 carbonos, incidiendo favorablemente sobre las propiedades combustibles del BnE, con una mayor sostenibilidad respecto a los carburantes convencionales como el ACPM y el FAME. Además, la generación de hidrógeno in situ, permitirá moderar la presión del sistema, aumentar la resistencia a la desactivación del catalizador y facilitar la disposición y manipulación del hidrógeno.

Descripción del Problema u oportunidad a la cual responde el proyecto (Máx. 4000 caracteres):

Las investigaciones en biocombustibles avanzados como una alternativa a las limitaciones asociadas a los carburantes tradicionales, tanto fósiles como renovables, se encuentran en auge, ya que es imperiosa la necesidad de desarrollar nuevos procesos para obtener productos que no sólo mitiguen las emisiones de gases de efecto invernadero sino que tengan una mayor sostenibilidad. En el caso del ACPM, este ha tenido una sustitución parcial por biodiésel FAME (éster) obtenido por transesterificación, pero aunque éste es renovable, presenta efectos adversos sobre aspectos ambientales [1], [2] económico-sociales [3] y tecnológicos [4], [5]. El FAME por sus diferentes propiedades funcionales, debidas principalmente a la presencia de oxígeno, no se comporta adecuadamente en los motores del parque automotor [6], [7]; así los fabricantes de motores optan para que la mezcla se limite al 7% (B7), si no, no ofrecen garantías [8].

El BnE, que se produce mediante desoxigenación por hidrotratamiento, también a partir de biomasa, presenta propiedades idénticas a las del ACPM dado que en su composición prevalecen los hidrocarburos saturados, pero con la diferencia de que reduce notoriamente las emisiones COx, CxHy, aromáticos y MP [9], [10]. Sin embargo,

17/02/2017 11:15	Proyecto:	37.622	Pág. 2	de 9
------------------	-----------	--------	--------	------

Descripción del Problema u oportunidad a la cual responde el proyecto (Máx. 4000 caracteres):

comercialmente la producción mundial de BNE, aunque creciente, no tiene mayor impacto, debido principalmente al empleo de hidrógeno y a las condiciones elevadas de temperatura y presión que se requieren, haciendo que los costos de inversión sean altos [11].

Recientemente se han llevado a cabo una gran cantidad de investigaciones para desarrollar el proceso de hidrotratamiento de aceites, la gran mayoría de éstas se han enfocado en el efecto de nuevos catalizadores y en el análisis de condiciones de operación sobre el proceso de desoxigenación, para mejorar el rendimiento y selectividad; poca atención se ha puesto en el análisis de la fuente de hidrógeno, por lo que se pretende reemplazar la alimentación directa de hidrógeno, por la aportación y generación in situ durante la deshidrogenación de un biodonante. El uso de tal donante tendría como beneficios adicionales a la seguridad del proceso, un incremento en la selectividad (reduciendo la descarboxilación y favoreciendo HDO), moderación de las condiciones de proceso (presión) e incremento de la resistencia a la desactivación del catalizador.

Se propone de esta manera el estudio y la producción de un combustible alternativo, BNE, lo más sostenible posible, como una alternativa para la diversificación de la canasta energética nacional, especialmente del sector transporte, considerando que de acuerdo el Estándar de Combustibles Renovables (RFS2) [12], éste no puede generarse simultáneamente en equipos que hayan procesado petróleo. Vislumbrar a mediano plazo, la posible implementación industrial de un proceso para la obtención de BNE, mediante hidrotratamiento de aceite de palma implica mayores esfuerzos técnico-económicos para investigar catalizadores mejorados, explorar fuentes de hidrógeno alternativas que estén disponibles y sean rentables, determinar la cinética y optimizar las condiciones de reacción [13].

Así, con este proyecto se busca probar la siguiente hipótesis: Es factible producir BNE a partir de aceite de palma empleando un biodonante para la generación de hidrógeno in situ. La selección apropiada del tipo y cantidad de biodonante aumentará el grado de desoxigenación catalítica del aceite de palma, favoreciendo la reacción de HDO sobre las de descarboxilación y descarboxilación, de esta forma se incrementará el rendimiento y la selectividad del proceso hacia parafinas lineales de 16 y 18 carbonos, incidiendo favorablemente sobre las propiedades combustibles del BnE, con una mayor sostenibilidad respecto a los carburantes convencionales como el ACPM y el FAME. Además, la generación de hidrógeno in situ, permitirá moderar la presión del sistema, aumentar la resistencia a la desactivación del catalizador y facilitar la

Objetivo 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.

Objetivos específicos

- Analizar la sostenibilidad del biodiésel no éster producido frente a otros carburantes análogos ampliamente usados.
- Evaluar el efecto del tipo y la cantidad de biodonante de hidrógeno sobre el rendimiento y selectividad de la hidrodesoxigenación en el sistema catalítico seleccionado.
- Determinar el catalizador para el proceso de desoxigenación, lo que comprende selección, diseño, preparación, caracterización, activación y evaluación de diferentes sistemas catalíticos.

Resultados esperados

- Los resultados obtenidos a nivel de laboratorio servirán para visualizar con sostenibilidad procesos de producción comercial de BnE a partir de aceite de palma permitiendo una sustitución mayor o completa del diésel en Colombia, y el reemplazar el hidrógeno por un biodonante potenciaría el desarrollo de biorrefinerías
- Se espera fortalecer las líneas de investigación biorrefinerías y biocombustibles, y otras áreas de interés como el desarrollo de nuevos productos y procesos, análisis de ciclo de vida, emisiones, huella de carbono, optimización y simulación de procesos
- El potencial impacto de estos resultados en el sector transporte, generará un interés social, académico y económico

Resultados esperados
que se analizará la sostenibilidad del BnE en todos sus aspectos frente a los combustibles fósiles y renovables convencionales
Considerando los logros alcanzados en este proyecto, se impulsaran estudios sobre desoxigenación de biomasa residual (más disponible, de menor costo), para obtener biocombustibles más sostenibles, al aumentar la eficiencia energética y mitigar el cambio climático, aportando al cumplimiento de las metas de reducción de emisiones GEI del país en convenios internacionales COP-21

Productos académicos

NÚMERO	PRODUCTO	CANTIDAD
1	Trabajo de grado	2
2	Artículo sometido, aprobado o publicado en una revista cuartil tres (Q3) o superior	2
3	Ponencia	2
4	Informe	1

CLASIFICACIÓN

Objetivo socioeconómico:

Producción y tecnología industrial

Área OCDE principal

Area científica y tecnológica principal	Sub-área de la ciencia
Ingeniería y tecnología	Ingeniería química

Áreas OCDE secundarias

Area científica y tecnológica principal	Sub-área de la ciencia
Ingeniería y tecnología	Ingeniería ambiental

Plan Global de Desarrollo de la Universidad Nacional de Colombia

Política:

Plan global de desarrollo 2016-2018: Autonomía responsable y excelencia como hábito

Elemento Estratégico:

Plan global de desarrollo 2016-2018: Autonomía responsable y excelencia como hábito

Líneas de acción:

Integración de las funciones misionales: un camino a la excelencia

Programa:

Articulación Universidad-Medio internacional: reconocimiento y confianza recíproca

PALABRAS CLAVE

Palabras clave				
17/02/2017 11:15	Proyecto:	37.622	Pág. 4	de 9

Palabras clave
HIDRODESOXIGENACIÓN
Desoxigenación
Biodonantes de hidrógeno
Biodiésel no éster

EQUIPO DE TRABAJO

Nombres y apellidos	e-mail	Dedicación (horas semana)	Función
MAYORGA BETANCOURT MANUEL ALEJANDRO	mamayorgab@unal. edu.co	20	Estudiante de: DOCTORADO EN INGENIERIA AREA INGENIERIA QUIMICA Estudiante de doctorado en ingeniería área ingeniería química. Responsable de ensayos experimentales, análisis de resultados, redacción de artículos y coordinación de actividades con un estudiante de maestría y estudiantes de pregrado de semillero.
CADAVID ESTRADA JUAN GUILLERMO	jgcadavide@unal. edu.co	1	Co-investigador del proyecto Asesoría y apoyo en la evaluación del efecto de donante de H
CORTES CONDE FELIX FABIAN	fefcortesco@unal. edu.co	10	Estudiante de: MAESTRIA EN INGENIERIA - INGENIERIA QUIMICA Estudiante de maestría en ingeniería química. Responsable de realizar simulación del reactor, determinación de la cinética y el mecanismo de reacción
VARGAS SAENZ JULIO CESAR	jcvargass@unal. edu.co	1	Co-investigador del proyecto Asesoría y apoyo en el diseño y selección del catalizador
SUAREZ PALACIOS OSCAR YESID	oysuarezp@unal. edu.co	3	Investigador principal Dirección del proyecto Asesoría a estudiantetes Revisión de entregables Elaboración de informes
NARVAEZ RINCON PAULO CESAR	pcnarvaezr@unal. edu.co	1	Co-investigador del proyecto Asesoría y apoyo en el análisis de la sostenibilidad del BnE producido
MELO OCHOA ASTRID ALEJANDRA	aameloo@unal.edu.	5	Estudiante de: MAESTRIA
17/02/2017 11:15	Proyecto:	37.622	Pág. 5 de 9

Nombres y apellidos	e-mail	Dedicación (horas semana)	Función
	co		EN INGENIERIA - INGENIERIA AMBIENTAL Estudiante de maestría en ingeniería ambiental Responsable de parte del acondicionamiento de reactor, pruebas de emisiones y análisis de sostenibilidad

Participantes

Tipo de participante	Cantidad
ESTUDIANTE PREGRADO SEMILLERO	3

II. INFORMACIÓN FINANCIERA DEL PROYECTO

Fuente de financiación	Valor
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA	\$40.000.000

Propuesta de financiación

RUBRO	VALOR	DESCRIPCIÓN	FUENTE FINANCIACIÓN
Capacitación	2.000.000,00	Inscripción en eventos académicos y cursos de capacitación para estudiantes de posgrado y pregrado	UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
Estímulo estudiantes	8.000.000,00	Vinculación de dos estudiantes de maestría y un semillero de investigación	UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
Materiales y suministros	16.000.000,00	Materiales y reactivos, como balas de gas (hidrógeno, nitrógeno), catalizadores y solventes. Adecuación de un reactor de operación por lotes de los Laboratorios de Ingeniería Química	UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
Operaciones internas adquisición por otras ventas de servicios	7.000.000,00	Caracterización de catalizadores y muestras de materias primas y productos en laboratorios interfacultades (SEM, TEM, DRX, Cromatografías, DSC, IR, MS)	UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
Viáticos y gastos de viaje	7.000.000,00	Gastos de viaje para participación en eventos	UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

III. INFORMACIÓN ESPECÍFICA

17/02/2017 11:15	Proyecto:	37.622	Pág. 6	de 9
------------------	-----------	--------	--------	------

Consideraciones éticas

No aplica.

Metodología/Estrategias

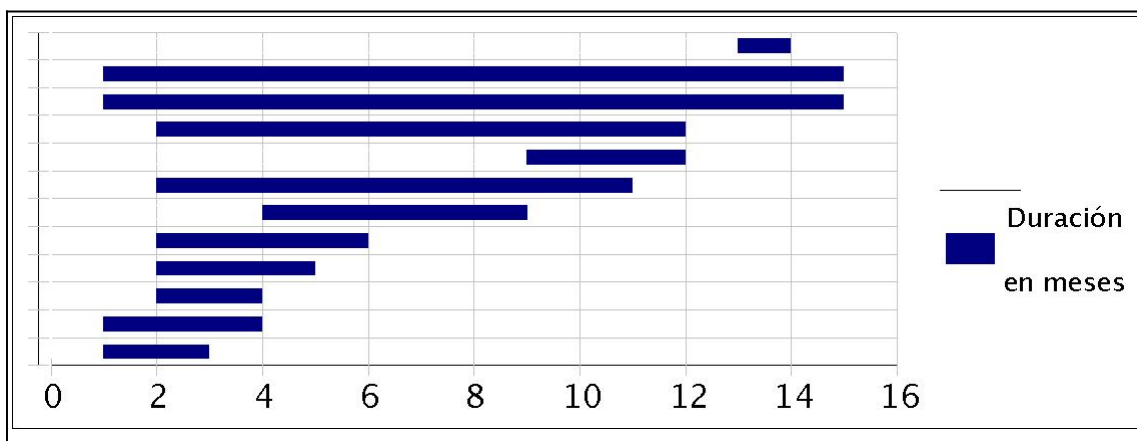
Ver formato de información complementaria.

Aportes del proyecto a la vinculación de los estudiantes (especificar áreas de trabajo y aplicación)

Formación y vinculación de estudiantes de pregrado, maestría y doctorado, para el desarrollo de sus trabajos de grado, en el ámbito de biocombustibles y mitigación de emisiones de GEI. Se vincula un estudiante de doctorado en ingeniería química, dos estudiantes de maestría (uno en química y otro en ambiental), tres estudiantes de pregrado en ingeniería química que conforman el semillero ¿Biocarburantes Avanzados¿. La investigación que se llevará a cabo contribuirá en el desarrollo de las líneas de investigación del doctorado en Ingeniería Química, en especial la de ¿biorrefinerías y biocombustibles¿, así como también la de ¿Bioprocesos¿, y otros temas de interés transversal, inter y transdisciplinarios, como el desarrollo de nuevos procesos, la obtención de nuevos productos, análisis de ciclo de vida, determinación de emisiones, huella de carbono y optimización y simulación de procesos. Respecto al Grupo de Investigación de Procesos Químicos y Bioquímicos, el área de trabajo será en torno a la su línea Biomasa y Biocombustibles.

IV. ACTIVIDADES Y CRONOGRAMA

Descripción actividad	Mes inicial	Duración
Diseño teórico del catalizador.	1	2
Preparación de catalizadores.	1	3
Caracterización de catalizadores	2	2
Ensayos de desoxigenación con los catalizadores.	2	3
Selección de biodonantes de hidrógeno.	2	4
Identificación de las condiciones de proceso.	4	5
Elaboración del estudio técnico económico básico.	2	9
Evaluación de las propiedades de desempeño del biodiesel	9	3
Análisis del ciclo de vida del combustible producido.	2	10
Revisión de información	1	14
Informes y artículos (elaboración y presentación)	1	14
Asistencia a eventos científicos	13	1



V. BIBLIOGRAFIA

- [1] Á. M. Wilches Flórez, ¿Biocombustibles: ¿son realmente amigables con el medio ambiente?.,¿ Rev. Colomb. Bioética, vol. 6, no. 1, pp. 89¿102, 2011.
- [2] H. García Lozada, ¿Las otras verdades sobre la ¿biogasolina.,¿¿ UN Periódico, 2006.
- [3] T. León Sicard and S. Gallini, ¿Los Biocombustibles en Colombia a Debate.,¿ in Memorias de Foro Biocombustibles en Colombia a debate, 2008, p. 229.
- [4] E. S. Pérez-cisneros, M. Sales-cruz, and A. Ochoa-tapia, ¿A Systematic Approach For The Hydrotreating of Biodiesel and Petroleum-Diesel Blends.,¿ in Computer Aided Process Engineering - ESCAPE 26, 2016, vol. 38, pp. 1756¿1761.
- [5] C. V. Viêgas, I. Hachemi, S. P. Freitas, P. Mäki-Arvela, A. Aho, J. Hemming, A. Smeds, I. Heinmaa, F. B. Fontes, D. C. Da Silva Pereira, N. Kumar, D. A. G. Aranda, and D. Y. Murzin, ¿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, vol. 155, pp. 144¿154, 2015.
- [6] E. Bernard, ¿Biodiesel¿: Los aspectos mecánicos en los vehículos.,¿ 2014.
- [7] X. Wang, Y. Ge, L. Yu, and X. Feng, ¿Comparison of combustion characteristics and brake thermal efficiency of a heavy-duty diesel engine fueled with diesel and biodiesel at high altitude.,¿ Fuel, vol. 107, pp. 852¿858, 2013.
- [8] Honeywell UOP, ¿Honeywell Green DieselTM.,¿ 2016. [Online]. Available: <https://www.uop.com/processing-solutions/renewables/green-diesel/#biodiesel>.
- [9] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros, and M. Natarajan, ¿Review of biodiesel composition, properties, and specifications.,¿ Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 16, no. 1, pp. 143¿169, Jan. 2012.
- [10] L. Jutglar and M. Galán, Termotecnia, Primera. México, 2014.
- [11] U. S. E. I. A. EIA, ¿New biofuels from hydroprocessed esters and fatty acids.,¿ 2015.
- [12] Environmental Protection Agency, ¿Renewable Fuel Standard Program (RFS2) Regulatory Impact Analysis.,¿ 2010.
- [13] Q. Bu, H. Lei, A. H. Zacher, L. Wang, S. Ren, J. Liang, Y. Wei, Y. Liu, J. Tang, Q. Zhang, and R. Ruan, ¿A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis.,¿ Bioresour. Technol., vol. 124, pp. 470¿477, 2012.

VI. ARCHIVOS ADJUNTOS

NOMBRE DEL ARCHIVO ADJUNTO

37622_InformacionComplementaria.pdf

17/02/2017 11:15	Proyecto:	37.622	Pág. 8	de 9
------------------	-----------	--------	--------	------

Yo, OSCAR YESID SUAREZ PALACIOS, investigador principal del proyecto **Producción de biodiésel no éster mediante desoxigenación catalítica de aceite de palma con generación de hidrógeno in situ** declaro:

- Conozco los términos de referencia de la Convocatoria **CONVOCATORIA NACIONAL DE PROYECTOS PARA EL FORTALECIMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN, CREACIÓN E INNOVACIÓN DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA 2016-2018**
- Que junto con todos los participantes de este proyecto aceptamos y cumplimos todos los requisitos estipulados en los términos de referencia y renunciamos a cualquier reclamación por ignorancia o errónea interpretación de estos documentos

OSCAR YESID SUAREZ PALACIOS

RESPONSABLE DEL PROYECTO

NOMBRE DEL PROYECTO: Producción de biodiésel no éster mediante
desoxigenación catalítica de aceite de palma con
generación de hidrógeno in situ

EMPRESA QUIPU:

CÓDIGO HERMES No: 37622

INFORMACIÓN FINANCIERA DEL PROYECTO

PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN O EXTENSIÓN ASOCIADOS A CONVOCATORIAS INTERNAS O DE INVESTIGACIÓN DE FINANCIACIÓN EXTERNA

INGRESOS

Nivel Rentístico de Ingresos	Valor del Proyecto por vigencias (\$)			Valor Total del Proyecto (\$)
Nombre	Año 1 Vig. Actual	Año 2	Año 3	
TOTAL INGRESOS				

GASTOS

Rubro Presupuestal	Valor del Proyecto por vigencias (\$)			Valor Total del Proyecto (\$)
Nombre	Año 1 Vig. Actual	Año 2	Año 3	
SERVICIOS PERSONALES INDIRECTOS	\$ 8.000.000	\$ 0	\$ 0	\$ 8.000.000
Estímulo estudiantes	\$ 8.000.000	\$ 0	\$ 0	\$ 8.000.000
ADQUISICIÓN DE BIENES	\$ 16.000.000	\$ 0	\$ 0	\$ 16.000.000
Materiales y suministros	\$ 16.000.000	\$ 0	\$ 0	\$ 16.000.000
ADQUISICIÓN DE SERVICIOS	\$ 9.000.000	\$ 0	\$ 0	\$ 9.000.000
Viáticos y gastos de viaje	\$ 7.000.000	\$ 0	\$ 0	\$ 7.000.000
Capacitación	\$ 2.000.000	\$ 0	\$ 0	\$ 2.000.000
OPERACIONES INTERNAS POR ADQUISICION DE SERVICIOS	\$ 7.000.000	\$ 0	\$ 0	\$ 7.000.000
Operaciones internas adquisición por otras ventas de servicios	\$ 7.000.000	\$ 0	\$ 0	\$ 7.000.000
TOTAL INGRESOS	\$ 40.000.000	\$ 0	\$ 0	\$ 40.000.000

SUAREZ PALACIOS OSCAR YESID

Nombre Director Proyecto



Portafolio de servicios

Sistema de Investigación Universidad Nacional de Colombia

Reporte de búsqueda



Proyecto



Proyecto: Investigación

PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL NO ÉSTER MEDIANTE DESOXIGENACIÓN CATALÍTICA DE ACEITE DE PALMA CON GENERACIÓN DE HIDRÓGENO IN SITU

2- DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL

Sede Bogotá

Responsable: OSCAR YESID SUAREZ PALACIOS

E-mail: oysuarezp@unal.edu.co

Resumen:

Las investigaciones en biocombustibles avanzados como una alternativa a las limitaciones asociadas a los carburantes tradicionales, tanto fósiles como renovables, se encuentran en auge, ya que es imperiosa la necesidad de desarrollar nuevos procesos para obtener productos que no sólo mitiguen las emisiones de gases de efecto invernadero sino que tengan una mayor sostenibilidad. En el caso del ACPM, este ha tenido una sustitución parcial por biodiésel FAME (éster) obtenido por transesterificación, pero aunque éste es renovable, presenta efectos adversos sobre aspectos ambientales [1], [2] económico-sociales [3] y tecnológicos [4], [5]. El FAME por sus diferentes propiedades funcionales, debidas principalmente a la presencia de oxígeno, no se comporta adecuadamente en los motores del parque automotor [6], [7]; así los fabricantes de motores optan para que la mezcla se limite al 7% (B7) [8].

El BnE, que se produce mediante desoxigenación por hidrotratamiento, también a partir de biomasa, presenta propiedades idénticas a las del ACPM dado que en su composición prevalecen los hidrocarburos saturados, pero con la diferencia de que reduce notoriamente las emisiones COx, CxHy, aromáticos y MP [9], [10]. Sin embargo, comercialmente la producción mundial de BNE aunque es creciente no tiene mayor impacto debido principalmente al empleo de hidrógeno y a las condiciones elevadas de temperatura y presión que se requieren, haciendo que los costos de inversión sean altos [11].

Recientemente se han llevado a cabo una gran cantidad de investigaciones para desarrollar el proceso de hidrotratamiento de aceites, la gran mayoría de éstas se han enfocado en el efecto de nuevos catalizadores y en el análisis de condiciones de operación sobre el proceso de desoxigenación, para mejorar el rendimiento y selectividad; poca atención se ha puesto en el análisis de la fuente de hidrógeno, por lo que se pretende reemplazar la alimentación directa de hidrógeno, por la aportación y generación in situ durante la deshidrogenación de un biodonante. El uso de tal donante tendría como beneficios adicionales a la seguridad del proceso, un incremento en la selectividad (reduciendo la descarboxilación y favoreciendo HDO), moderación de las condiciones de proceso (presión) e incremento de la resistencia a la desactivación del catalizador.

Se propone de esta manera el estudio y la producción de un combustible alternativo (BNE) como una alternativa para la diversificación de la canasta energética nacional, especialmente del sector transporte, considerando que de acuerdo el Estándar de Combustibles Renovables (RFS2) [12], éste no puede generarse simultáneamente en equipos que hayan procesado petróleo. Vislumbrar a mediano plazo, la posible implementación industrial de un proceso para la obtención de BNE, mediante hidrotratamiento de aceite de palma implica mayores esfuerzos técnico-económicos para investigar catalizadores mejorados, explorar fuentes de hidrógeno alternativas que e

Convocatoria:

Nombre de la convocatoria:

CONVOCATORIA NACIONAL DE PROYECTOS PARA EL FORTALECIMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN,
CREACIÓN E INNOVACIÓN DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA 2016-2018

Modalidad:

Modalidad Única



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

CÓDIGO HERMES 37622

**Oscar Yesid Suárez Palacios
Manuel Alejandro Mayorga Betancourt**

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá, Colombia
2019

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

CÓDIGO HERMES 37622

**Oscar Yesid Suárez Palacios
Manuel Alejandro Mayorga Betancourt**

Informe Final Proyecto de Investigación

CONVOCATORIA NACIONAL DE PROYECTOS PARA EL FORTALECIMIENTO DE LA
INVESTIGACIÓN, CREACIÓN E INNOVACIÓN DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE
COLOMBIA 2016-20

CÓDIGO HERMES 37622

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

2019

Agradecimientos

Agradecemos a la Dirección de Investigación y Extensión de la Sede de Bogotá y a la Vicedecanatura de Investigación y Extensión de la Facultad de Ingeniería, ambas de la Universidad Nacional de Colombia, por el financiamiento y gestión para la ejecución de recursos (proyecto de código 37622 de Hermes), según lo otorgado por la Convocatoria Nacional para Proyectos de Fortalecimiento de la Investigación, Creación e Innovación 2016-2018 (segundo corte) de la Universidad Nacional de Colombia.

Resumen

En el esfuerzo por reducir las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) se ha intentado reemplazar el diésel fósil por biodiésel (éster) obtenido por la transesterificación de grasas y aceites. Sin embargo, aunque este biodiésel es renovable, no necesariamente es sostenible en el aspecto tecnológico, ya que si se comparan sus propiedades funcionales con las del diésel convencional tiene una menor eficiencia energética, además afecta notoriamente la vida útil de los motores diésel, debido a las obstrucciones y depósitos que se presentan sobre los inyectores, filtros y en el sistema de tratamiento de emisiones, por lo que su proporción en las mezclas combustibles se encuentra muy limitada, no se recomienda más de un 20% en volumen (B20). Por tal motivo, en años recientes se han investigado otras rutas de proceso diferentes a la transesterificación con el fin de producir, a partir de triglicéridos, un biodiésel no éster que químicamente sea similar a la de su homólogo fósil, es decir a las cadenas de hidrocarburos contenidas en el destilado medio del crudo. Estudios han indicado que dicho combustible avanzado, llamado ahora diésel renovable puede reducir hasta en 5 veces las emisiones de GEI respecto al biodiésel convencional (éster). La producción del diésel renovable implica retirar el oxígeno de las estructuras químicas de la biomasa, lo cual se logra con alguno de los siguientes procesos: hidrotratamiento, ruptura catalítica, hidroxialquilación y pirolisis. De acuerdo con diferentes fuentes, la mejor opción es la deoxigenación por hidrotratamiento ya que además de presentar los mejores rendimientos, el producto es más estable químicamente aunque las condiciones de proceso no sean moderadas. Cuando se realiza hidrotratamiento se tiene un complejo mecanismo englobado básicamente en 3 reacciones sobre los ácidos grasos: hidrodeseoxigenación (HDO), descarboxilación y descarbonilación. En términos de economía atómica, lo deseable es promover la HDO sobre las otras dos, lo cual se logra con la manipulación de condiciones de operación como temperatura, presión, relación de alimentación y, de forma crucial, el diseño y selección del catalizador. Los catalizadores bimetálicos de Co, Mo o Ni, usados comúnmente en la desulfuración del crudo presentan envenenamiento y se desactivan rápidamente, los fosfuros y carburos metálicos aún cuando presentan buena selectividad

son costosos, los metales reducidos como Co, Pd, Ni y Pt, tienden a promover la ruptura sobre la HDO. Se propone entonces estudiar un sistema que permita la acción controlada de un metal reducido soportado sobre una matriz que no imprima mayor acidez. Por otro lado, el hidrógeno presenta una difícil manipulación, por lo que se pretende adicionar in situ por medio de un biodonante que aporte no solo seguridad, sino también densidad energética (es el caso del ácido fórmico) y versatilidad química, ya que ensayos sobre ácidos grasos han mostrado que el tipo y concentración de estos donantes afecta la selectividad de la HDO. Los resultados esperados a escala de laboratorio, pueden servir para contemplar opciones sostenibles que permitan la sustitución parcial o total de los combustibles fósiles sin necesidad de modificar la tecnología del parque automotor.

Palabras Clave: Deoxigenación, biodonantes de hidrógeno, Biodiésel no éster, Hidrodesoxigenación, Hidrotratamiento, Aceite de Palma.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Introducción	1
Capítulo 1: Actividades Realizadas.....	3
1.1 Semestre 2017-II.....	4
1.1.1 Diseño teórico, obtención y caracterización de catalizadores.....	4
1.1.2 Adecuación del reactor.....	5
1.1.3 Adquisición de reactivos y materiales para la Fase I	6
1.1.4 Diseño de Experimentos	6
1.1.5 Analítica	6
1.1.6 Otras Actividades	6
1.2 Semestre 2018-I	6
1.2.1 Fase I.....	6
1.2.2 Fase II.....	7
1.3 Semestre 2018-II	7
1.3.1 Presentación de Avances.....	7
1.3.2 Generación de Curvas de Calibración	8
1.3.3 Ensayos Reactor Batch.....	8
1.3.4 Ensayos DSC HP	9
1.3.5 Preparación y Caracterización de Catalizadores	9
1.3.6 Participación en Evento Científico	9
1.3.7 Elaboración de Artículos	9
1.3.8 Otras Actividades	9
1.4 Semestre 2019-I	10
1.4.1 Ensayos de Desoxigenación	10
1.4.2 Mejora de la Técnica de Análisis	10
1.4.3 Caracterización de Catalizadores	10
1.4.4 Identificación de Especies Intermedias	10
1.4.5 Artículos y Eventos Científicos	10
1.4.6 Otras Actividades	11
Capítulo 2: Resultados Obtenidos	13
2.1 Generación de Hidrógeno a partir de Biodonantes	13
2.1.1 Ensayos Reactor Batch.....	13
2.1.2 Ensayos HP DSC.....	15
2.2 Desoxigenación por Hidrotratamiento	16
2.2.1 Ensayos STA	17
2.2.2 Ensayos Reactor Batch.....	20
2.3 Desoxigenación por Generación de Hidrógeno In Situ.....	25
2.3.1 Ensayos HP DSC.....	25
2.3.2 Ensayos Reactor Batch.....	27
Capítulo 3: Productos Logrados	56
3.1 Nuevo Conocimiento	56

3.1.1	Artículo Q3.....	56
3.1.2	Artículo Q2.....	56
3.2	Formación	56
3.2.1	Laura Daniela Perdomo Morales	57
3.2.2	Ana María Albarracín Norena	57
3.2.3	Carlos Julio Castellanos Niño	57
3.2.4	Jair Orlando González Carmona.....	57
3.3	Apropiación Social del Conocimiento	57
3.3.1	4° Congreso de Energía Sostenible, 4° CES 2018.....	57
3.3.2	The 14 International Congress on Chemical and Process Engineering, ICheaP14.....	58
Conclusiones y recomendaciones		59
4.1	Conclusiones.....	59
4.2	Recomendaciones.....	63
A. Anexo: Procedimiento		65
B. Anexo: Análisis		71
Anexo C: Resultados STA.....		77
Anexo D: Protocolo de Operación		91
Bibliografía		99

Introducción

En el marco de la reducción de los gases de efecto invernadero, la limitación de los recursos fósiles y la crisis energética, los procesos para obtener biocombustibles han ido mejorando gradualmente su sostenibilidad. En el caso del diésel, el primer paso fue usar aceite vegetal como biomasa en lugar de crudo y producir biodiesel (éster) a través de la transesterificación. Este proceso ocurre bajo condiciones moderadas de temperatura y presión, pero el producto obtenido tiene una compatibilidad muy limitada con los motores actuales, ya que su naturaleza química (ésteres grasos con oxígeno) es remota en varias de las propiedades funcionales del diésel (hidrocarburos sin oxígeno).

El segundo paso fue buscar un biodiesel con propiedades similares al diésel. Para este propósito, se pretendía generar hidrocarburos saturados a partir de biomasa utilizando el hidrotratamiento de aceites vegetales a través de un proceso catalítico. Sin embargo, este proceso consume gas hidrógeno a alta presión, que es un proceso intensivo de energía, donde el 90% del hidrógeno proviene de fuentes fósiles.

Para evitar el hidrotratamiento en el proceso de biodiesel y ser más sostenible, es necesario reemplazar el manejo del hidrógeno y reducir la presión de operación. Por lo tanto, este trabajo pretende generar el hidrógeno in situ. Esto se puede lograr mediante reformado de fase acuosa (APR) o mediante transferencia catalítica de hidrógeno (CTH). La primera opción requiere la presencia de agua en condiciones intensas de temperatura y presión, mientras que la segunda requiere una sustancia que dona hidrógeno a un aceptor, es decir, un donante (generalmente un disolvente), que transfiere hidrógeno.

En CTH, el donante, que actúa como una fuente de hidrógeno, debe descomponerse catalíticamente y/o térmicamente en hidrógeno molecular, óxidos de carbono e hidrocarburos ligeros, para evitar confusiones con una simple deshidrogenación. Es deseable que el donante sea renovable, como las plataformas o corrientes de biorrefinería, en muchos casos oxigenados como alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos (p.

Ej., Metanol, etanol, ácido fórmico y glicerol), incluidos los compuestos aromáticos condensados, algunos alcanos y aminas. . Estos disolventes son relativamente más baratos que el hidrógeno molecular.

La fase activa del catalizador utilizado en estos procesos es generalmente un metal soportado, que puede ser un metal noble reducido, un sulfuro bimetalico o un fosfuro o carburo metálico. Los soportes más utilizados son alúmina, carbono o zeolita. Los metales nobles son los más fáciles de preparar (a diferencia de los fosfuros metálicos y los carburos), y no sufren de lixiviación (como los sulfuros bimetalicos).

La producción de diésel renovable (tipo biodiesel no éster) mediante la desoxigenación del aceite de palma con generación de hidrógeno in situ requiere un catalizador capaz de transferir hidrógeno del donante al triglicérido, que se hidrogena, se somete a hidrogenólisis y finalmente se desoxigena. En esta investigación, comenzamos a estudiar el proceso a escala de laboratorio para la producción de biodiesel no éster a través de la desoxigenación catalítica del aceite de palma utilizando un biodonante para la generación de hidrógeno in situ. Se proponen los siguientes objetivos. El primero es seleccionar el catalizador para la desoxigenación del aceite de palma con generación de hidrógeno in situ, lo que implica el diseño, la obtención y la evaluación de dos sistemas catalíticos capaces de llevar a cabo la deshidrogenación del donante de hidrógeno por CTH, así como la hidrodesoxigenación de aceite de palma. El segundo es evaluar el efecto de etanol y ácido fórmico como biodonantes de hidrógeno en el rendimiento y la selectividad de la hidrodesoxigenación.

En el Capítulo 1 se describen las actividades realizadas semestre por semestre. En el Capítulo 2 se comentan los principales resultados obtenidos. En el Capítulo 3 se presentan los productos logrados. Luego se presentan las Conclusiones y Recomendaciones. Finalmente se colocan los Anexos.

Capítulo 1: Actividades Realizadas

El principal aporte en esta investigación está centrada 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 hidrotratamiento de aceite de palma para la obtención de biodiésel no éster, BnE. Al final, lo que se busca es un proceso más sostenible que logre incrementar la selectividad y el rendimiento hacia la hidrodesoxigenación, HDO, operando 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 Transferencia Catalítica de Hidrógeno, CTH, del biodonante como la HDO de los ácidos grasos a partir del hidrógeno generado in situ.

Para estudiar un proceso sobre la producción a escala de laboratorio de BnE por medio de la desoxigenación catalítica de aceite de palma empleando un biodonante para la generación de hidrógeno in situ, durante el desarrollo experimental se consideran como objetivos específicos:

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

Al abordar el primer objetivo específico propuesto, se pretende evaluar el desempeño de una serie de catalizadores propuestos a partir de la revisión del estado del arte realizada, que consideró aspectos relevantes como bifuncionalidad (CTH y HDO), selectividad (HDO/DCN, DCX), la preparación/adquisición, la desactivación y vida útil. Sobre estos sistemas catalíticos se realizarán ensayos preliminares que permitan observar la generación de hidrógeno por CTH para cada uno de los donantes establecidos, etanol y ácido fórmico, utilizando atmósfera inerte (N_2). Posteriormente se desarrollará otra parte pre-experimental que permita visualizar el desempeño de los catalizadores durante el

hidrotratamiento del aceite de palma empleando hidrógeno molecular gaseoso como fuente reductora. Ambos desarrollos, CTH y HDO, se estudiarán a las mismas condiciones de presión y temperatura. Como factores fijos o parámetros establecidos se tendrán el reactor batch en el LIQ que se describirá más adelante, la agitación de 600 RPM y la carga de catalizador respecto al aceite en el caso de HDO.

Así que este objetivo se propuso en ese momento desarrollar por medio de actividades organizadas, de acuerdo a lo anterior, en tres fases: en la primera se evaluarían los catalizadores que pueden realizar la CTH a los donantes elegidos (etanol y ácido fórmico); los catalizadores que han dado positivo en la primera fase pasarían a una segunda evaluación donde desarrollarían HDO al aceite de palma con hidrógeno gaseoso; finalmente aquellos catalizadores que han tenido un comportamiento adecuado en la generación de BnE, en la anterior fase llegarían a una tercera y final fase donde deberán desarrollar CTH al donante para generar el hidrógeno in situ capaz de desoxigenar al aceite de palma por HDO para la producción de BnE que finalmente será caracterizado. Esto se puede ver en la Figura 1. Si ningún catalizador alcanza esta fase se estudiarían mezclas de catalizadores que hayan mostrado los mejores resultados tanto para la CTH como para la HDO.

A continuación se presentan las actividades realizadas en cada uno de los semestres.

1.1 Semestre 2017-II

1.1.1 Diseño teórico, obtención y caracterización de catalizadores

Se prepararon a nivel laboratorio 10 catalizadores de Pt y NiMo soportados en zeolitas y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se adquirieron 13 catalizadores comerciales en SIGMA-Aldrich.

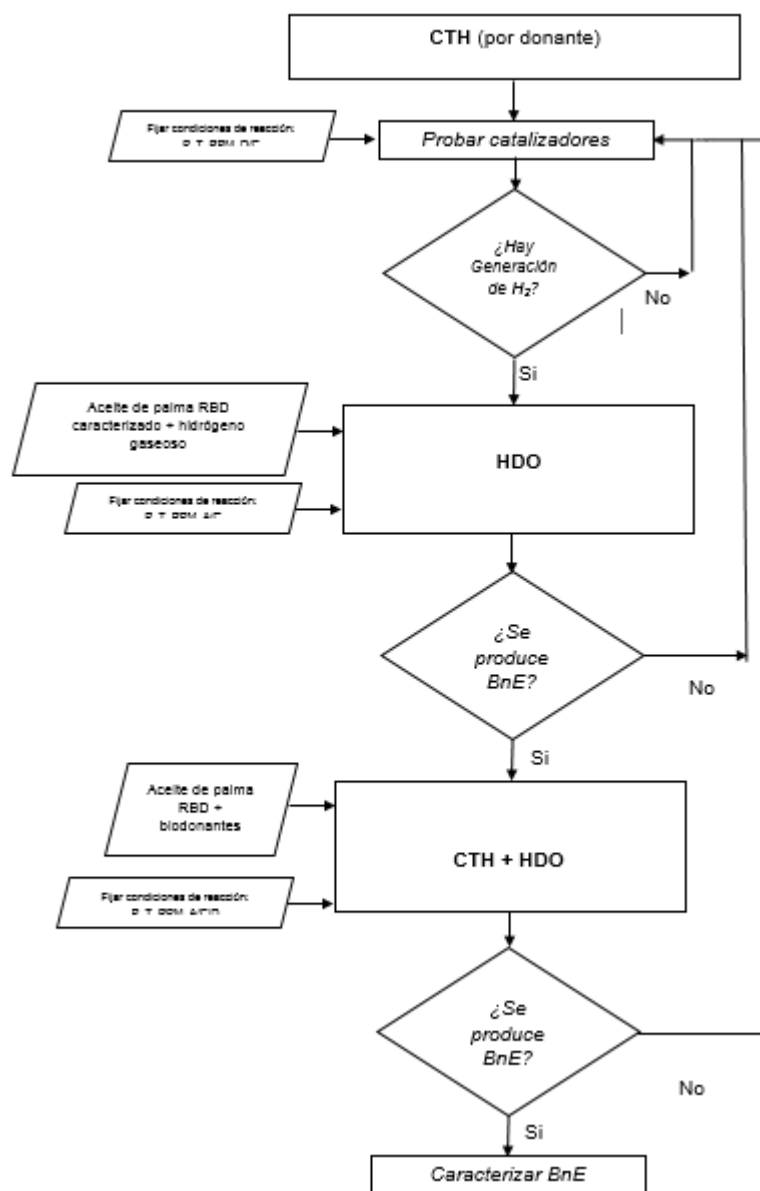


Figura 1. Diagrama de flujo general de la Experimentación.

1.1.2 Adecuación del reactor

Se reforzó el mecanismo para sellar el sistema y poderlo presurizar hasta 70 bar, se cambiaron piezas de ajuste, se está cambiando el tomador de muestra líquido para reducir los volúmenes muertos desde 1/4" a 1/8", se está realizando un montaje para la toma muestra de gas, y se adaptó el sistema de control de temperatura.

1.1.3 Adquisición de reactivos y materiales para la Fase I

Se adquirieron 7.5 L de etanol absoluto, 7.5 L de ácido fórmico 99.8% de MAVE, dos balas de gas grado 5: una de nitrógeno y otra de hidrógeno de Linde grado 5, 200 viales y 200 filtros para la toma de muestra gaseosa. Se solicitaron jeringas para el muestro de la fase gaseosa y de guantes, así como de 60 kg de aceite de palma y se adquirió con Zeolyst la zeolita H- β .

1.1.4 Diseño de Experimentos

Se definieron tres fases, y el diagrama de flujo de trabajo, así como la programación de ensayos de la Fase I.

1.1.5 Analítica

Se adquirió la técnica cromatográfica CG para la determinación de hidrógeno en la primera fase.

1.1.6 Otras Actividades

Preparación de artículo sobre evaluación de donantes de hidrógeno para el proceso, participación en eventos científicos con dos pósteres.

1.2 Semestre 2018-I

1.2.1 Fase I

En la Fase 1 (de 3 fases) para desarrollar el primer objetivo *Seleccionar el catalizador para la desoxigenación de aceite de palma con generación de hidrógeno in situ*, se presentaron 3 etapas que se describen a continuación.

- Dentro de la etapa de Reconocimiento se realizaron 3 corridas experimentales las cuales permitieron diseñar un protocolo de operación del sistema.
- Dentro de la etapa de Pruebas preliminares se realizaron 6 corridas que permitieron detectar cantidades aun pequeñas de hidrógeno generado y ajustar el protocolo.

–Dentro de la etapa de Ajuste se realizaron 5 corridas y revisión de literatura que permitieron establecer la relación optima de catalizador donante para observar un incremento importante de la generación de hidrógeno respecto a las Pruebas Preliminares, así como proponer un método para la carga del catalizador al reactor cuando se emplea Pd/C y ácido fórmico. El hidrógeno generado está en una mezcla al 11% (V) con nitrógeno, con el mejor sistema hasta el momento Ácido Fórmico con Pd/C.

1.2.2 Fase II

En la Fase 2 se hicieron las siguientes actividades:

- Adquisición de estándares C15 a C18 y aceite de palma RBD.
- Revisión de columnas y técnicas para el desarrollo de CG para aceite de palma y diésel.
- Consulta de normas ASTM de caracterización físico-química para el aceite de Palma RBD.
- Exploración de CG para aceite de palma RBD y para B10.
- 2 Análisis Térmicos Simultáneos (STA) para hidrotratamiento de Aceite de Palma con 1% PT/USY (CBV 780) y con 5% Pd/C.
- Adquisición de balas de gases.
- Avance en el desarrollo del protocolo para esta fase.

1.3 Semestre 2018-II

Se reestructuró el sistema de fases, para explorar otra metodología que permitiera un desarrollo más práctico y ágil de los objetivos. De forma tal que se realizaron las siguientes actividades:

1.3.1 Presentación de Avances

- Exposiciones: Se realizaron 2 al grupo de trabajo, una el 9 de agosto y otra el 5 de octubre. En la primera se mostraron avances en cuanto a generación de hidrógeno (se alcanzó una atmosfera casi del 40% cuando en el anterior informe solo se hablaba del 11% en volumen), en el análisis cromatográfico de hidrocarburos y en la detección de intermedios importantes hacia el producto de interés; también el estudio de la capacidad de hidrotratamiento de los catalizadores metálicos adquiridos mediante

pruebas de STA. En la segunda se presentaron curvas de estandarización para los hidrocarburos C-15 a C-18, resultados de ensayos prometedores con ácido formico e hidrógeno gaseoso respecto al etanol en cuanto a la posible generación de alcoholes grasos y análisis FTIR de los productos obtenidos.

- Informes: A falta de reuniones para la exposición al equipo de trabajo se presentaron tres, una el 7 noviembre (word) el 18 de diciembre (power point) y otro el 15 de marzo (word). En el 1° se informan las actividades en el LCH. En el 2° se muestran los resultados en cuanto a la identificación de los intermedios detectados en las corridas de desoxigenación con generación de hidrógeno in situ a partir del etanol y con los ensayos en el STA de hidrotratamiento, ambos mediante espectroscopia de masas; también se presenta los resultados del seguimiento cada 4 h de reacciones de 16 h. En el 3° se muestran los resultados de ensayos tipo “blanco” que permitan redireccionar la parte experimental.
- Reuniones: Adicionalmente se han realizado 4 reuniones: La 1ª para discutir los puntos de la curva de calibración, la 2ª para verificar cálculos de carga al reactor, la 3ª para revisar programa en EXCEL® y la 4ª para discutir resultados de las ensayos de 16 h y redireccionamiento.

1.3.2 Generación de Curvas de Calibración

Generación de curvas de estandarización para hidrocarburos empleando el método “Biodiesel aceite de Jatropha” del GC Agilent 6820. También mejoramiento del método para evitar que el hexano solape picos de interés inicialmente cambiando el solvente y la cantidad del mismo en la preparación de muestras y finalmente en la disminución de la temperatura inicial y posiblemente el flujo de hidrógeno. Se han identificado tiempos de retención de intermediarios. Se realizaron 339 inyecciones: 238 en el Agilent 6820 y 101 en el HP 5890.

1.3.3 Ensayos Reactor Batch

Se realizaron 18 ensayos en el reactor Batch: 5 de 16 h, 12 de 8 h y 1 de 4 h. 15 a 200°C y 3 a 300°C. 8 con 5% Pt/C, 9 con 5%Pd/C y 1 con 1%Pt/USY. Se han trabajado distintas presiones iniciales dependiendo del donante y la temperatura final, distintas relaciones catalizador-donante, donante aceite. 10 Análisis Térmicos Simultáneos (STA) adicionales

sobre hidrotratamiento de Aceite de Palma para el análisis de casi todos los catalizadores metálicos adquiridos.

1.3.4 Ensayos DSC HP

8 ensayos en el DSC HP: 6 de generación de hidrógeno empleando dos donantes (en dos concentraciones y dos catalizadores. Y 2 para la desoxigenación con generación in situ.

1.3.5 Preparación y Caracterización de Catalizadores

Se preparó el catalizador de 1%Pt/zeolita por impregnación húmeda de la sal $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ sobre las zeolitas: USY (CBV-780), H- β y ZSM-5. A todos los catalizadores adquiridos (comerciales y preparados) se les ha realizado DRX, FRX, FTIR. A 5 de estos se les ha hecho SEM.

1.3.6 Participación en Evento Científico

Presentación en el 4° Congreso Internacional de Energía Sostenible (Bogotá, Octubre 2018) realizando 3 presentaciones orales (junto con los estudiantes de pregrado asociados al proyecto) referidas a los avances de la investigación.

1.3.7 Elaboración de Artículos

Elaboración y presentación de artículos: Se sometió el artículo “*Production of Renewable Diesel by Hydrotreating of Palm Oil with Noble Metallic Catalysts*” a la revista CET (Chemical Engineering Transactions) de cuartil 3 (Q3) de Scopus. Se avanzó en la elaboración de los artículos: “*Metallic Catalysts for In-situ Hydrotreating of Palm Oil*” y “*Bio-Hydrogen Production Using Metallic Catalysts*”.

1.3.8 Otras Actividades

- Se desarrolló un programa en Excel® para el cálculo de las cantidades de materiales a cargar en el reactor batch para las pruebas a desarrollar.
- Se elaboró un formato para el seguimiento de reacciones de 16 h.

-
- Se adquirieron los siguientes elementos y materiales: Una caja de control de temperatura, dos termocuplas, 15 kg de aceite de palma RBD, una prensa de banco, un toma muestra de gas, columna cromatográfica HT-5, n-dodecano.

1.4 Semestre 2019-I

1.4.1 Ensayos de Desoxigenación

Se realizaron 5 ensayos de Desoxigenación de Aceite de Palma RBD con generación in situ de hidrogeno a partir de ácido fórmico en el Reactor Batch a 300°C, 500 rpm durante 8 h variando la relación de catalizador y de donante respecto al aceite de palma.

1.4.2 Mejora de la Técnica de Análisis

La técnica cromatográfica en el equipo GC Agilent 6820 para la detección de hidrocarburos fue refinada reduciendo la temperatura inicial y el flujo del carrier con el objetivo de definir los picos de interés e impedir el solapamiento de dichos picos por el hexano empleado.

1.4.3 Caracterización de Catalizadores

Se terminaron de realizar las pruebas de DRX, FRX, SEM y FTIR a los catalizadores faltantes. Quedó pendiente de realizar sortometría a todos los catalizadores.

1.4.4 Identificación de Especies Intermedias

Mediante GC-MS se determinó que los compuestos desconocidos y de mayor proporción corresponden a ácidos grasos.

1.4.5 Artículos y Eventos Científicos

- El artículo *Production of Renewable Diesel by Hydrotreating of Palm Oil with Noble Metallic Catalysts* fue aceptado para publicación en la revista CET. De la misma forma se expuso como presentación oral el 27 de Mayo en el ICheP14 en Bolonia (Italia).

-
- Se somete el artículo “*Bio-Hydrogen Production Using Metallic Catalysts*” a la Revista Mexicana de Ingeniería Química de Q2 de Scopus.

1.4.6 Otras Actividades

- Se prepara el presente informe.
- Se adquieren vasos de borosilicato para el reactor y frascos para toma de muestras.

Capítulo 2: Resultados Obtenidos

Los resultados obtenidos se presentan principalmente en torno a tres ejes: generación de hidrógeno a partir de donantes, hidrotratamiento de aceite de palma y desoxigenación de aceite de palma con hidrógeno in situ.

2.1 Generación de Hidrógeno a partir de Biodonantes

2.1.1 Ensayos Reactor Batch

En los ensayos de la primera etapa, los cromatogramas indicaron que la prueba que al cabo de la primera media hora de reacción generó la mayor cantidad de hidrógeno fue el emplear etanol 80% (v/v) con 1% Pt/CBV 780, como se puede observar en la Tabla 1. Los resultados de % de H₂ se calcularon a partir de la curva de calibración efectuada para cada valor de área determinado.

Tabla 1. Resultados Corridas Primera Etapa en Batch 200°C, 625 RPM, >26.5 bar.

Catalizador	Donante	FA/ Donante	Área [mV.s]	% H ₂
1% Pt/USY (CBV 712)	Etanol 80%	1 mg/g	2.806	0.43
1% Pt/USY (CBV 720)	Etanol 80%	1 mg/g	0.139	0.02
1% Pt/USY (CBV 780)	Etanol 80%	1 mg/g	6.375	0.96
5% Pd/C	Etanol 80%	0.0015 m	3.401	0.52
5% Pd/Al ₂ O ₃	Etanol 80%	0.0015 m	0.593	0.09
5% Pt/Al ₂ O ₃	Etanol 99.9%	0.0015 m	0.569	0.09

Respecto a los resultados de la segunda etapa, se observa una notable mejoría respecto a la anterior debido al aumento de la carga de catalizador respecto al donante como se puede ver en la Tabla 2. Se observa claramente que al aumentar la concentración del donante y de la fase activa. Se puede ver que caso de fórmico el mejor catalizador es 5% Pd/C, mientras que para el etanol, es 5%Pt/A₂IO₃.

Tabla 2. Resultados Corridas Segunda Etapa en Batch 200°C, 625 RPM.

Catalizador	Donante	FA/ Donante	Área [mV.s]	% H ₂
5% Pd/C	Fórmico 99.6% (26.5 M)	0.003 m	2.139	0.33
5% Pd/C	Etanol 2 M	0.027 m	5.685	0.86
1% Pt/Zeolitas USY	Etanol 0.45 M	0.150 m	10.26	1.53
5% Pt/Al ₂ O ₃	Etanol 1 M	0.150 m	58.641	7.80
5% Pd/C	Fórmico 2 M	0.150 m	85.904	10.83

Para la tercera etapa se obtuvieron notablemente mayores atmosferas de hidrógeno que en las dos anteriores, como se puede apreciar en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados Corridas Tercera Etapa en Batch 200°C, 625 RPM.

Catalizador	Donante	Área máx H ₂ [mV.s]	% H ₂	Otros Gases
5% Pd/C	Ácido fórmico 99.6%, 0.022 m	241.177	35.9	CO
5% Pt/C	Ácido fórmico 99.6%, 0.007 m	215.302	30.4	CO
5% Pt/C	Ácido fórmico 30%, 0.007 m	85.670	10.7	CO
5% Pt/C	Etanol 99.9% 0.007 m	23.572	3.4	CO, CH ₄
5% Pt/C	Etanol 30%, 0.007 m	44.234	5.4	CH ₄
5% Pt/C	Ácido fórmico 30%, iso-octano, 0.007 m	193.300	26.0	CO, CH ₄ , otro
5% Pd/C	Ácido fórmico 30%, heptano, 0.014 m	249.938	37.9	CO
5% Pd/C	Ácido fórmico 30%, hexano, 0.021m	234.001	34.3	CO
5% Pt/C	Ácido fórmico 99.6%, 0.007 m	252.325	38.4	CO
5% Pt/C	Ácido Fórmico 5%, 0.007 m	12.400	1.9	CO

Se observa que las relaciones catalizador a donante son menores que los de a segunda etapa, sin embargo los tiempos de muestreo fueron mayores, lo que da paso a una mayor conversión y por ende a un mejoramiento de la cantidad de hidrógeno generado. El emplear el ácido fórmico puro o diluido en solventes orgánicos mejora la generación de hidrógeno, la catálisis el Pt/C es levemente superior a la del Pd/C y no es necesario trabajar con relaciones mayores a 0.07 m pues no se observa un cambio significativo. Se puede ver en la Figura 2 un cromatograma típico para establecer el área y así el % de hidrógeno generado como se observa en el primer pico, el cual está invertido debido a que el hidrógeno tiene una menor conductividad térmica que el carrier, en este caso el helio.

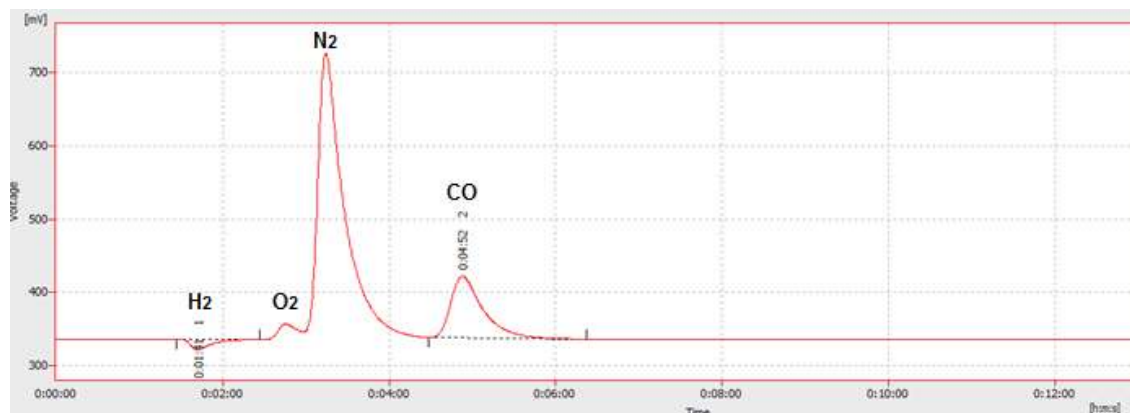
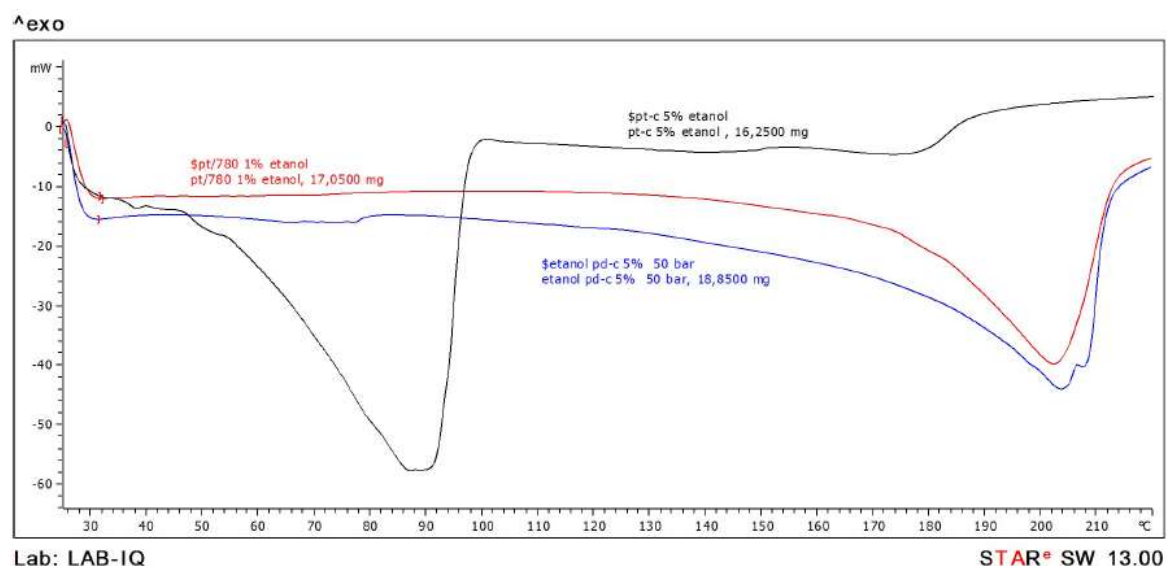


Figura 2. Cromatograma para la muestra gaseosa del ensayo ácido fórmico 30%, con heptano y 5%Pd/C.

2.1.2 Ensayos HP DSC

Los catalizadores de mejor comportamiento en las anteriores pruebas (5% Pd/C, 5% Pt/C y 1%Pt/CBV 780) fueron evaluados con etanol y ácido fórmico. En la Figura 3 se puede observar de manera comparativa los termogramas para la descomposición del etanol, en los tres casos se observa un pico endotérmico simplemente que con el catalizador de 5%Pt/C este se adelanta a una temperatura alrededor de los 90°C, mientras que con los otros dos catalizadores ocurre entre alrededor de los 205°C. Aparentemente se ve una tendencia hacia un pico exotérmico cuando se emplea 5%Pt/C y el sistema sobrepasa los 190°C.



Lab: LAB-IQ

STAR® SW 13.00

Figura 3. Termograma DSC HP para pruebas con etanol a 50 bar N₂, 10°C/min.

Cuando se emplea ácido fórmico, este es colocado dentro del crisol y posteriormente llevado a temperaturas inferiores a 8°C, y una vez está en fase sólida se agrega el catalizador. La Figura 4 muestra la descomposición del ácido fórmico de manera comparativa realizada por los tres catalizadores. Cuando se emplea el catalizador de 1%Pt/CBV 780 se observa un pico exotérmico alrededor de los 100°C lo que indica una descomposición del mismo, mientras que el pico endotérmico está por 240°C. En el caso de 5% Pt/C se ven dos pequeños picos exotérmicos entre 40 y 60°C, y el endotérmico cercano a los 200°C. Finalmente en el caso del 5%Pd/C no se observa un pico exotérmico, sino un poco endotérmico alrededor de los 220°C.

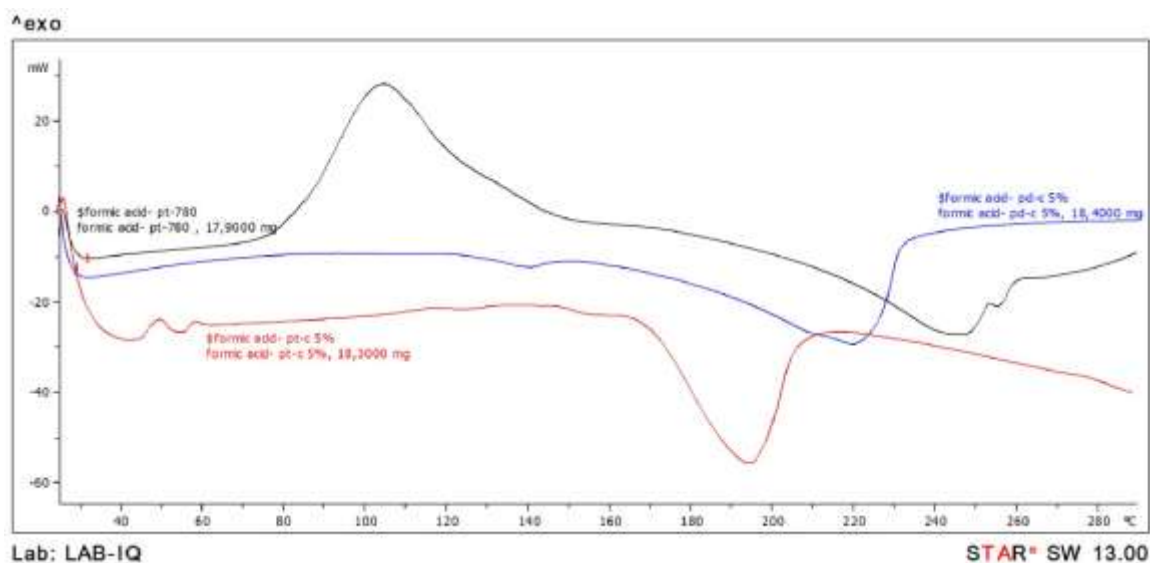


Figura 4. Termograma DSC HP para pruebas con ácido fórmico a 50 bar N₂, 10°C/min.

El análisis de composición de hidrógeno de las muestras gaseosas para el caso del ácido fórmico indican una mayor presencia en el caso del 5% Pt/C (0.61%), respecto al 1%Pt/C (0.41%) y al 5%Pd/C (0.15%)

2.2 Desoxigenación por Hidrotratamiento

Este se realizó principalmente en el STA y también en el rector batch en menor medida empleando hidrógeno gaseoso grado 5 a presión de alrededor de 50 bar.

2.2.1 Ensayos STA

Se requiere comparar (mediante termogramas, cromatogramas e IR de productos, así como análisis termodinámico de las reacciones) el comportamiento de cada uno de los catalizadores, conformados por una fase activa que es un metal noble (Pd, Pt, Rh y Ru) con un soporte (C, γ -Al₂O₃, Zeolita USY-CBV780- y Zeolita H- β), durante el hidrotratamiento de aceite de palma a 50 bar con una atmosfera 100% de hidrógeno. De acuerdo a los resultados obtenidos la idea es poder tamizar los catalizadores que reporten un mejor comportamiento en cuanto a conversión y selectividad, comprendiendo su acción catalítica, para usarlos en conversiones en sistemas de mayor escala tipo reactor slurry.

A partir de 12 Análisis Térmicos Simultáneos (STA) a 50 bar H₂ desde temperatura 25°C hasta 290°C¹ a una rampa de 10°C/min. para hidrotratamiento de aceite de palma en su orden respectivo cronológico: 1% Pt/USY (CBV 780), 5% Pd/C, 5% Pt/C, 5%Rh/C, 5%Ru/C, 5% Pd/ γ -Al₂O₃, 5%Pt/ γ -Al₂O₃, 5%Rh/ γ -Al₂O₃, 5%Ru/ γ -Al₂O₃, 1%Pt/C, 5% Pd/C (réplica) y 1% Pt/USY (réplica). Se colocan aproximadamente 15 mg de catalizador con 30 mg de aceite de palma en un crisol de 40 μ L. Los termogramas obtenidos tanto para flujo de calor (DSC) como de cambio de masa (TGA) se presentan en anexos.

En todos los termogramas para el flujo de calor, se observa el primer pico correspondiente a la fusión del aceite de palma, que es endotérmico desde 35 °C hasta 40 °C aproximadamente con una entalpía de alrededor de 80 kJ / mol, lo que concuerda con lo que informó el proveedor. También en estos se vio el segundo pico de naturaleza exotérmica, la diferencia radica en la altura, área y posición (en la evolución de la temperatura), que varían de acuerdo con cada catalizador; este pico se atribuye a la hidrogenación de triglicéridos para la saturación. Un tercer pico, también exotérmico, más intenso, muestra una hidrogenólisis de los triglicéridos saturados para generar ácidos grasos y propano debido a la hidrogenación que hace una ruptura posterior de ellos. Estos tres picos son claramente definidos en el caso de Pd/C y Pt/USY (CBV 780) como se muestra en la Figura 5. Otros picos subsiguientes son exotérmicos y más pequeños, representan la desoxigenación de los ácidos grasos para obtener hidrocarburos; no se sabe si corresponden a hidrodeoxigenación, descarbonilación o descarboxilación. Si

¹ Excepto las dos primeras que se realizó hasta 460°C, empleando 1%Pt/USY y 5% Pd/C.

aparecen picos posteriores a temperaturas superiores a 300 °C, pueden significar la ruptura y la isomerización de los hidrocarburos generados.

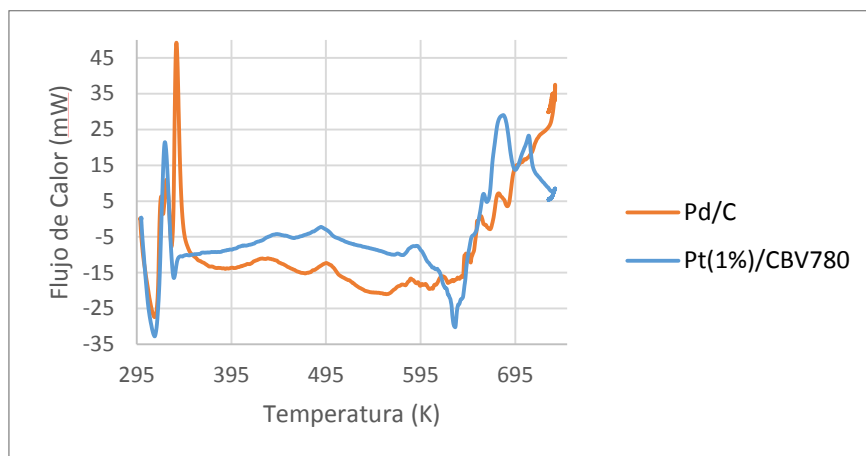


Figura 5. Termograma de Flujo de Calor (DSC) a 50 bar para Pd/C y Pt/USY.

Con respecto a los termogramas de cambio de masa, inicialmente se puede observar un aumento de masa porque el triglicérido está saturado con hidrógenos que aumentan de peso, pero luego de alrededor de 200 °C, la masa que cae suavemente debido al gas propano es generada por la hidrogenólisis y se producen gases, tales como óxidos de carbono durante la desoxigenación. Luego, a 300 °C, la caída de masa es vertiginosa porque las fracciones de hidrocarburos de los gases ligeros generados por ruptura, como el metano. Todo esto se puede ver en la Figura 6 para el caso del Pd/C, sin embargo, este comportamiento es similar para los otros catalizadores, y la diferencia principal está en el retraso de cada una de las etapas del mecanismo de hidrotratamiento.

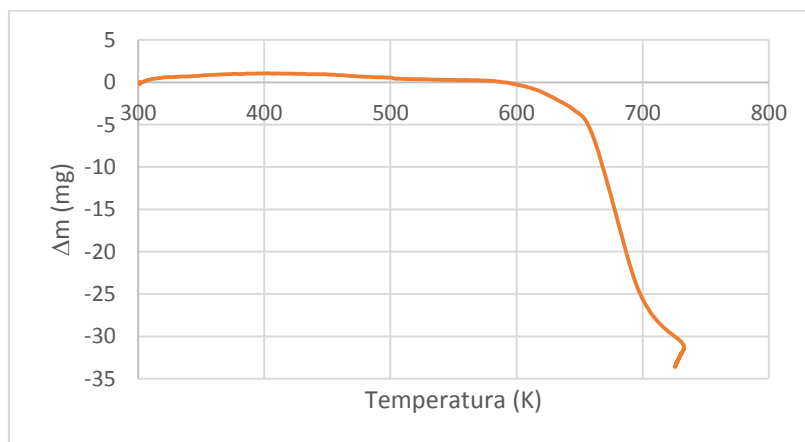


Figura 6. Termograma de cambio de masa (TGA) a 50 bar para Pd/C.

El análisis de GC mostró que la mejor selectividad (al hidrocarburo C-15 a C-18) y la conversión, así como una alta generación de alcoholes grasos con el catalizador Pt/USY (ver Figura 7), mientras que los catalizadores soportados en alúmina tienen una conversión baja, a diferencia de las que están soportadas en carbono que tienen una conversión más alta (excepto las de Pt y Pd).

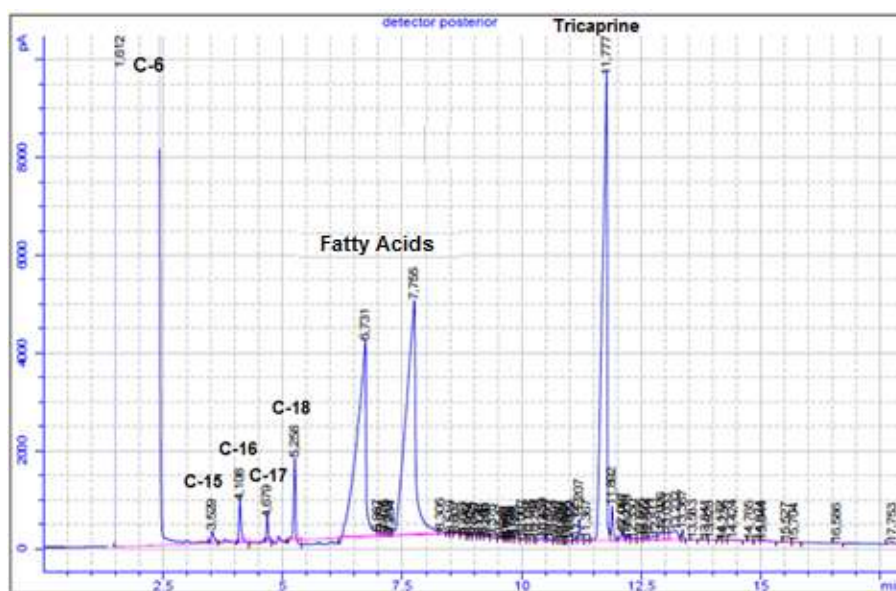


Figura 7. Cromatograma del hidrotratamiento de aceite de palma con 1% Pt/USY (CBV-780).

En términos generales, se analiza que a medida que hay menos conversión, parece que se detecta una mayor presencia de intermedios como ácidos grasos y alcoholes grasos, lo cual es razonable ya que se presentan en el camino hacia la generación de hidrocarburos. Un resumen cualitativo del comportamiento de cada uno de los 10 once sistemas catalíticos en cuanto a selectividad a hidrocarburos (productos de interés), conversión y generación de alcoholes grasos, se recoge en la Tabla 1.

Tabla 4. Propiedades de cada catalizador en el hidrotratamiento de aceite de palma.

Catalizador	Selectividad	Conversión	Intermedios
5% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	Alto	Medio	Alto
5% Pt/ γ -Al ₂ O ₃	Medio	Bajo	Medio
5% Rh/ γ -Al ₂ O ₃	Medio	Bajo	Alto
5% Ru/ γ -Al ₂ O ₃	Bajo	Muy Bajo	Medio
5% Pd/C	Medio	Alto	Alto
5% Pt/C	Alto	Medio	Bajo
5% Rh/C	Alto	Medio	Alto
5% Ru/C	Medio	Alto	Alto
1% Pt/C	Muy Alto	Bajo	Medio
1% Pt/USY (CBV 780)	Muy Alto	Muy Alto	Muy Alto

Se observó que a una temperatura entre los 200°C y los 290°C gran parte, tanto de la desoxigenación como la hidrogenación, han ocurrido sin implicar ruptura térmica (cracking), logrando cadenas de carbono desde n-pentadecano hasta n-octadecano, y algunos intermedios como ácidos grasos. Con respecto al catalizador, de acuerdo con la caracterización del producto y los termogramas observados, los catalizadores que presentaron una alta conversión y selectividad fueron Pd/C y Pt/USY (CBV-780). De los catalizadores comerciales adquiridos (en total 11) y de los dos preparados, a partir de los resultados obtenidos en el hidrotratamiento de palma reaizados por cada uno de ellos, podemos observar cuales son los más adecuados para realizar las corridas batch, así como también identificar la temperatura más favorable para la selectividad y conversión del proceso.

Faltó por realizar corridas a los catalizadores comerciales 3% Pt/C, 5% Pt/C (referencia nueva), 9% Pt/C, 10% Pd/C y 30% Pd/C, y el preparado 1% Pt/H- β . Por otro lado se están calculando las entalpías de reacción para cada una de las etapas teóricas para comparar con los calores de reacción dados por el DSC y poder confirmar a qué corresponde cada pico. Una vez se tenga eso se adelantaran ensayos isotérmicos (no de rampa) de los catalizadores promisorios, y luego mirar los especies generadas por GC para confirmar.

Nota: Para estos ensayos se adquirieron 3 balas de hidrógeno grado 5.0 (de las cuales hasta el momento LCF solo ha solicitado una sola a LINDE), así como el servicio de Jair González, quien bajo la instrucción del ingeniero José Mateo Martínez desarrollo la mayoría de los 12 ensayos realizados hasta el momento en el STA.

2.2.2 Ensayos Reactor Batch

Estos ensayos se realizaron a 300°C, 50 bar de H₂ y 725 rpm durante 8 h. En el primer se empleó 1%Pt/USY como catalizador preparado porque fue el que mejor resultado arrojó en cuanto a generación de hidrocarburos en el STA, mientras que en el segundo se usó 5%Pd/C como catalizador comercial ampliamente reportado en la literatura no solo para desoxigenar sino para generar hidrógeno.

– Con 1%Pt/USY

El catalizador metálico soportado en zeolita USY (referencia CBV 780 de Zeolyst®) fue preparado por impregnación húmeda en el Laboratorio de Catálisis Heterogénea. La relación másica catalizador/aceite empleada fue de 4.87%. Debido a la baja cantidad disponible de este catalizador se decidió emplear solvente n-dodecano en la reacción con el principal objetivo de ocupar el volumen mínimo de 80 cc para la reacción, tal que se cargaron 80.6 g distribuidos así: 0.2528 g de catalizador, 5.1944 g de aceite de palma y 75.1534 g de solvente. Luego de la reacción se obtuvo una masa entre sólidos y líquidos de 78.72 g, no se determinaron los gases generados. Al inició se encontró principalmente una fase líquida con algo de espuma. Después de reposar el producto, sufrió una decantación en la que se observan tres fases claramente de acuerdo a la Figura 8, donde se aprecia la fase superior (transparente) corresponde al n-dodecano y la fase inferior (oscura) al catalizador. Sobre el catalizador hay una fase “algodonosa) de color blanco.



Figura 8. Producto obtenido reacción con 1%Pt/USY.

Para el análisis cromatográfico se realizó primero con el método ya trabajado y se obtuvo el cromatograma de la Figura 9:

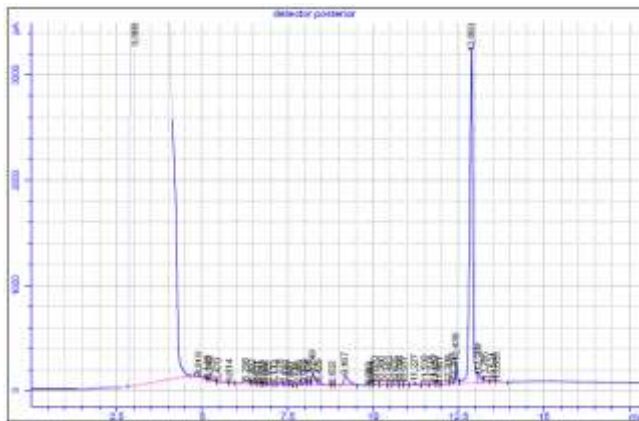
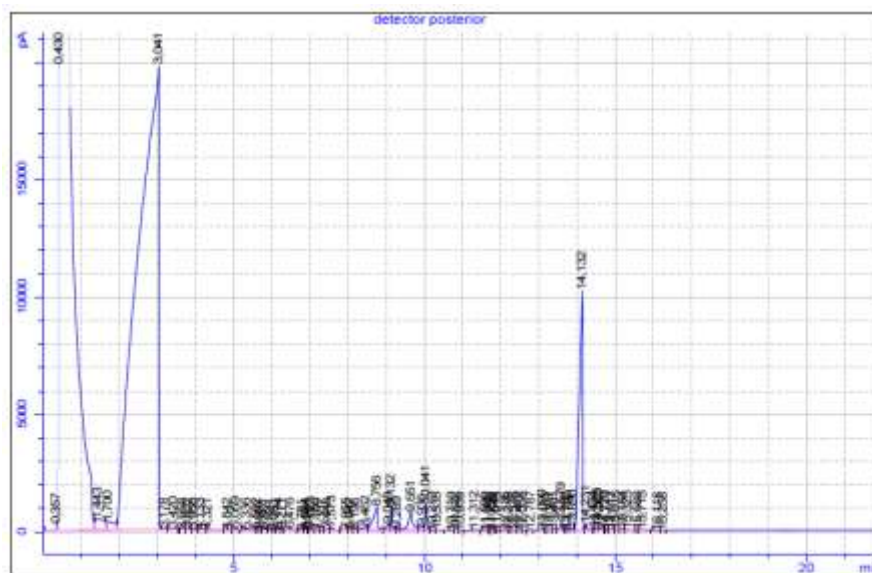


Figura 9. Cromatograma de la Fase Líquida.

Hay una altísima conversión ya que los picos correspondientes al aceite de palma prácticamente desaparecieron. Cuantificando se encuentra que la presencia de hidrocarburos C-15 a C-18 en esta muestra no superan el 0.6% distribuidos de la siguiente manera 0.24% C-15, 0.10% C-16, 0.16% C-17 y 0.09% C-18, considerando claro está que dicha muestra está saturada de n-dodecano. Se podría descontar el solvente, sin embargo el pico del hexano solapa el pico del n-dodecano.

Posteriormente por problemas de ensuciamiento del FID del equipo cromatográfico, la columna HT-5 se recortó, por lo que la estandarización se perdió y se aprovechó para modificar el método cromatográfico para evitar que el hexano tape picos de interés. Con el nuevo método se realizaron dos cromatografías, una de la fase n-dodecano (superior de la Figura 1) y otra de la fase intermedia, de acuerdo a la Figura 8. Como en este nuevo método no se ha realizado la estandarización no se puede cuantificar.

La inyección de la fase superior evidencia en el Figura 10, con sus réplicas, donde claramente se puede ver que el pico del dodecano quedó separado totalmente del pico del n-hexano. Los picos correspondientes a los hidrocarburos de interés presentan al parecer la misma presencia analizada de acuerdo a lo revisado con el método anterior.



se detectaban anteriormente sin tanta importancia. Esto concuerda con el resultado obtenido en el STA en el hidrotratamiento de aceite de palma con este catalizador.

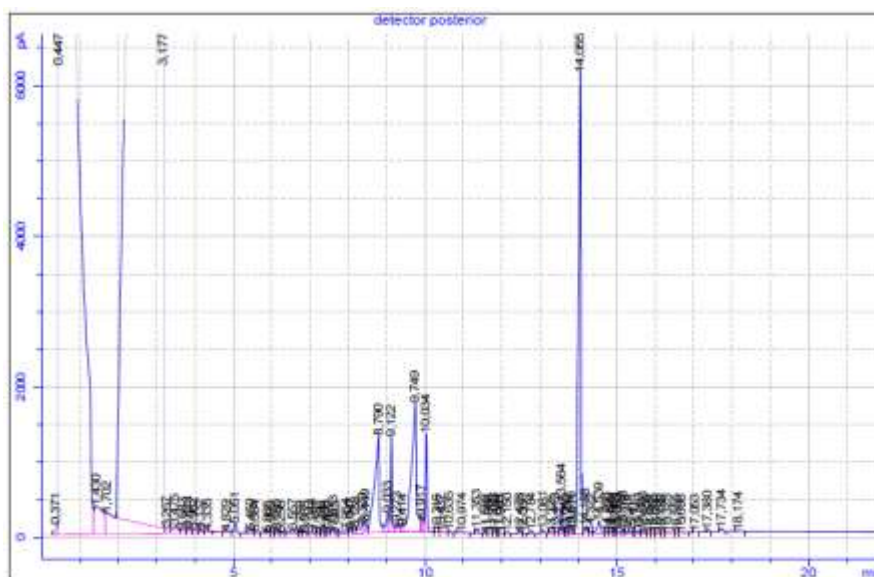


Figura 11. Cromatograma de la fase intermedia.

En términos generales se observa una menor presencia de hidrocarburos que de ácidos grasos. Puede haber ocurrido que los hidrocarburos generados pudieran haberse craqueado por la acidez de la zeolita hacia hidrocarburos menores gaseoso que posiblemente sean los causantes de la espuma observada al desmontar el reactor.

– Con 5%Pd/C

En esta ocasión no fue necesario emplear solvente debido a que se disponía de una buena cantidad de catalizador comercial, usando 1.0228 g de catalizador en 102.56 g de aceite de palma lo que corresponde casi al 1% en masa (ya que este catalizador tiene una concentración másica 5 veces mayor que el de platino) para una carga inicial de 103.58 g. Al final de la reacción los productos sólidos y líquidos 99.25 g, no se revisó la generación de gases. Como se aprecia en la Figura 12, los productos esencialmente son sólidos, por centrifugación-decantación en caliente se logró separar la fase de catalizador (parte oscura inferior de la imagen derecha de la Figura 12).



Figura 12. Productos sólido de la reacción con 5%Pd/C.

El análisis cromatográfico del producto de interés (parte superior de la imagen derecha de la Figura 12) se realizó con el nuevo método. El cromatograma obtenido se encuentra en la Figura 13 donde se puede apreciar con bastante notoriedad, entre el 5° y 7° minuto, los picos correspondientes al C-15 y al C-17. Estimando sin realizar aún la estandarización correspondiente, estos picos por lo menor pueden ser el 10% de la mezcla. También se observan picos característicos muy notorios entre el minuto 9 y 10 los cuales puedan deberse a ácidos grasos y/o alcoholes grasos (intermedios del proceso), así como a una posible esterificación de los mismos. También se observa una presencia de triglicéridos correspondientes al aceite de palma lo que indica una menor conversión respecto al anterior ensayo.

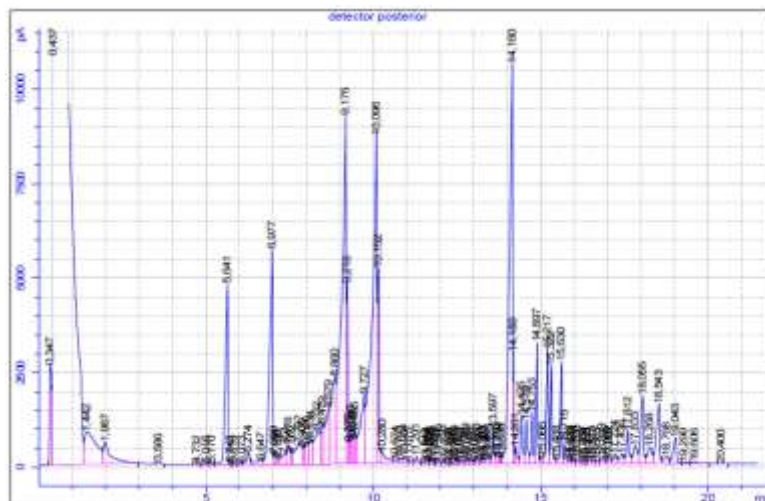
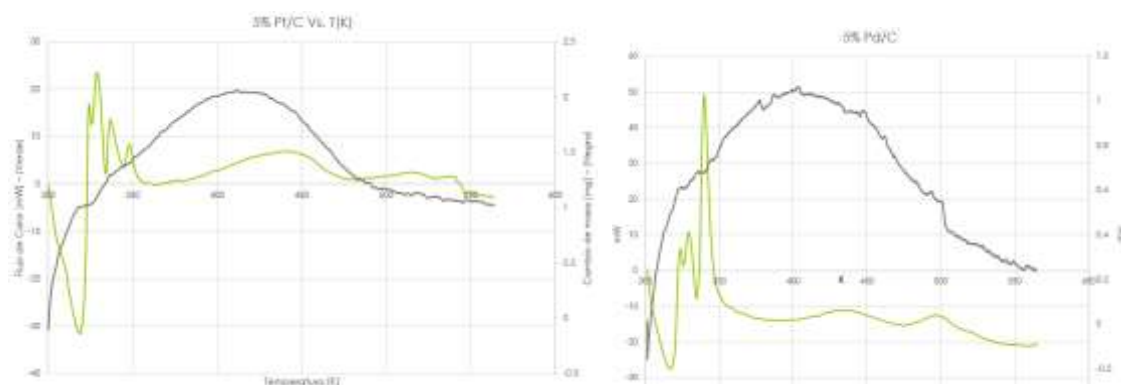


Figura 13. Cromatograma productos de reacción con 5%Pd/C.

2.3 Desoxigenación por Generación de Hidrógeno In Situ

2.3.1 Ensayos HP DSC

Los catalizadores que tuvieron mejor selectividad y conversión en los ensayos del STA fueron el 5%Pd/C y 5%Pt/C (además de 1%Pt/CBV-780). Con estos se procedió a realizar ensayos en el HP DSC reemplazando el gas de hidrógeno por una atmósfera inerte de nitrógeno con un donante de hidrógeno, como ácido fórmico o etanol. Los termogramas mostraron el pico de fusión para el aceite de palma en la misma posición e intensidad que en la STA, pero los picos exotérmicos sufrieron un retraso en la temperatura como se puede ver en la Figura 14 para el 5% de Pd/C con fórmico ácido. El primer pico exotérmico atribuido a la hidrogenación antes de que ocurriera a 70 °C ahora ocurre ligeramente a 100 °C. Este retraso puede deberse primero al hecho de que el hidrógeno primero debe generarse y luego usarse en la reacción posterior, lo que genera un agotamiento de los sitios activos para llevar a cabo las hidrogenaciones. También se presenta un pico exotérmico a 230 °C donde puede ocurrir la desoxigenación. Las pruebas con etanol (en lugar de ácido fórmico) y 5% de catalizador de Pt/C (en lugar de 5% de catalizador de Pd/C) mostraron una menor actividad con respecto a la hidrogenación, ya que en este caso los dos picos anteriores no son pronunciados.



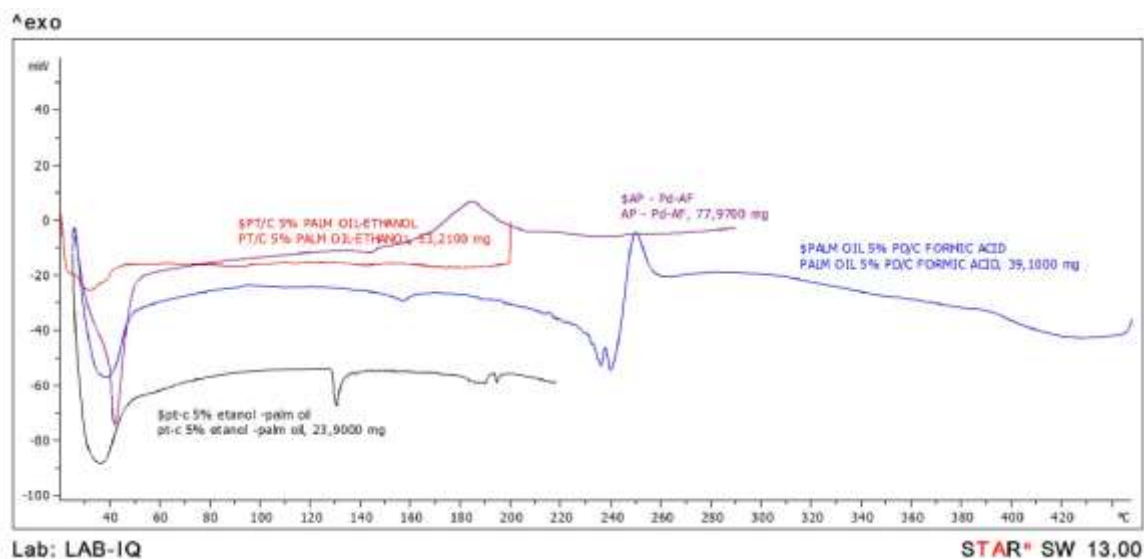


Figura 14. Termogramas de hidrotratamiento de aceite de palma con: H_2 gaseoso en STA (arriba) y donantes -etanol y ácido fórmico- (abajo) en HP DSC, ambos para catalizadores de 5%Pt/C y 5%Pd/C.

El análisis de los productos con GC mostró en el último caso una baja selectividad a los hidrocarburos, alta conversión y muy alta producción de esteres etílicos de ácidos grasos (FAEE's) y alcoholes grasos como puede verse en la Figura 15, respecto al ensayo en el STA, aunque de menor intensidad. Esto se da porque se da algo de transeserificación entre los triglicéridos y el etanol, y porque la ruta para la HDO se da incompleta quedando en un intermedio como el alcohol graso por la carencia de hidrógeno o falta de tiempo de reacción. Se ve también en ambos casos un favorecimiento a la ruta de la descarbonilación.

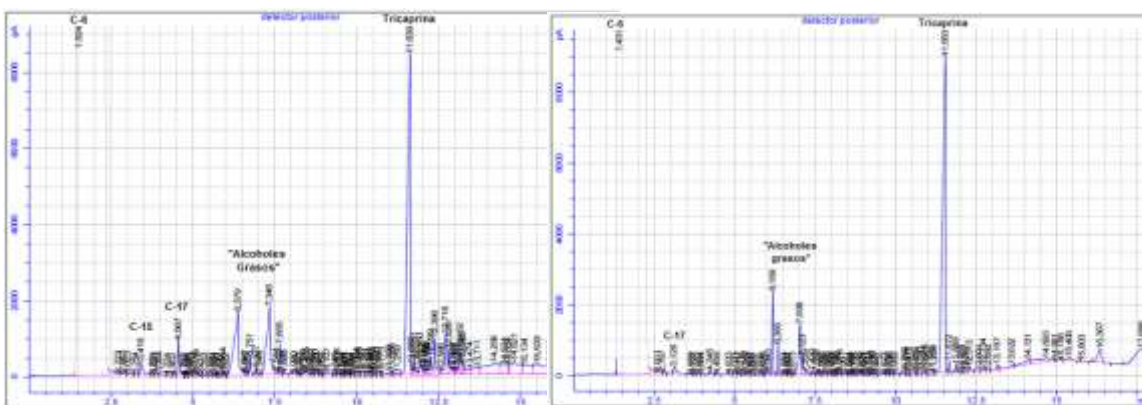


Figura 15. Cromatogramas de hidrotratamiento de aceite de palma con: H_2 gaseoso - 5% Pt/C en STA (izquierda) y ácido fórmico - 5% Pd/C (derecha) en HP DSC.

El GC sobre la muestra de la fase gaseosa generada en el HP DSC muestra 0.37% de H_2 para ácido fórmico con 5% Pd/C y 0.39% de H_2 para etanol con 10%Pt/C, para los cuales en ambos casos es similar.

Adicionalmente, los ensayos del STA en la Tabla 4, mostraron que los catalizadores de Ru/C y Rh/C pueden también tener un comportamiento hidrogenante adecuado. Se decidió realizar un ensayo en el HP DSC empleando ácido fórmico como donante a 50 bar y el catalizador 5% Rh/C. El termograma de flujo de calor hasta 320 °C se puede visualizar en la Figura 16, donde se aprecia un primer pico exotérmico muy interesante a los 160 °C, y otros posteriores desde los 280 °C hasta los 320 °C los cuales corresponden a hidrogenaciones. Una análisis GC del producto obtenido indica un 1.8% de hidrocarburos y que es similar la importancia de la ruta HDO a la de la ruta DCX/DCN.

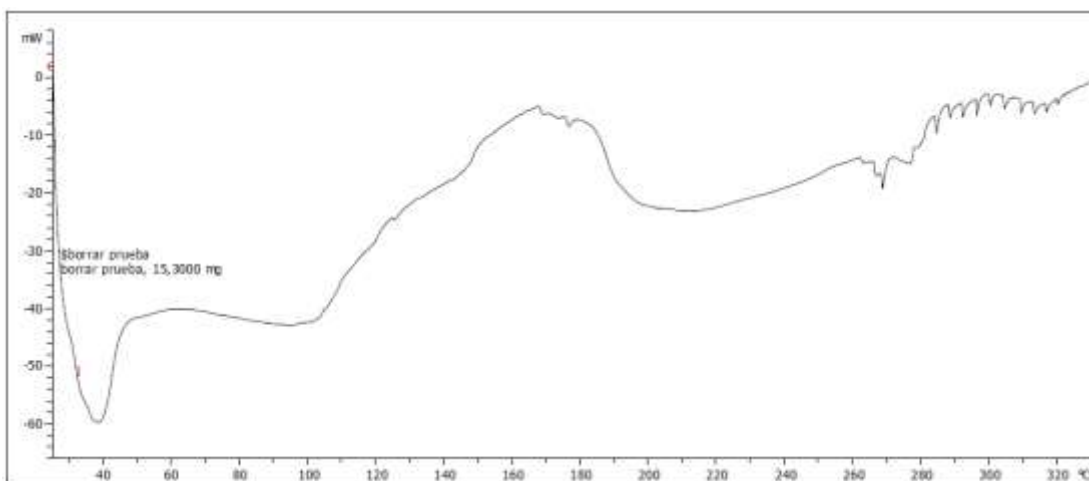


Figura 16. Termograma para la desoxigenación de aceite de palma con ácido fórmico y 5% Rh/C.

2.3.2 Ensayos Reactor Batch

En las pruebas realizadas en el reactor batch se pueden identificar 5 momentos de ensayos: Preliminares, De larga duración (16 h), De Referencia y De Diseño Experimental.

2.3.2.1 Preliminares

En los ensayos realizados con ácido fórmico hubo una producción notable de hidrógeno como se observa en los cromatogramas de muestras gaseosas (Figura 17), así como en el aumento registrado de alrededor del 80% en la presión autógena del sistema. El primer

pico está de acuerdo con el hidrógeno y se invierte debido a su menor conductividad térmica con respecto al helio. En orden, el resto de los picos son: oxígeno, nitrógeno y monóxido de carbono.

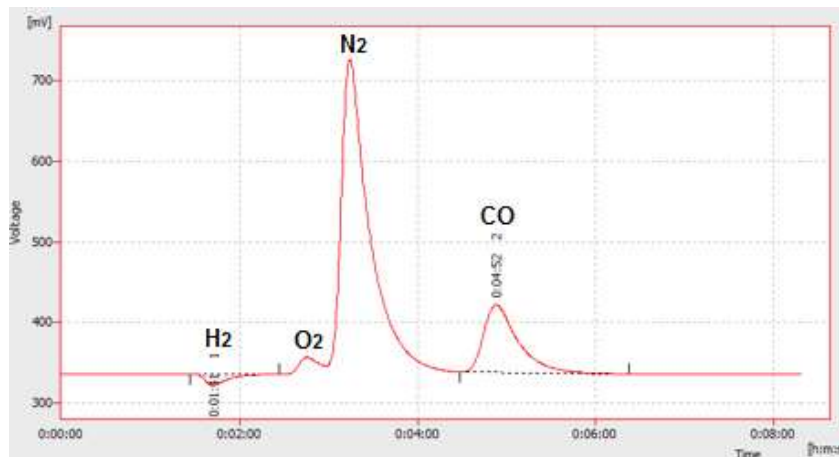


Figura 17. Cromatograma de hidrot ratamiento in situ de aceite de palma con fórmico y 5%Pd/C.

En el caso de usar etanol como donante, la generación de hidrógeno es menor. De manera comparativa, podemos ver la Tabla 5 con los once ensayos con respecto al análisis de la fase gaseosa.

Tabla 5. Corridas en reactor batch.

Sistema Catalítico	Donante	Fase Gaseosa		Fase Líquida		
		% H ₂	Gases	Selectividad	Conversión	Ácidos Grasos y FAEs
5% Pd/C	Ácido fórmico 99.6%, 0.022 m	35.9	CO	Media	Media	Media
5% Pt/C	Ácido fórmico 99.6%, 0.007 m	30.4	CO	Media	Media	Media
5% Pt/C	Ácido fórmico 30%, 0.007 m	10.7	CO	Media	Media	Media
5% Pt/C	Etanol 99.9%, 0.007 m	3.4	CO, CH ₄	Baja	Alta	Alta
5% Pt/C	Etanol 30%, 0.007 m	5.4	CH ₄	Baja	Baja	Baja
5% Pt/C	Ácido fórmico 30%, iso-octano 0.007m	26.0	CO, CH ₄ , otros	Media	Media	Media
5% Pd/C	Ácido fórmico 30%, heptano 0.014 m	37.9	CO	Media	Media	Media
5% Pd/C	Ácido fórmico 30%, hexano 0.021 m	34.3	CO	Media	Media	Media
5% Pt/C	Ácido fórmico 5%, 0.007 m	1.9	CO	Media	Baja	Alta
5% Pt/C	Ácido fórmico 99.6%, 0.007 m	38.4	CO	Media	Media	Media
5% Pt/C	30% H ₂ /N ₂	24.2	-	Alta	Alta	Baja

Nota: La "m" significa *molal* que en este caso es moles de fase activa por kg de donante (ácido fórmico o etanol).

En cuanto a la fase líquida y/o sólida al final de cada serie, el análisis por GC indicó que la conversión y la selectividad a FAEs y alcoholes grasos es muy alta cuando se usa etanol al 99.9% (v). La producción de hidrocarburos en este caso es principalmente a C18, pero

si el alcohol se diluye, entonces es a C17 y la conversión y selectividad a FAEE's y alcoholes grasos también es baja. Significa que la presencia de agua desfavorece la hidrodeoxigenación, mejorando la descarbonilación y la descarboxilación debido a la menor presencia de hidrógeno generado. Cuando el camino es la hidrodeoxigenación, una especie intermedia son los alcoholes grasos. Respecto al uso de ácido fórmico como donante se observa un atmosfera con una alta concentración de hidrógeno lo que conduce a favorecer la vía de la hidrodeoxigenación. Al usar solventes orgánicos la conversión tiende a desarrollarse por las otras dos rutas por el aumento en la presencia de monóxido de carbono. Además, el uso de ácido fórmico muy concentrado (99.6%) conduce a saturar y envenenar la superficie del catalizador para realizar el hidrotratamiento con el alto contenido de hidrógeno generado, de modo que la conversión por hidrodeseoxigenación es baja. El uso de solvente genera una leve mejoría en la selectividad a hidrocarburos, pero también a especies intermedias, al tiempo que una leve disminución de la conversión.

En la Figura 18 se puede observar un cromatograma para la fase líquida de la corrida de aceite de palma con etanol al 30% (v/v) y 5%Pt/C en una relación 0.007 m, con exceso del 200%. Los picos importantes entre el n-hexano y la tricaprina parecieran ser alcoholes grasos, pero una cromatografía GC-MS arrojó que son esteres etílicos de ácidos grasos (FAEE's), lo que indicó que en el caso del etanol, se desarrolló una principalmente una transesterificación con una pequeño hidrotratamiento.

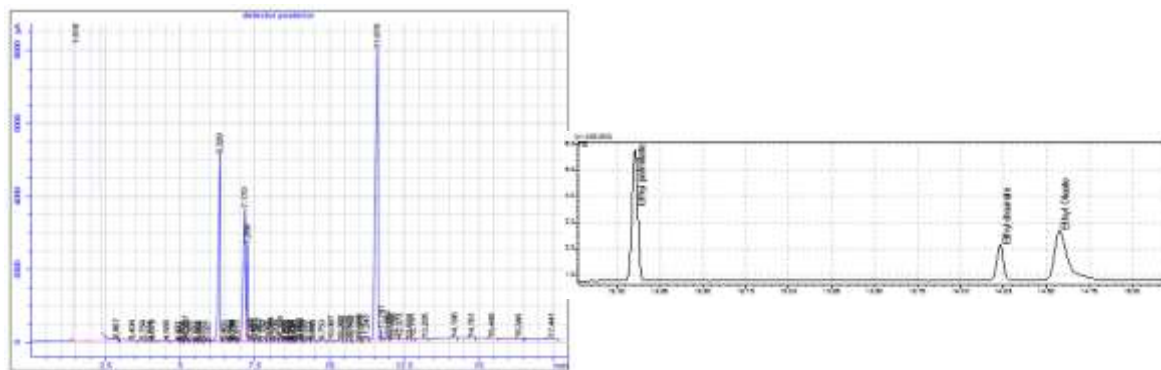


Figura 18. Cromatogramas de hidrotratamiento in situ de aceite de palma con etanol 99.9% (v/v) y 5%Pt/C: Con detector TCD (izquierda) con detector MS (derecha).

2.3.2.2 De Larga Duración

En vista de apreciar una mayor conversión de los intermedios hacia hidrocarburos, como el caso de ácidos grasos o de esteres etílicos en el caso de emplear ácido fórmico o etanol

como donantes sustitutos del hidrógeno gaseoso, respectivamente, se decide aumentar el tiempo de reacción de 8 a 16 h tomando muestras gaseosas y líquidas cada 4 h.

En la Tabla 6 se pueden apreciar la composición de la carga al reactor para realizar los ensayos de 16 h a 200°C, 625 rpm empleando 5%Pd/C a 0.012 m (mol de fase activa/kg de donante), es decir que alrededor de 6% de la masa del aceite corresponde al catalizador.

Tabla 6. Ensayos de 16 h en reactor batch.

Masas, g	Etanol		Ácido Fórmico		
	30%	98.3%	5%	30%	
Aceite de Palma	8.9630	20.8	3.5232	9.9172	10.6063
Donante	66.9999	46.3	158.0124	74.1294	73.76
5% Pd/C	0.5340	1.2074	0.2010	0.5908	0.5995

A continuación se presentan los resultados obtenidos en cada uno de estos ensayos de acuerdo al donante y su concentración.

– Etanol 30%

En la Figura 19 se presenta la evolución de la concentración de gas hidrógeno en la atmósfera. El mayor valor como se aprecia oscila alrededor del 1% y se da a las 16 h. Se resalta la generación también de metano, que en la descarga presenta una cantidad importante de incremento respecto a las 4 primeras horas, casi de 14 veces.

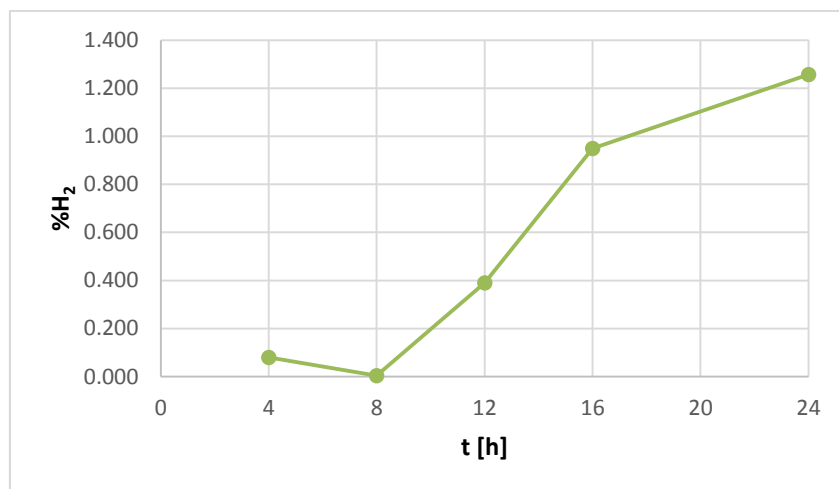


Figura 19. Evolución de la Concentración de Hidrógeno en la Atmósfera con Etanol 30%.

La evolución de los compontes en la fase líquida, como los hidrocarburos (C15 a C18) productos de interés, los subproductos como esteres etílicos y el reactivo se puede apreciar en la Figura 20. Nótese que la conversión es alta, pero es baja la producción de hidrocarburos que en la descarga no sobrepasa el 0.5%, mientras que la conversión a esteres etílicos es alta en la descarga, cerca al 70%. Evidentemente predomina la transesterificación sobre la desoxigenación. Y dentro de la desoxigenación predomina la HDO respecto a la DCX/DCN (mayor C18 sobre C17 y mayor C16 sobre C15).

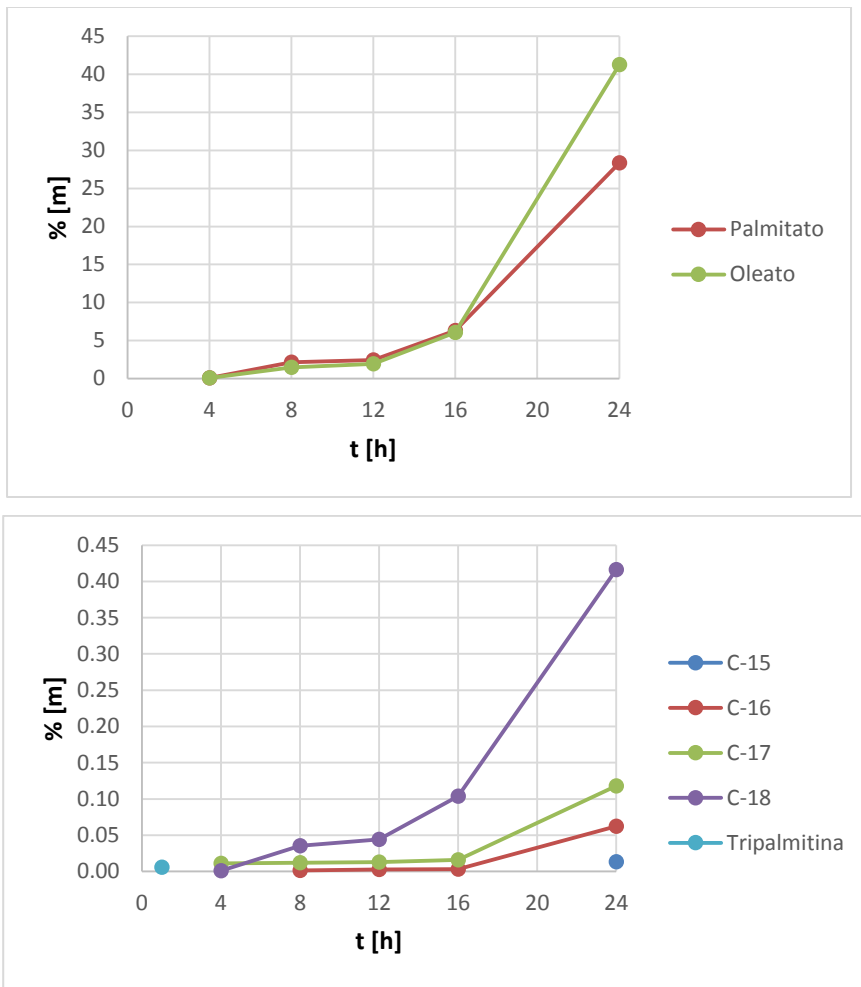


Figura 20. Evolución de la Concentración de Especies en la Fase Líquida con Etanol 30%.

– Etanol 98.3%

Se puede apreciar en la Figura 21 que al cabo de 16 h la concentración de hidrógeno es cercana al 5%, es decir casi de 5 veces que cuando se empleaba etanol al 30%. También se genera metano, pero en menor medida que la anterior, solo se quintuplica en la descarga respecto a las primeras 4 horas. Adicionalmente se generó monóxido, lo que no

ocurrió con etanol al 30%, que se cuadruplicó al final respecto a las primeras 4 horas. En la tercera muestra (12 h) se observa en la Figura un dato anómalo referente a la concentración de hidrógeno.

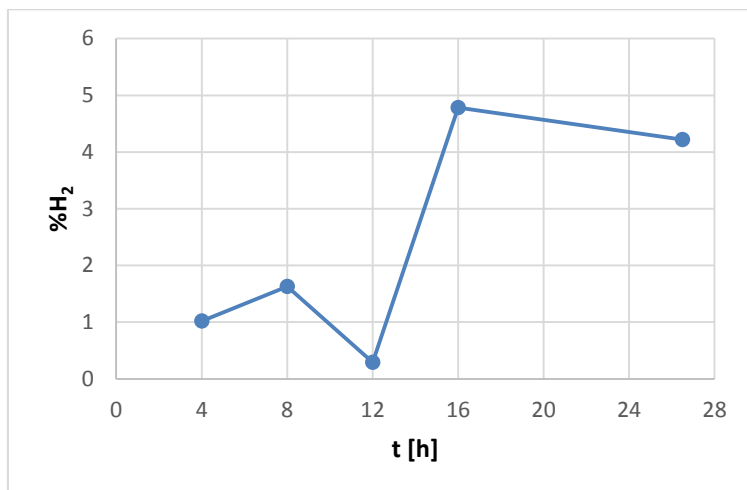


Figura 21. Evolución de la Concentración de Hidrógeno en la Atmósfera con Etanol 98.3%.

Respecto a las especies en la fase líquida, la presencia en el tiempo puede verse en la Figura 22. Primero se puede notar que en la muestra 4 correspondiente a las 16 horas se tiene una extraño cambio en la tendencia de crecimiento para todos los componentes, lo que indica al parecer que esta muestra no es representativa. A pesar de esto se puede afirmar que la concentración de hidrocarburos pareciera ser similar a la etanol al 30%, sin embargo la concentración de esteres etílicos se reduce notoriamente respecto al ensayo anterior, ya que solo alcanza el 20%, por ende la ruta de la transesterificación pierde preponderancia. En la desoxigenación, la HDO gana relevancia respecto a DCX/DCN.

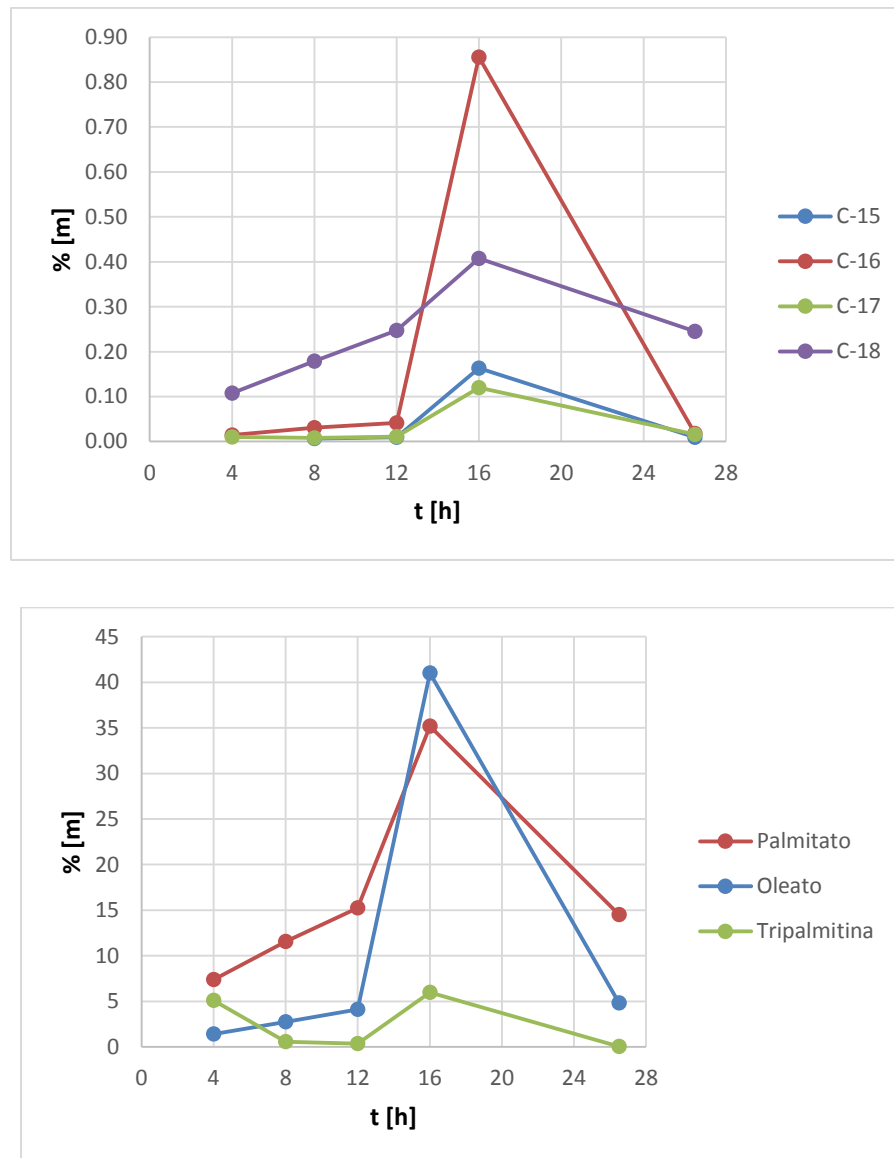


Figura 22. Evolución de la Concentración de Especies en la Fase Líquida con Etanol 98.3%.

– Ácido Fórmico 5%

Respecto a los ensayos anteriores donde se empleó etanol como donante, aquí la generación de hidrógeno es muy superior como se observa desde el inicio en la Figura 23, alcanzando un máximo de 50% a las 12 h (tercera muestra gaseosa). Se detectó también la presencia de CO desde el inicio el cual no supero un 50% de incremento durante el proceso.

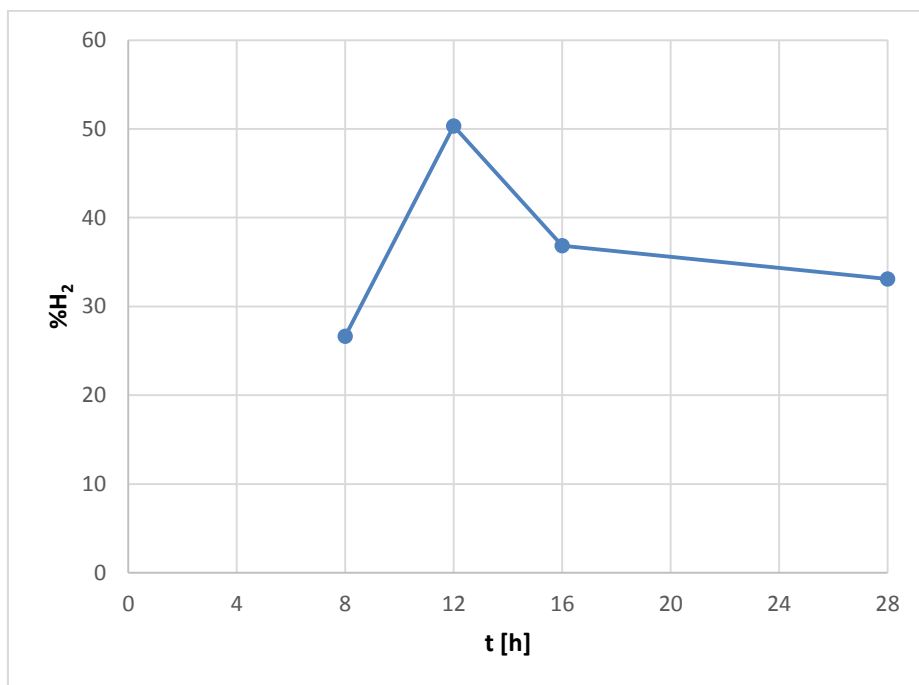


Figura 23. Evolución de la Concentración de Hidrógeno en la Atmósfera con Ácido Fórmico al 5%.

En cuanto a los productos y otros componentes en la Fase Líquida, se puede observar en la Figura 24 como evolucionaron. En las primeras 8 h se tienen el máximo de hidrocarburos generado, que en total no sobrepasan el 0.12% lo cual es una cantidad muy baja. Tal vez hay un posible error debido a la dilución de las muestras por el alto valor ácido que puedan tener, ya que para inyectar dicho valor no debe ser superior a 1.

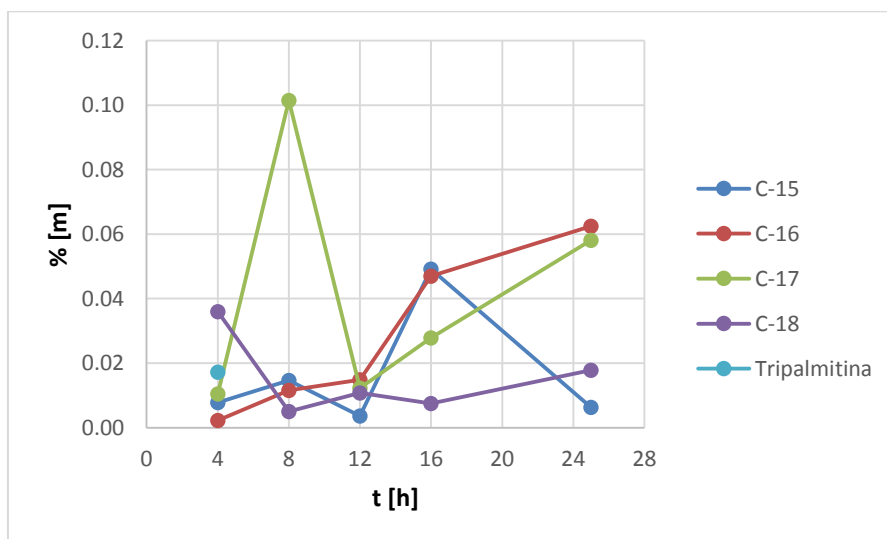


Figura 24. Evolución de Especies en la Fase Líquida con Ácido Fórmico al 5%.

Se observó la presencia de compuestos intermedios, ácidos grasos, que predominan en la mezcla pero que no se pudieron cuantificar. La DCX/DCN ganó algo de preponderancia respecto a la HDO para hacer desoxigenación.

– **Ácido Fórmico 30%**

Se realizaron dos replicas debido a que el primer intento no fue posible tomar todas las muestras líquidas. Se encontró sin embargo una alta generación de hidrógeno, la máxima registrada, a las primeras 8 horas de reacción, con una presencia de alrededor del 65% en la Fase Gaseosa (ver Figura 25). Se detectó también la presencia de monóxido de carbono con un crecimiento hasta las primeras 8 h, luego un posterior, aunque leve, decrecimiento.

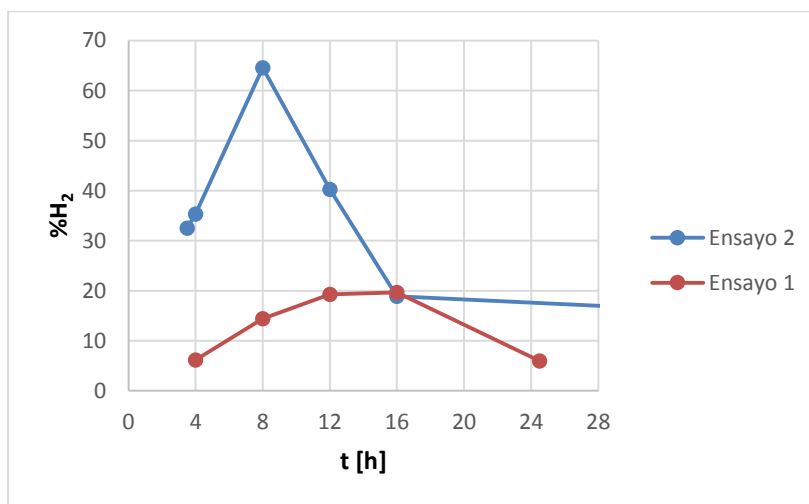


Figura 25. Evolución de la Concentración de Hidrógeno en Fase Gas con Ácido Fórmico al 30%.

Sin embargo, la presencia de hidrocarburos generada sigue siendo muy baja, en total cerca al 0.35%, es decir se triplica respecto la de Fórmico al 5%. El contenido de ácidos grasos, aunque predomina, caen casi a la mitad respecto a la de fórmico al 5%. Esto se puede observar en la Figura 26.

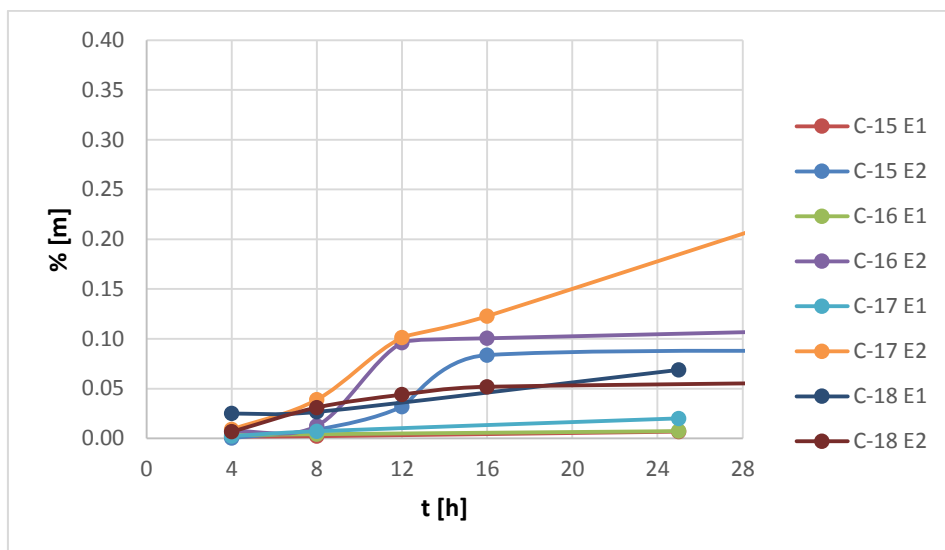


Figura 26. Evolución de Especies en la Fase Líquida con Ácido Fórmico al 30%.

2.3.2.3 De Referencia

Partiendo del ensayo realizado por Kyung-Ran Hwang de acuerdo a su publicación de 2016: *"Bio fuel production from crude Jatropha oil; addition effect of formic acid as an in-situ hydrogen source"*, se realizó una corrida muy similar, salvo cuatro aspectos: primero no se adicionaría el fórmico como en un semibatch (para evitar la reacción inmediata entre el ácido fórmico y el catalizador, este último se mezcla previamente con el aceite de palma caliente que luego se solidifica para mezclar con el fórmico al cargar al reactor), segundo no se partiría de presión atmosférica sino de una mayor presión para tratar de mantener el fórmico en fase líquida, tercero se emplearía un solvente, en este caso n-dodecano para la condición mínima de volumen de reacción y cuarto la agitación en este caso sería de 500 rpm y no de 300 rpm. La relación másica entre el catalizador y el aceite según Hwang es del 10%, en este caso se partiría entonces de 10 g de aceite de palma y 1 g de catalizador comercial 5%Pd/C. La relación entre el ácido fórmico al 30% y el aceite según Hwang es de 1:1 en masa, por lo que adicionamos 10 g de ácido fórmico (30%). A 20 g entre el aceite de palma y ácido fórmico se agregaron 1.0522 g de catalizador con 22.2 g de n-dodecano para un total de carga de 43.05 g.

Durante la operación se presentaron dos inconvenientes: por una presunta fuga se quiso presurizar un poco el sistema con N_2 , pero la bala ya estaba a una presión menor a la que estaba sometido el sistema lo que llevó a un desfogue y despresurización que termino en el flasheo de líquidos ya que esto ocurrió a 317°C (cuando el sistema se estaba

estabilizando) y el catalizador de 5% Pd/C no fue previamente activado. Al final se recuperaron en fase principalmente sólida 32.27 g como se presenta en la Figura 27, donde claramente se ve el catalizador en la parte inferior de la imagen derecho y los productos de interés en la parte superior, lo que se logró luego de un proceso de decantación en caliente a 105°C durante 2 h.



Figura 27. Producto de la reacción con generación de H₂ in situ.

Al finalizar la reacción se tomaron muestras gaseosas las cuales fueron analizadas por GC en el HP 5890 Series II encontrando que la atmosfera tenía un 48.12% de H₂ generado, junto con la formación de metano y monóxido de carbono. Cabe mencionar que esta columna no logra separar CO₂. Esto se puede apreciar en el cromatograma de la Figura 28, donde el primer pico (el único invertido) corresponde al hidrógeno, el siguiente (más pequeño) al oxígeno, el tercero (más alto y amplio) al nitrógeno, el cuarto al monóxido de carbono y finalmente el último corresponde al metano.

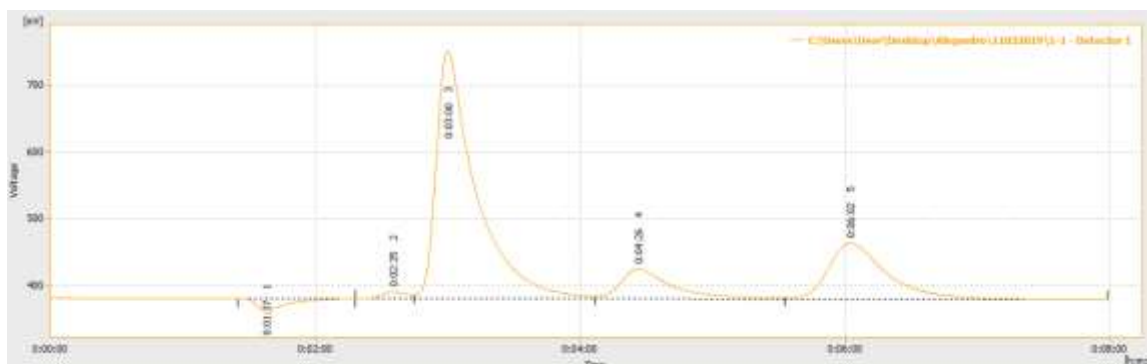
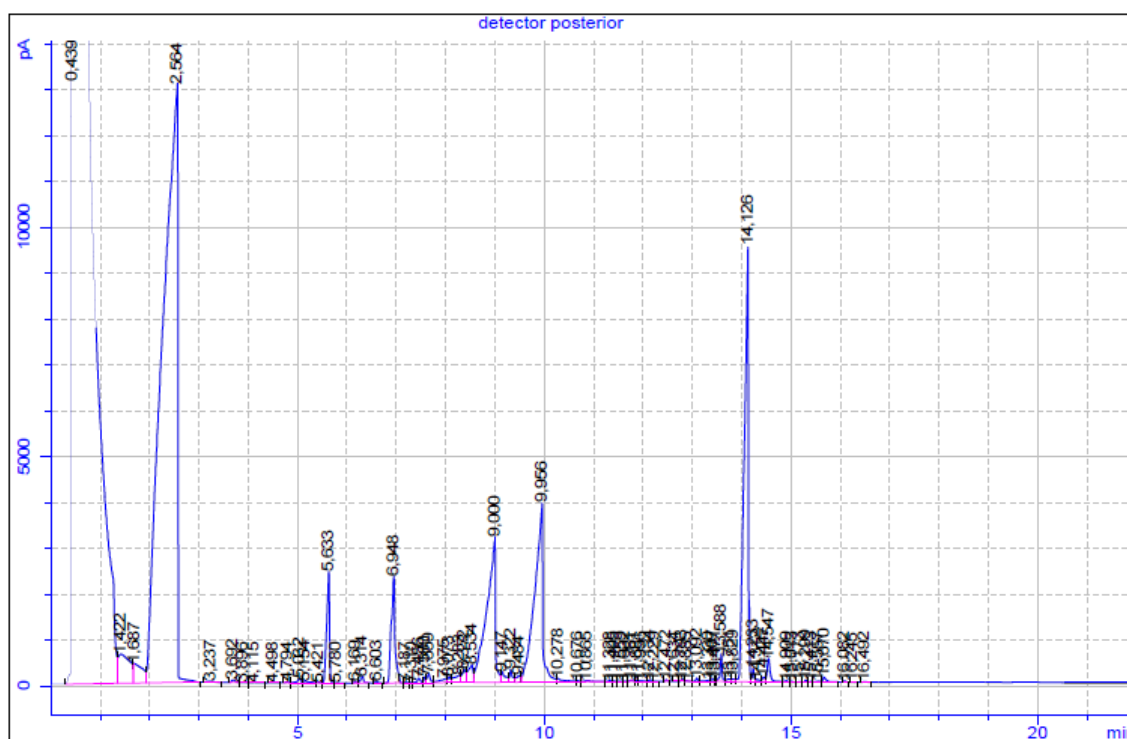


Figura 28. Cromatograma de la fase gaseosa.

El análisis de los productos sólidos se puede apreciar mediante el cromatograma que se realizó con nuevo método en el GC Agilent 6820, el cual se encuentra en la Figura 29, en donde se puede apreciar claramente entre el minuto 5 y 7 dos picos correspondientes a pentadecano y heptadecano respectivamente, los cuales se estiman sean el 7% de la mezcla. También se observa el pico después del hexano correspondiente al n-dodecano empleado. Se observan entre el minuto 9 y 10, dos picos que se pueden atribuir a ácidos grasos y/o alcoholes grasos o a la interacción de los mismos en esteres grasos. Finalmente se observa ya una baja presencia de triglicéridos lo que indica una alta conversión del aceite de palma.



Luego de mantener la reacción por 4 h a 300°C, con una atmosfera inerte inicia de N₂, se obtuvieron como resultados mediante análisis cromatográfico: Atmosfera con 48.12% de H₂ generado, junto con la formación de metano y monóxido de carbono. El análisis de los productos sólidos arrojó alrededor de un 7% de la mezcla como hidrocarburos entre pentadecano y heptadecano, pero principalmente una alta presencia de compuestos intermedios, posiblemente ácidos grasos y/o alcoholes grasos, que al parecer determinan que la fase sea sólida; adicionalmente se encontró una alta conversión de los triglicéridos del aceite de palma. Todo lo anterior se puede apreciar en el cromatograma de la Figura 30 realizado para la fase sólida separada del catalizador.

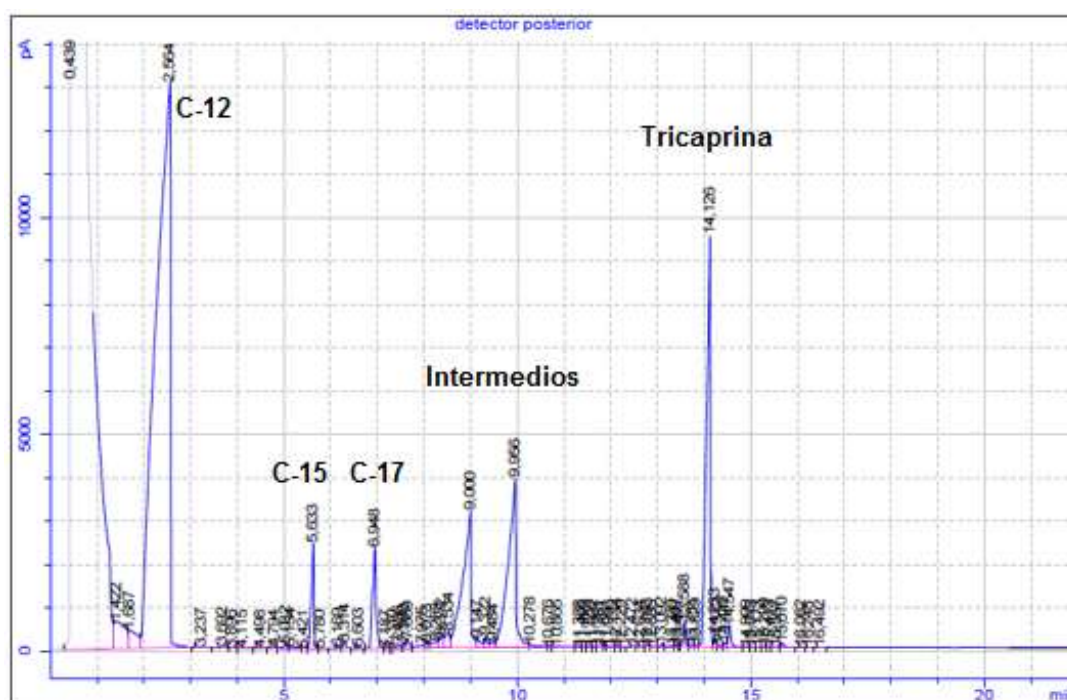


Figura 30. Cromatograma de productos de interés.

Sobre los anteriores resultados que parecen interesantes, se evidenciaron los siguientes inconvenientes:

- Se emplea una alta cantidad de catalizador respecto a la masa reaccionante: 10% respecto al aceite de palma o 5% respecto a toda la masa cargada.
- Se tiene un elevado contenido de intermedios no identificables, al parecer ácidos grasos o alcoholes grasos que están determinando que la fase sea sólida.
- La ruta que está gobernando la desoxigenación del aceite de palma es la descarbonilación/descarboxilación que prima evidentemente sobre la

hidrodesoxigenación, ya que como hidrocarburos se formaron pentadecano y heptadecano principalmente que hexadecano y octadecano).

Para estos inconvenientes, salvo el último, se decide realizar ensayos con 8 h de reacción (y no 4 h como el ensayo de referencia) que permitan evidenciar si los intermedios se consumen, y en cada uno de esos ensayos se reducirá la proporción de catalizador al 5% y 1% respecto al aceite de palma, es decir 2.5% y 0.5% respecto a toda la masa reactiva, con el fin de mirar el efecto de la cantidad de catalizador. Las condiciones serán exactamente las del ensayo de referencia adaptado: 300°C, atmosfera inicial inerte de N₂, 500 rpm, carga: 10 g de ácido fórmico al 30%, 10 g de aceite de palma y completar a 80 ml con n-dodecano.

También es importante señalar que en estos ensayos el catalizador comercial fue previamente activado por 2 h a 200°C, lo que no se había realizado anteriormente.

La técnica cromatográfica cambió respecto a la anterior en reducir el flujo de nitrógeno de 6 ml/min. a 4 ml/min. para refinar los picos y para evitar que el n-hexano empleado como disolvente solape picos correspondientes a alcanos de interés.

– Variación de la Cantidad de Catalizador

A continuación se presentan los resultados de los 3 ensayos realizados: al 10%, 5% y 1% de catalizador respecto a la masa de aceite de palma.

Ensayo 10% Catalizador-Aceite de Palma

Se cargaron 41.7856 g de n-dodecano con 10.1 g de aceite de palma con 1.0775 g de catalizador (5% Pd/C) en 10 g de ácido fórmico al 30%, para una carga total inicial de 62.9631 g. La reacción se inició con 25 bar de nitrógeno, se tuvo que realizar dos desfuegos de 10 bar ya que la presión se alcanzó a acercarse en ambas ocasiones a los 70 bar. Al final la masa sólida-líquida descargada fue de 49.8564 g.

El producto obtenido al finalizar la reacción se puede ver en la Figura 31, en donde se aprecia en la parte superior el n-dodecano, el catalizador de color negro y una pasta de color blanco.



Figura 31. Descarga ensayo al 10%.

El hidrógeno generado logra una concentración de 25.3% en la atmósfera que corresponde a una área de 184.228 mV.s. También se produjo metano y monóxido de carbono.

El resultado de la cromatografía para la fase no gaseosa se puede observar en la Figura 32. Se puede apreciar los picos correspondientes entre los 5.245 min y 6.993 minutos correspondientes a los hidrocarburos C-15 a C-18 que por estimación (no se ha realizado la curva de calibración aún) a un 3%. Los picos en el minuto 8.047 y 8.818 corresponden a intermedios.

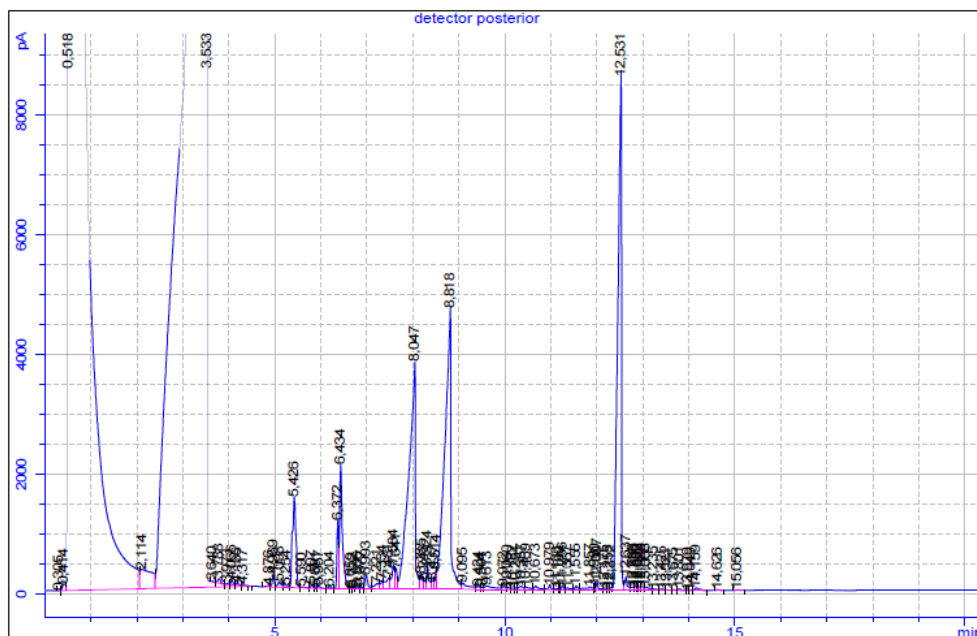


Figura 32. Cromatografía productos de interés, ensayo al 10%.

Ensayo 5% Catalizador-Aceite de Palma

Se cargaron 41.3510 g de n-dodecano con 10.073 g de aceite de palma con 0.5086 g de catalizador (5% Pd/C) en 9.9641 g de ácido fórmico al 30%, para una carga total inicial de 61.8967 g. La reacción se inició con 20 bar de nitrógeno, se tuvo que realizar un desfogue de 10 bar ya que la presión se alcanzó a acercar a los 70 bar. Al final la masa solida-líquida descargada fue de 53.8982 g.

El producto obtenido al finalizar la reacción se puede ver en la Figura 33. Se observa la pasta blanca y el catalizador, además del n-dodecano.



Figura 33. Descarga ensayo al 5%.

La atmósfera tiene un 21.3% de hidrógeno generado, además se formó metano y monóxido de carbono.

En la Figura 34 se puede apreciar el cromatograma realizado a la fase no gaseosa descargada. Se estiman que hidrocarburos C-15.C-17 y C-18 son alrededor del 1% de la muestra. La presencia de intermedios sigue siendo importante.

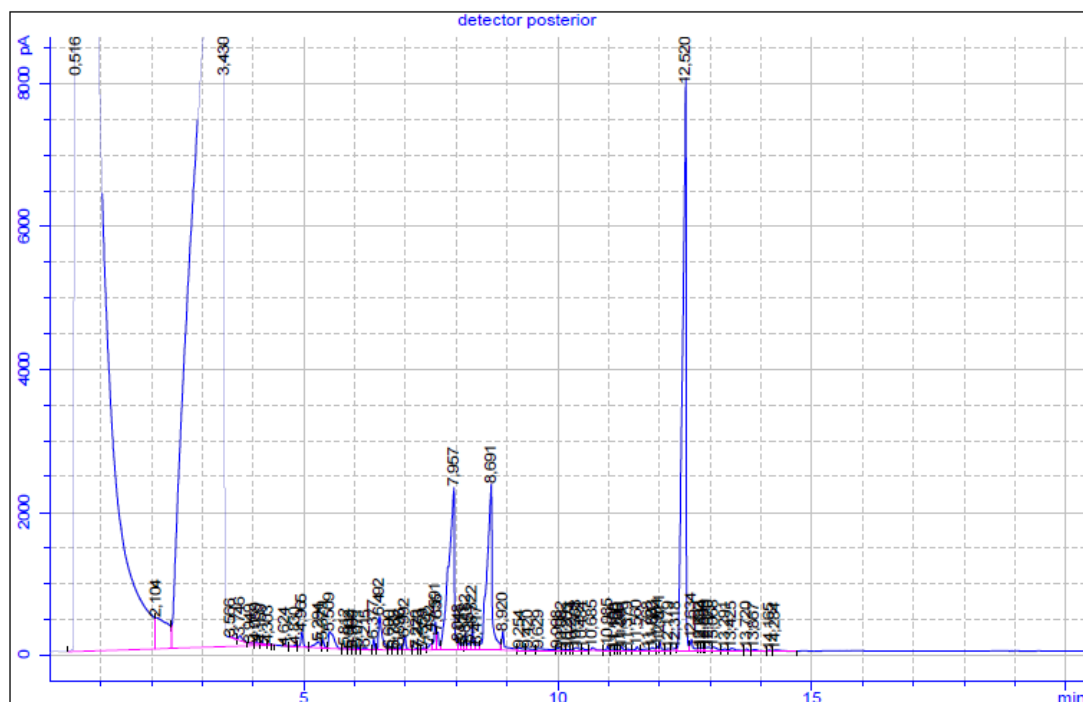




Figura 35. Descarga ensayo al 1%.

La cromatografía de la muestra gaseosa mostró una presencia del 19.5% de hidrógeno en la atmosfera, además de la generación también de metano y monóxido de carbono.

Respecto a la fase no gaseosa, la Figura 36 muestra que los hidrocarburos no tienen una presencia significativa, ya que se estima que no superen el 0.5% de la muestra, mientras que los intermedios si tienen una concentración considerable.

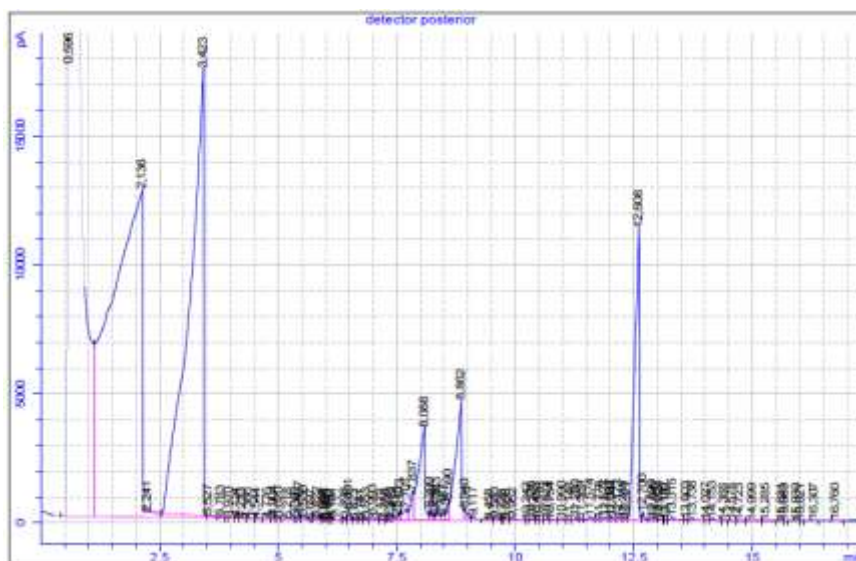


Figura 36. Cromatografía productos de interés, ensayo al 1%.

– Reproducibilidad

De acuerdo a los últimos ensayos exploratorios referidos al artículo: *"Bio fuel production from crude Jatropha oil; addition effect of formic acid as an in-situ hydrogen source"* (Hwang

et al., 2016), se determinó repetirlos al 10% y al 5% de catalizador respecto al aceite a 500 rpm, 300°C, 8 h, igual cantidad en masa de solución de fórmico y aceite, sin desfogar para lo cual se fijaría una presión inicial de N₂ no mayor a 10 bar. Esto dos ensayos se realizaron con la finalidad de observar la reproducibilidad y analizar el comportamiento de los intermedios e hidrocarburos a mayores tiempos de reacción respecto a la reacción realizada de 4 h. Adicionalmente, se pretende confirmar la identificación de los intermedios obtenidos en la anteriores 4 corridas de desoxigenación con ácido fórmico (10% catalizador@ 4 h, 10%, 5% y 1% catalizador @ 8 h). Mediante la inyección de estándares de 1-heptadecanol y 1-octadecanol en el GC se observó una coincidencia en el tiempo de retención con los picos de los intermedios, por lo cual se postuló que podían coincidir, para lo cual se confirmaría mediante un detector por espectroscopia de masas (MS).

Se contaron con dos imprevistos que alargaron la realización de estos dos ensayos:

- El sistema presentó fugas en el sellado con teflón de los racores que conectan al reactor con el exterior para toma de muestras líquidas y entrada-salida de gases. Por esta razón fue necesario hacer un mantenimiento del mismo.
- Se rompieron los vasos de borosilicato disponibles (de 4 que se contaban a inicios de marzo, solo quedó uno). En el último ensayo realizado se fracturó por la base el único vaso que quedaba disponible.

Durante el desarrollo de los ensayos se presentó un inconveniente por inexperiencia en el uso de la pipeta automática de mi parte, lo que llevó a que la solución de ácido fórmico no fuese 10 g al 30% sino 15.5 g de ácido fórmico al 55% aproximadamente, lo que implicó que en el sistema no se tuvieran 3 g de ácido fórmico como en los anteriores ensayos, sino 8.54 g (casi el triple), es decir una mayor generación de hidrogeno. Esto llevó a que en ambas pruebas se desfagara durante el proceso de generación de hidrógeno, porque superaba los 70 bar, presión límite del sistema.

Por otro lado durante una semana a partir de la fecha, por mantenimiento no se contará con el compresor de aire que alimenta el GC por lo que no se pueden realizar más análisis por el momento.

También es importante señalar que en estos ensayos el catalizador comercial NO fue previamente activado.

En la Figura 37 se muestran los tiempos de retención esperados de los hidrocarburos que se desean obtener, que como se había mencionado en el anterior informe, son diferentes ya que la técnica cromatográfica cambió al reducir el flujo de nitrógeno de 6 ml/min. a 4 ml/min. para refinar los picos y para evitar que el n-hexano empleado como disolvente solape picos correspondientes a alcanos de interés.

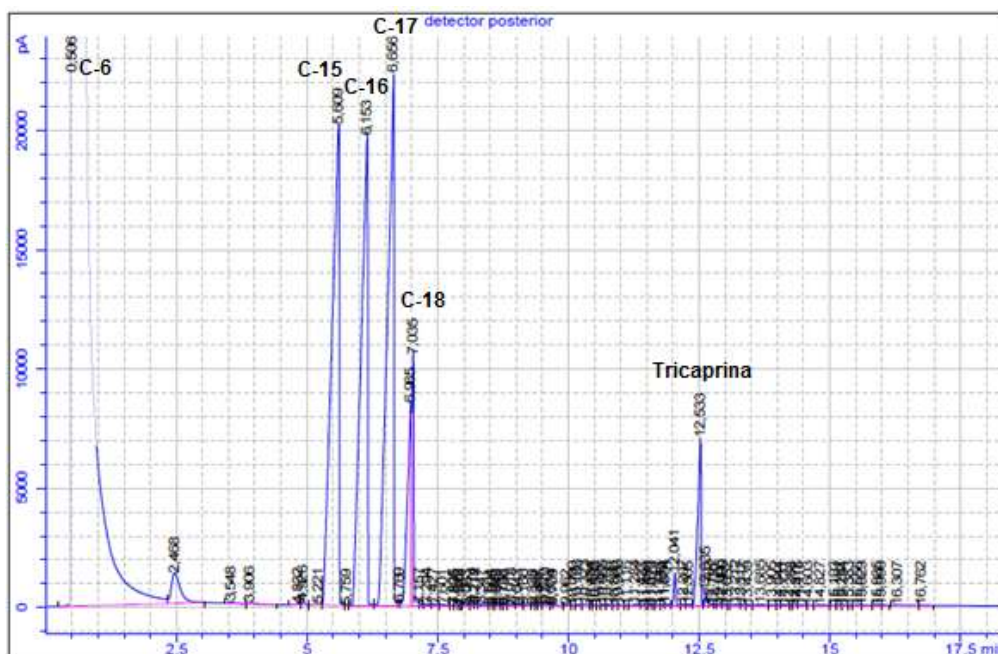


Figura 37. Cromatograma de estándares de los hidrocarburos esperados.

A continuación se presentarán los resultados obtenidos en ambos ensayos.

Ensayo 10% Catalizador-Aceite de Palma

Se cargaron 41.1286 g de n-dodecano con 10.0 g de aceite de palma con 1.0043 g de catalizador (5% Pd/C) en 15.5872 g de ácido fórmico al 54.95%, para una carga total inicial de 67.7201 g. A diferencia de los anteriores ensayos se garantiza teóricamente tiene un 10% de exceso de H_2 y una concentración de 0.06 m de catalizador/donante (en los anteriores ensayos en la carga se tenía un defecto del 60% de hidrógeno y una concentración de 0.16 m de catalizador/donante). La reacción se inició con 10 bar de nitrógeno, se tuvo que realizar un desfogue de 10 bar cuando el sistema estaba a 265°C (44 minutos de iniciado el calentamiento) ya que la presión llegó en ese momento a 69 bar.

El sistema se estabilizó a 303°C y 63 bar. En la Figura 38 se puede observar un cromatograma obtenido de una muestra de gas de desfogue, donde se detecta la presencia de hidrógeno en un 55.5% (pico No. 1, invertido), además de monóxido (pico No. 4) y una traza de metano (pico No. 5).

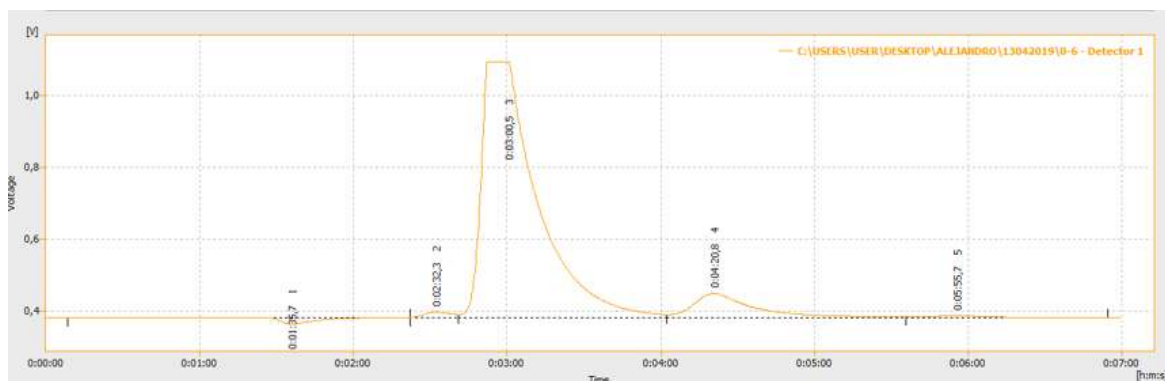


Figura 38. Cromatograma del gas de desfogue.

El producto obtenido al finalizar la reacción se puede ver en la Figura 39 (izquierda), donde el catalizador está de color negro y una pasta de color blanco en la parte superior, similar a las 2 anteriores pruebas, sin embargo la anterior tenía una capa blanca más definida. Al final la masa solida-líquida descargada fue de 51.3318 g.



Figura 39. Descarga ensayo al 10%. Actual (Izq.), Anterior (centro) de 8 h e inicial (der.) de 4 h.

Se tiene un 52.2% de hidrógeno generado presente en la atmosfera cuando se realizó la descarga, como muestra la Figura 40, donde se aprecia un leve descenso del 4%. También la concentración de monóxido de carbono desciende alrededor de una cuarta parte. Por el contrario la presencia de metano se cuadruplicó. La presencia de CO se debe a la deshidratación del fórmico y por la descarbonilación del triglicérido. El monóxido generado

puede posteriormente reaccionar con el hidrógeno también generado para producir metano por metanación.

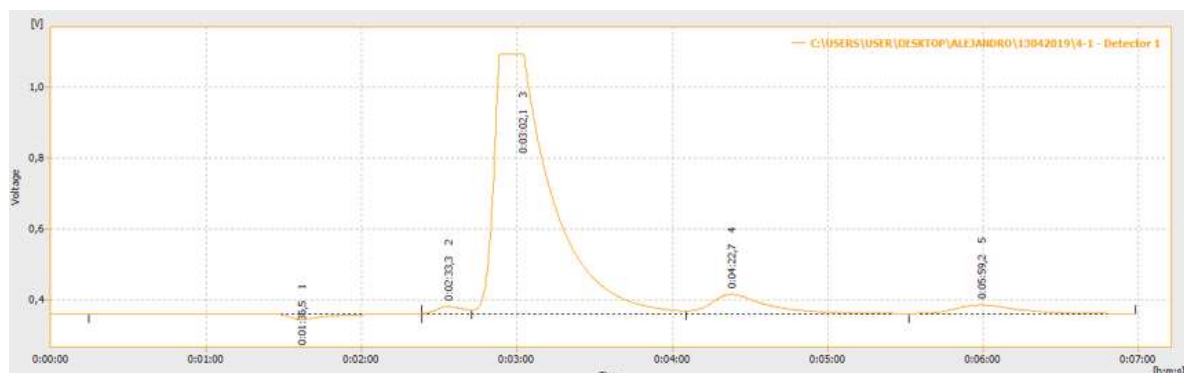


Figura 40. Cromatograma gas de descarga.

El resultado de la cromatografía para la fase no gaseosa se puede observar en la Figura 41. Se puede apreciar los picos correspondientes entre los 5.5 min y 7.0 minutos correspondientes a los hidrocarburos C-15 a C-18 que por estimación (no se ha realizado la curva de calibración aún). Los picos en los minutos 8.055 y 8.819 corresponden a intermedios, que se identificaron como ácidos grados palmítico (hexadecanoico) y esteárico (octadecanoico) respectivamente como se lograron detectar con el MS, para lo cual se puede ver el Anexo.

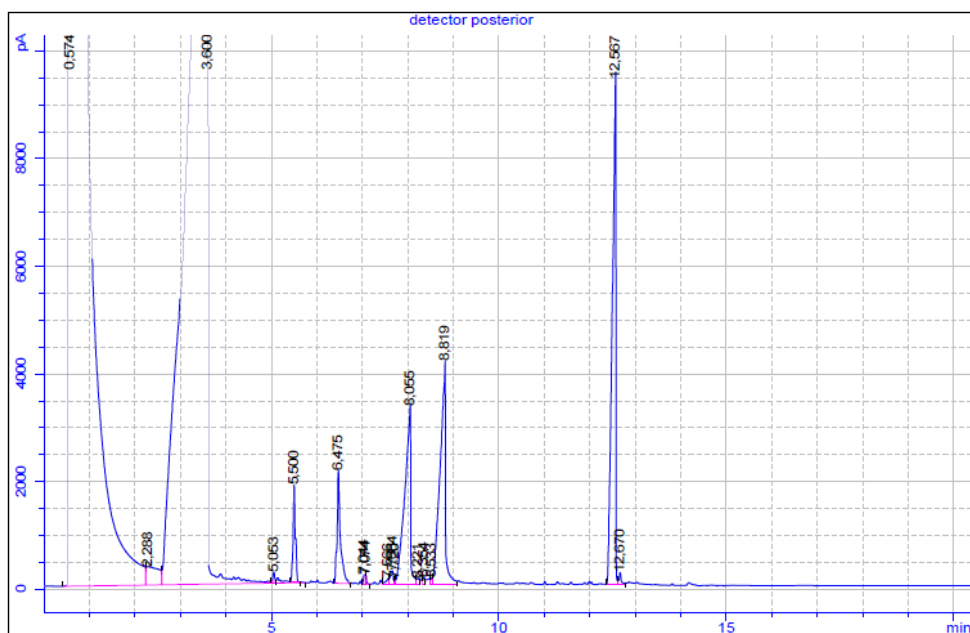


Figura 41. Cromatografía productos de interés, ensayo al 10%.

Una estimación arroja una composición de productos deseados: C-15 del 5.6%, C-16 del 0.2%, C-17 del 10.1% y C-18 de 0.07%, para un total del 16.30%. Respecto a ensayos anteriores se observa un aumento de productos por la ruta de la HDO (0.6%) respecto a los de DCX/DCN (15.7%) que sigue predominando. Se tiene un 36.6% de ácido palmítico y un 46.7% de ácido esteárico, lo cual es razonable con la proporción de ácidos grasos esperada de acuerdo al aceite de palma saturado (45% C16:0 y 55% C18:0), cuya relación másica es de alrededor de 1.2. El total del ácidos grasos abarca el 83.3%. La conversión fue de 92.1% aproximadamente.

Ensayo 5% Catalizador-Aceite de Palma

Se cargaron 41.522110 g de n-dodecano (60 ml aprox.) con 10.0 g de aceite de palma con 0.5116 g de catalizador (5% Pd/C) en 15.68 g de ácido fórmico al 54.45% para una carga total inicial de 67.71371 g. Igual que el ensayo anterior del 10%, se garantiza alrededor de un exceso del 10% de hidrógeno, pero la relación catalizador donante cae a la mitad, es decir es ahora 0.03 m. La reacción se inició con 5 bar de nitrógeno, y fue necesario realizar dos despresurizaciones, una de 3.5 bar cuando el sistema se encontraba a 283°C y 71 bar después de 55 minutos de iniciado el calentamiento, y otra de 4.5 bar cuando estaba a 290°C y 72 bar después de 9 minutos del primer desfogue; de esta manera se desfogaron 9 bar en total. El sistema quedó estable a los 65 bar y 300°C. En la Figura 6 se observa un cromatograma obtenido de una muestra gaseosa del desfogue, y similar a la Figura 42 se obtiene un 53.2% (pico No. 1, invertido), además de monóxido (pico No. 4) y una traza de metano (pico No. 5).

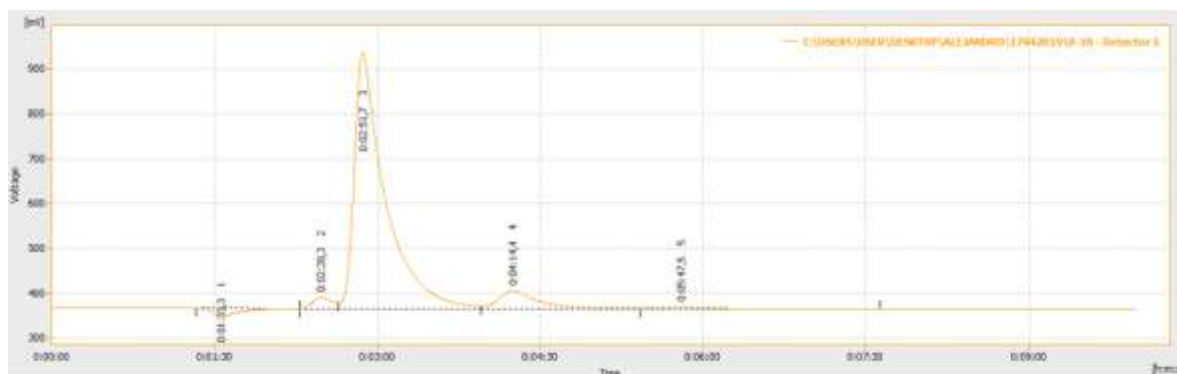


Figura 42. Cromatograma del gas de desfogue.

El producto obtenido luego de la descargase puede ver en la Figura 43, que a diferencia de la Figura 3 la fase sólida por encima del catalizador es menos clara, más griscea, pero

similar a la realizada anteriormente. Al final la masa solida-líquida descargada fue de 42.1974 g. El frasco tuvo una fractura en la base por donde se perdió material.



Figura 43. Descarga ensayo al 5%. Actual (izquierda) y Anterior (derecha).

Dado el faltante, se procedió a mirar el ciclón y se encontró que había una masa de 65.13 g de un líquido turbio con una capa grasosa en la superficie, tal vez debida a arrastre por un flasheo durante la desresurizaciones tal vez masa acumulada de los dos ensayos. Se realizó una GC de esta muestra como se aprecia en la Figura 44. No se encontró algún componente importante, por lo que lo más probable es que sea agua, tanto de la cargada en la solución de fórmico como la que se pudo haber generado por metanación, deshidratación del fórmico, desplazamiento de agua por gas inversa y muy poco por HDO.

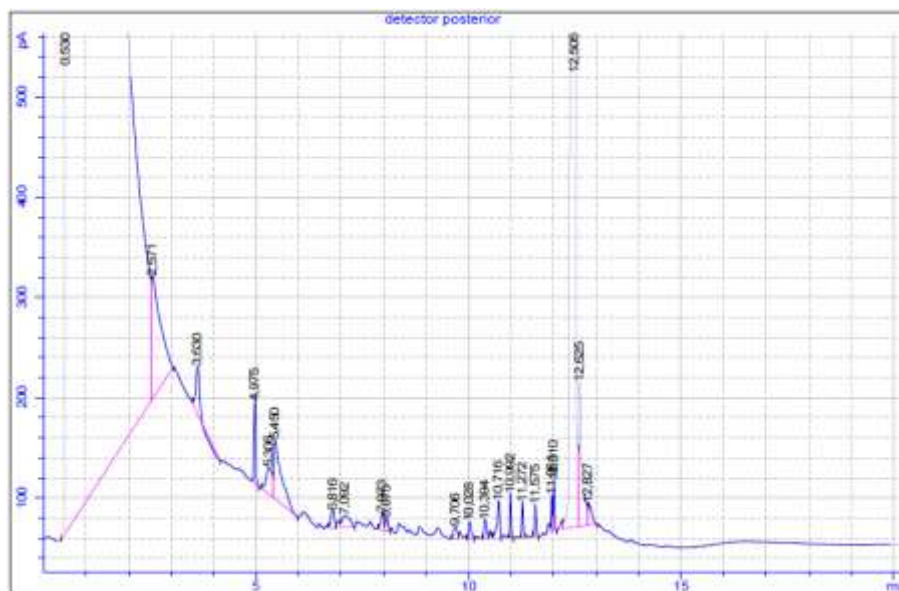


Figura 44. Cromatograma líquidos de flasheo.

Durante la descarga del gas, se tomaron muestras que se analizaron cromatográficamente, como se puede apreciar en la Figura 45. La atmósfera alcanza un 88% de hidrógeno (cifra

record hasta el momento), además se tiene presencia de monóxido de carbono y metano igual que en la muestra de desfogue. El incremento de hidrógeno en la atmosfera respecto al momento de desfogue fue del 37.25%, mientras que el monóxido cayó en un 53.53% y el metano aumento 8.62 veces. Una posible explicación del aumento del hidrógeno, es que el catalizador se saturó durante la generación de hidrógeno y fue luego incapaz de promover la desoxigenación, considerar además que en la reacción de desplazamiento de agua por gas, se genera dióxido e hidrógeno a partir de monóxido y agua.

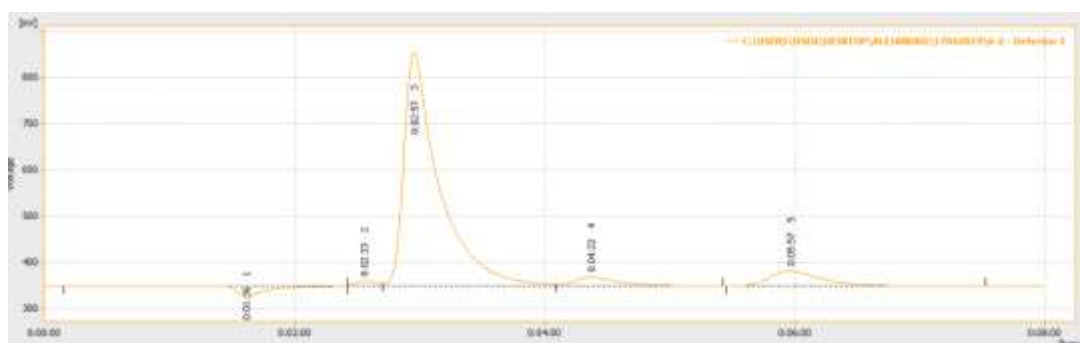


Figura 45. Cromatograma gas de descarga.

Respecto a la fase no gaseosa obtenida se puede observar en la Figura 46 la cromatografía realizada. Se puede apreciar los picos correspondientes entre los 5.53 min y 7.01 minutos correspondientes a los hidrocarburos C-15 a C-18 los cuales se han atenuado respecto al ensayo al 10%. Los picos en los minutos 8.052 y 8.817 corresponden a los ácidos grasos C16:0 y C18:0 respectivamente.

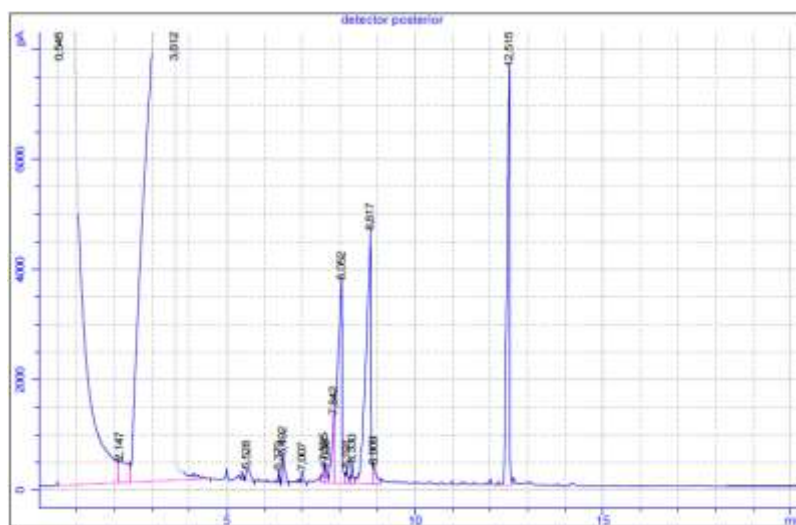


Figura 46. Cromatografía productos de interés, ensayo al 5%.

Cuantificando mediante estimación se tiene C-15 del 1.6%, C-16 del 0.2%, C-17 del 2.3% y C-18 de 0.9%, para un total del 5.04%. Respecto a ensayos anteriores se observa un aumento de productos por la ruta de la HDO (1.1%) respecto a los de DCX/DCN (3.9%), la cuarta parte aproximadamente, antes era alrededor de la 25ava parte. Se tiene un 38.5% de ácido palmítico y un 55.5% de ácido esteárico para un total del 93.94%. La conversión fue de 91.0% aproximadamente.

– **Variando Exceso de Hidrógeno y Usando Mezcla de Catalizadores**

En vista de que en el ensayo realizado anteriormente con 10% de exceso de hidrógeno y 10% de catalizador respecto al aceite de palma tuvo como resultado la mayor cantidad de hidrocarburos hasta el momento, 17% en masa, se decidió trabajar dos nuevos ensayos con el objetivo de aumentar la selectividad hacia los hidrocarburos aumentando la conversión de los ácidos grasos por desoxigenación, a través de un mayor exceso de hidrógeno (según la literatura de 3 a 5 veces la relación estequiométrica, lo que equivale a un exceso de 200% a 400%) y al emplear una mezcla catalítica entre un catalizador que sea excelente en la generación de hidrógeno, como el Pd/C y otro que tenga un mejor comportamiento que el Pd/C en la desoxigenación, como lo puede ser el Pt/C. De esta manera los dos ensayos propuestos son:

- 200% de exceso de hidrógeno con 10% de catalizador (5% Pd/C) respecto al aceite de palma y ácido fórmico al 30%, durante 8 h, a 300°C, 500 rpm, y presión inicial de 5 bar de H₂.
- 200% de exceso de hidrógeno con 10% de catalizador (mezcla de mitad 5% Pd/C y la otra mitad 5% Pt/C) respecto al aceite de palma y ácido fórmico al 30%, durante 8 h, a 300°C, 500 rpm, y presión inicial de 5 bar de H₂.

En la Figura 47 se observa los productos obtenidos de estos dos ensayos.

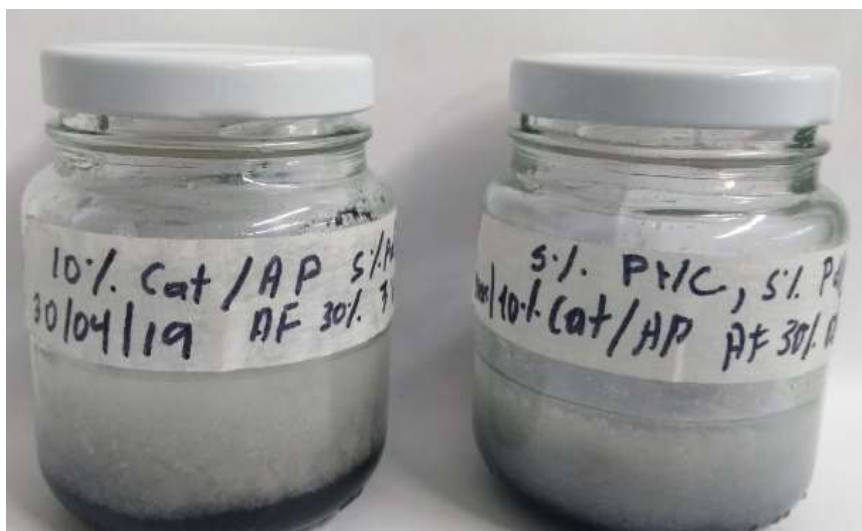


Figura 47. Descarga ensayos. Solo Pd/C (Izquierda) y Pd/C-Pt/C (derecha).

Ensayo solo Pd/C

Se cargó al reactor: 2.6 g de aceite de palma, 0.2484 g de catalizador (5% Pd/C), 41.9274 g de n-dodecano, 18.7353 g de ácido fórmico aproximadamente al 30%, para un exceso del hidrógeno de 3 veces la cantidad teórica, es decir 200% de exceso. El total de carga de 63.5111 g. El sistema se inició con 5 bar de N_2 , pero a los 50 minutos de haber inicializado el calentamiento ya el sistema había alcanzado los 70 bar y 280°C, unos minutos luego la válvula de seguridad se activó para que el sistema de auto-despresurizara alrededor de 7 bar. Posteriormente (30 minutos luego) fue necesario despresurizar 5 bar el sistema de nuevo porque estaba llegando al límite. La masa final fue de 48.0316 g. En la Figura 1, parte izquierda se observa que el producto tiene las características similares a las anteriores pero menos pastoso. Al finalizar la presión era de 4 bar a 17°C. No fue posible tomar una muestra gaseosa. La cromatografía de la fase no gaseosa se puede observar en la Figura 48.

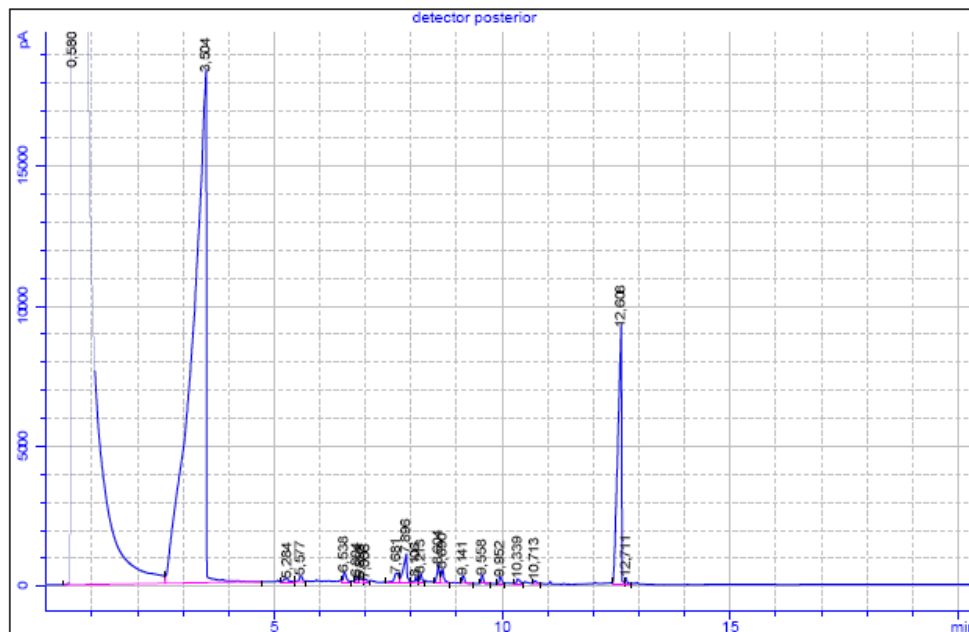


Figura 48. Cromatografía productos de interés, ensayo solo Pd/C.

De los productos de interés se observa que el 25.27% corresponde a los n-alcenos entre C-15 a C-18 y el 74.36% a ácidos grasos. El 20.80% corresponden a la ruta de HDO, es decir C-16 y C-18 (8.2% y 12.6% respectivamente), mientras que el 4.47% a la ruta DCX/DCN. La conversión fue del 99.83%.

Ensayo Pd/C-Pt/C

En vista de que en la anterior se generó mucho hidrógeno por lo que fue necesario desfogar, acá se va a adicionar 12.9791 g de ácido fórmico al 30%, para garantizar un exceso de solo dos veces la cantidad teórica de hidrógeno, es decir un exceso del 100%. Se cargó además 2.5 g de aceite de palma, 0.275 g de catalizador (0.125 g de 5% Pd/C y 0.15 g de 5% Pt/C) y 43.2231 g de n-dodecano. El catalizador de Pt/C no se activó, igual como se ha venido trabajando con el de Pd/C. El sistema inició con 5 bar de N₂, a la hora y media de haber iniciado el calentamiento se tenían 68 bar a 316°C. Sin embargo a las 4 h de haber iniciado la reacción, la presión del sistema había decaído a 30 bar a 303°C, y a las 8 h de finalizar la reacción la presión ya era de 22 bar a 300°C. En la descarga el sistema apenas tenía 2 bar a 15°C. Se presentó una fuga en los sellos de los racores. La descarga del producto tuvo una masa de 33.4524 g y se puede observar una menor cantidad de producto que en el ensayo anterior según la Figura 1 en parte porque se tuvo una menor carga de ácido fórmico y por las fugas que sucedieron, adicionalmente el color de la parte superior al catalizador es menos clara. El muestreo de la fase gaseosa al

finalizar fue limitado, solo se pudieron tomar dos muestras con exceso de aire, que arrojaron un área de 88.184 mV.s de hidrógeno que corresponden a un 11.08% de H_2 . En la Figura 49 se presenta el cromatograma de la fase no gaseosa.

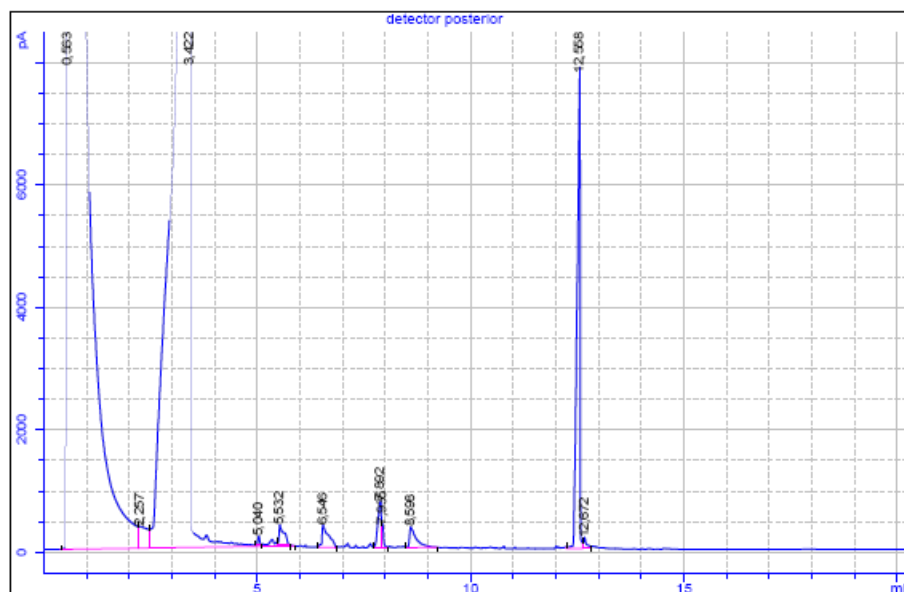


Figura 49. Cromatografía productos de interés, ensayo Pd/C-Pt/C.

Se obtuvo una conversión del 99.88%, los hidrocarburos de interés generados fueron el 42.19%, los ácidos grasos el 57.58%. La HDO fue del 25.1% y la DCX/DCN fue del 17.1%. También es importante señalar que en estos ensayos el catalizador comercial NO fue previamente activado.

Capítulo 3: Productos Logrados

Se desarrollaron productos de Generación de Nuevo Conocimiento (Dos artículos), de Formación (Cuatro tesis de pregrado y un semillero) y de Apropiación Social del Conocimiento (Cuatro presentaciones orales en Eventos Científicos).

3.1 Nuevo Conocimiento

Se realizaron dos artículos, uno ya fue aceptado para publicar en un Q3 de Scopus y el otro se sometió para proceso de evaluación en un Q2 de Scopus. A continuación se presentan:

3.1.1 Artículo Q3

El trabajo “*Production of Renewable Diesel by Hydrotreating of Palm Oil with Noble Metallic Catalysts*” fue aceptado para publicación en la revista *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS*, CEt, (ISBN 978-88-95608-71-6; ISS 2283-9216) Vol. 74, 2019, de Cuartil 3 (Q3) de Scopus 2018. DOI: [10.3303/CET1974002](https://doi.org/10.3303/CET1974002). Disponible en: <https://www.aidic.it/cet/19/74/002.pdf>

3.1.2 Artículo Q2

El trabajo “*Bio-Hydrogen Production Using Metallic Catalysts*” será sometido el 14 Junio de 2019 ante el journal *Revista Mexicana de Ingeniería Química* (ISSN impreso: 1665-2738, ISSN electrónico: 2395-8472) de Cuartil 2 (Q2) de Scopus 2017.

3.2 Formación

Como productos de formación tipo B según Colciencias se desarrollaron 4 trabajos de grado de Pregrado en Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, los cuales fueron culminados satisfactoriamente el 2018-II. Los estudiantes fueron:

3.2.1 Laura Daniela Perdomo Morales

Dirigida por el ingeniero Juan Guillermo Cadavid Estrada, el proyecto desarrollado tiene como nombre: *“Análisis de los Catalizadores (Pt/C, Pd/C) en la Hidrodesoxigenación de Aceite de Palma para la Producción de Biodiesel No Éster”*.

3.2.2 Ana María Albarracín Norena

Bajo la dirección del ingeniero Oscar Yesid Suárez Palacios, el título del trabajo fue: *“Análisis de los Catalizadores (Pt/C, Pd/C) en la Hidrodesoxigenación de Aceite de Palma para la Producción de Biodiesel No Éster”*.

3.2.3 Carlos Julio Castellanos Niño

Con el direccionamiento del ingeniero Oscar Yesid Suárez Palacios, el título del trabajo se denominó: *“Análisis de los Catalizadores (Pt/C, Pd/C) en la Hidrodesoxigenación de Aceite de Palma para la Producción de Biodiesel No Éster”*.

3.2.4 Jair Orlando González Carmona

La dirección del trabajo estuvo a cargo del ingeniero Juan Guillermo Cadavid Estrada, el título del trabajo llevado a cabo es: *“Acción Catalítica de Metales Nobles en el Hidrotratamiento de Aceite de Palma”*.

NOTA: Los resultados obtenidos en este proyecto hacen parte de la tesis de doctorado in Ingeniería – Ingeniería Química del candidato Manuel Alejandro Mayorga, lo cual sería un producto de formación tipo A, no comprometido en este proyecto La tesis está por concluir.

3.3 Apropiación Social del Conocimiento

Se presentaron 4 trabajos a dos eventos científicos uno en Colombia y otro en el extranjero. Los cuatro fueron seleccionados como presentaciones orales.

3.3.1 4° Congreso de Energía Sostenible, 4° CES 2018

Desarrollado en la Universidad El Bosque, Bogotá, Colombia, durante el 16, 17 y 18 de Octubre de 2018. Su sitio web: <http://www.congresoenergiasostenible.org/>. Las tres (3)

presentaciones orales se realizaron el día 17 de octubre de 2018 y están consignadas en las Memorias del evento científico, documento que se encuentra disponible en: <http://www.congresoenergiasostenible.org/libs/pdfs/Memorias4toCES.pdf>. Dichos trabajos se enuncian a continuación:

- “*Generación Catalítica de Hidrógeno a partir de Biodonantes*”, presentó Camilo Andrés López Santamaría.
- “*Acción Catalítica de Metales Nobles en el Hidrotratamiento de Aceite de Palma*”, a cargo de Manuel Alejandro Mayorga Betancourt.
- “*Hidrogenación de Aceite de Palma por Transferencia Catalítica*”, expuesto por Ana María Albarracín Norena.

3.3.2 The 14 International Congress on Chemical and Process Engineering, ICheaP14

Se realizó en el Hotel Royal Carlton, Bolonia, Italia, del 26 al 29 de Mayo de 2019. Su dirección web: <https://www.aidic.it/icheap14/index.php>. El 27 de mayo, en el eje de Biomasa se realizó la exposición de la presentación oral, del trabajo titulado:

“*Production of Renewable Diesel by Hydrotreating of Palm Oil with Noble Metallic Catalysts*”. Ponente: Manuel Alejandro Mayorga Betancourt.

Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

A nivel general si se parte de una mezcla equimásica de catalizadores 5% Pd/C y 5% Pt/C cargados como el 10% en masa respecto al aceite de palma y un exceso del 100% de ácido fórmico se encontró que la reacción de desoxigenación con generación de hidrógeno in situ a 300 °C, 500 rpm y 5 bar iniciales, al cabo de 8 h de reacción con una conversión del 99.9% logra que el 42.2% de la mezcla final sean alcanos lineales desde el pentadecano hasta el octadecano. El 59.5% de estos hidrocarburos proviene de la ruta de hidrodesoxigenación y el 40.5% de la descarboxilación/descarbonilación. Este es el mejor resultado obtenido en cuanto a lo planteado en el objetivo general del proyecto, y permite vislumbrar la viabilidad de sustituir el hidrógeno gaseoso a alta presión por biodonantes en procesos que lo requiera, como puede ser la generación de diésel renovable.

Las conclusiones de cada una de las secciones respecto a los resultados obtenidos se presentan a continuación.

4.1.1 Generación de Hidrógeno a partir de Biodonantes

De acuerdo a lo desarrollado experimentalmente, entre los sistemas de generación de hidrógeno in situ evaluados a partir de un biodonante, el más promisorio en cuanto a la cantidad de hidrógeno producido es el de ácido fórmico al 99.6% con 5%Pt/C, en una relación de 7 mmol de Pt por cada kg de ácido fórmico. El comportamiento del sistema 5%Pd/C es semejante pero requiere de mayor carga del mismo respecto al fórmico. Sin embargo el sistema de ácido fórmico con 1% Pt/CBV 780 debe seguir siendo estudiado. Aun cuando el sistema que emplea ácido fórmico genera más hidrógeno que el que emplea etanol, el producto no gaseoso va a resultar con un valor ácido muy alto lo cual puede ser un inconveniente frente a especificaciones requeridas.

4.1.2 Desoxigenación por Hidrotratamiento

Se observó que a una temperatura entre los 200°C y los 290°C gran parte, tanto de la desoxigenación como la hidrogenación del aceite de palma con hidrógeno gaseoso a 50

bar, han ocurrido sin implicar ruptura térmica (cracking), logrando cadenas de carbono desde n-pentadecano hasta n-octadecano, y algunos intermedios como ácidos grasos. Con respecto al catalizador, de acuerdo con la caracterización del producto y los termogramas observados, dentro de los metales nobles como catalizadores soportados trabajados, lo que presentaron el mejor comportamiento en cuando a conversión, selectividad y rendimiento fueron: Rh/C, Ru/C y Pt/USY (CBV-780).

4.1.3 Desoxigenación con Generación de Hidrógeno In Situ

Se presentan otros subproductos importantes antes de los hidrocarburos. Cuando se emplea etanol la reacción tiende a orientarse hacia una esterificación de los ácidos grasos por lo que se evidencia una alta concentración de esteres etílicos que tiende a disminuir entre más concentrado sea el alcohol. Mientras que cuando es con ácido fórmico se presenta una alta hidrogenación e hidrogenólisis generando alta presencia de ácidos grasos. Concentraciones mayores de catalizador permiten mejorar el proceso ya que hay más sitios activos para la doble función del catalizador: producir hidrógeno a partir del biodonantes y luego emplearlo para la hidrogenación y desoxigenación del aceite de palma para así generar los hidrocarburos necesarios.

Para llevar la conversión de estos compuestos intermedios hacia hidrocarburos se realizan ensayos de mayor duración, 16 h. Empleando ácido fórmico se encontraron ácidos grasos (no cuantificados) como intermedios y otros no identificados que pueden ser alcoholes grasos. Con etanol se identificaron como intermedios los FAEE's. Las mayores concentraciones de hidrocarburos se obtuvieron con etanol al 30% (C18) y fórmico al 30% (C17), después del enfriamiento no forzado, con un valor de alrededor del 0.4%.

También en estos ensayos de larga duración, la mayor generación y concentración de H₂ se dió empleando fórmico al 30% al cabo de las primeras 8 h de reacción con un valor del 64.6%. Básicamente se la mayor generación en fórmico ocurre entre las 8 y 12 h. Con el etanol al 98.3% sucede al terminar la reacción a las 16 h con un máximo de 4.8%. Al emplear ácido fórmico al 30% los aumentos en la concentración de hidrocarburos (excepto C-15) no son tan fuertes después de las 12 h. 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.

Debido a que en los ensayos de larga duración no se obtuvieron los resultados esperados de conversión hacia hidrocarburos se proceden a hacer pruebas de hidrotratamiento es decir con hidrógeno gaseoso, subiendo la temperatura desde 200°C hasta 300°C, con una mayor concentración de catalizador.

Los El catalizador soportado sobre zeolita no tuvo el comportamiento esperado de acuerdo a los resultados del STA ya que en esta prueba apenas llegó a los 290°C, mientras que el reactor batch se mantuvo a 300°C durante 8 h lo que posiblemente llevó a que los hidrocarburos de interés generados sufrieran ruptura hacia livianos gaseosos.

El catalizador de 5%Pd/C dió resultados interesantes tanto en la prueba con hidrógeno gaseoso alimentado (proporción del 1% respecto al aceite de palma) como con la de generación de hidrógeno in situ a partir de ácido fórmico (ya es el 10% del aceite de palma y la relación másica aceite donante es de 1 a 1). El fórmico está al 30%. El catalizador de Pd/C es prometedor ya que es bueno para generar hidrógeno y también es empleado en la desoxigenación vía descarbonilación/descarboxilación.

En la prueba con hidrógeno gaseoso el 10% de la mezcla final corresponde a hidrocarburos, mientras que en la prueba con generación de hidrógeno a partir de ácido fórmico un 7% corresponde a hidrocarburos donde predomina la ruta de la descarboxilación/descarbonilación sobre la de hidrodeseoxigenación por lo menos tres veces, lo cual es debido a que en el ensayo de referencia tomado de *“Bio fuel production from crude Jatropha oil; addition effect of formic acid as an in-situ hydrogen source”* (Hwang et al., 2016), se emplean cantidades iguales e masa de ácido fórmico al 30% y aceite de palma, lo no da un exceso de hidrógeno sino un defecto por lo que la ruta para la desoxigenación se da de esa forma. La reacción de referencia es de 4 h.

De esta manera, respecto al primer ensayo de desoxigenación in situ se había encontrado que anterior con catalizador al 10% se encontró que al emplear un mayor exceso de hidrógeno adicionando más ácido fórmico y más concentrado, la formación de hidrocarburos se incrementó más del doble, eso sí empleando el doble de tiempo. Es decir que respecto al ensayo anterior del mismo tiempo se cuadruplicó pues ese ensayo tenía la mitad de hidrógeno generado en la atmosfera.

Dentro de las rutas se encontró que al emplear 10% de catalizador se favorece más la DCX/DCN sobre la HDO casi 25 veces, mientras que al usar 5% de catalizador la relación se reduce alrededor de 3.5 veces similar a lo que se había encontrado en los ensayos anteriores.

Para lograr que los intermedios, ácidos grasos, se reduzcan para su conversión en hidrocarburos, al parecer la tendencia indica una mayor relación catalizador aceite y/o una mayor cantidad de ácido fórmico respecto al aceite de palma para garantizar un mayor exceso de hidrógeno. Duplicar la relación de catalizador respecto al aceite de palma logró reducir casi un 9% para favorecer la generación de hidrocarburos que prácticamente aumenta esa fracción para triplicarse. En los reactores heterogéneos Slurry, modelo similar al tanque agitado batch que se viene trabajando, para evitar las resistencias difusionales la transferencia de masa se requiere no solo una alta agitación, sino una mayor cantidad de catalizador respecto a los reactivos.

El aumentar el exceso de hidrógeno logra una mayor conversión de ácidos grasos hacia hidrocarburos. Es más, se confirma que el exceso de hidrógeno favorece la conversión en la desoxigenación por la ruta de HDO. Sin embargo, se tiene el problema de tener un producto con un alto valor ácido cuando se emplea ácido fórmico como donante de hidrógeno.

El primer ensayo, con solo Pd/C como catalizador obtuvo un 25% de hidrocarburos de interés, de los cuales alrededor de 4/5 corresponde a HDO. En tanto en el segundo ensayo con mezcla equimásica de catalizadores Pd/C y Pt/C aumentó hasta 42% los hidrocarburos de interés, de los cuales se tiene un 5% más para HDO respecto al anterior ensayo, pero la proporción de DCX/DCN casi que se cuadruplicó. Tal vez la ruta DCX/DCN aumentó debido a que por la fuga se redujo la presencia de hidrógeno y prevaleció el efecto térmico.

En ese contexto las modificaciones realizadas han logrado su objetivo, sin embargo aún es mayor la concentración de intermedios, como ácidos grasos sobre los hidrocarburos.

4.2 Recomendaciones

Si se emplea un catalizador soportado en zeolita tocaría una menos ácida, tal vez 1% Pt/C/H- β , y no emplear en estos casos fórmico. Cuando se emplee ácido fórmico el catalizador no puede estar soportado en zeolita o en γ -Al₂O₃, es decir solamente en carbón. La presión inicial del sistema puede ser una variable de estudio muy interesante.

El mejoramiento de la técnica cromatográfica puede seguirse dando junto con la dilucidación para la clara identificación de picos generados entre el minuto 9 y 10 los cuales pueden deberse a ácidos grasos, alcoholes grasos o la interacción de los mismo en esteres grasos. Para lo cual es necesario pasar inyecciones de los alcoholes grasos por separado al GC y acudir cuando sea posible a un análisis de GC-MS. También se hace necesario instalar la nueva columna, reducir el flujo del carrier (N₂) para mejorar el nuevo método, y finalmente realizar las nuevas curvas de estandarización respectivas. Es necesario estar verificando el aumento en los tiempos de retención del hexano y la tricaprina para evitar que el FID se sature tanto de suciedad.

En la separación es importante evitar una gran cantidad de operaciones de separación que pueden llevar a la pérdida de productos de interés, ya que cuando simplemente se realizaba una centrifugación o decantación en caliente se presentan resultados esperados a como se venía haciendo. Es necesario analizar porque el producto no está quedando en fase líquida cuando son se emplean solventes, si son los intermediarios más no los hidrocarburos los que determinan la fase.

Debe tomarse una decisión para el análisis del donante, principalmente ya que hasta el momento no se ha determinado.

Es necesario cuantificar la concentración de CO_2 respecto a CO y H_2O en la atmosfera para confirmar la selectividad hacia cada una de las rutas. Es necesario adquirir una columna empacada para el GC HP 5890 que permita separar H_2 , CO y CO_2 .

Seria interesante realizar ensayos en reactor continuo para hidroprocesamiento, como un reactor heterogéneo de lecho percolado (trickled bed). Ellos por dos razones: en primera instancia se reduce la cantidad de catalizador, y en segundo lugar, al colocar una arreglo en contracorriente entre el aceite descendiendo y el vapor del donante ascendiendo, se puede lograr que el vapor del donante sea catalizado por la parte inferior del lecho para generar hidrógeno que al ascender entre en contacto en la parte superior del lecho con el aceite que viene descendiendo para hidroprocesarlo y que por la parte inferior del reactor emanen los hidrocarburos deseados. De esta forma también puede estudiarse la composición catalítica del lecho, es decir la composición y longitud de la parte superior, dedicada a la hidrogenación-desoxigenación, distinta tal vez a la de la parte inferior orientada hacia la generación de hidrógeno. Todo en una unidad compacta. También, se tiene el efecto de reducir notablemente la presión de operación.

Para mejor la sostenibilidad del proceso es necesario usar un biomasa residual en lugar del aceite de palma, como por ejemplo un biocrudo obtenido de un proceso termoquímico (pirolisis o licuefacción hidrotérmica) de biomasa lignocelulósica. De la misma manera, probar catalizadores más económicos y disponibles como las cenizas también provenientes de procesos termoquímicos de biomasa, que posiblemente sea necesario estudiar el mejoramiento de desempeño catalítico.

A. Anexo: Procedimiento

Las pruebas para evaluar el rendimiento de cada sistema catalítico con respecto a la desoxigenación del aceite de palma se llevaron a cabo en un analizador térmico simultáneo (STA). Ambos termogramas podrían obtenerse para el flujo de calor (calorimétrico, DSC) como masa (gravimétrico, TGA) al mismo tiempo para una atmósfera de hidrógeno (100%) a alta presión (50 bar) de 25 ° C a 290 ° C utilizando un calentamiento con una rampa de 10°C/min. En un crisol de 40 µl como muestra se colocaron 15 mg de catalizador con 30 mg de aceite de palma y en otro crisol 15 mg de catalizador como referencia. Al final de la carrera se pesaron y analizaron los productos obtenidos por GC e IR.

De acuerdo con el análisis de los resultados de la etapa anterior, los sistemas catalíticos que mostraron un mejor rendimiento se seleccionan para realizar una calorimetría diferencial de barrido a alta presión en el sistema HP DSC 1 Star Mettler Toledo. En un crisol de 100 µL se colocan el catalizador, el donante de hidrógeno (ácido fórmico o etanol) y aceite de palma; para esto, las proporciones son de 7 mmol de fase activa por kg de etanol o ácido fórmico y de 48.72 moles de donante por kg de aceite de palma, 200% en exceso porque la proporción de H₂/aceite debería ser de 3 a 5 veces más alta que la teórica requerida [24] y, sin embargo, un exceso podría saturar la superficie ocupando todos los sitios activos y afectando la hidroconversión selectiva de los ácidos grasos [21]. Las condiciones de operación de la prueba son idénticas a las de la STA, excepto que la atmósfera es inerte y que en etanol solo toma hasta 220 ° C, mientras que la del ácido fórmico a hasta 280°C, lo cual sucede por restricción de la presión de operación (50 bar) para mantener la fase del solvente como líquida. Al final de la operación, se pesaron y analizaron los productos obtenidos.

Finalmente, los sistemas que al usar un donante en lugar de hidrógeno gaseoso mostraron un comportamiento similar en el termograma del DSC se llevaron a una escala de operación mayor. Para esto, se usa un reactor discontinuo de 300 ml (Figura 1), que puede presurizarse hasta 1000 psi y calentarse hasta 500 ° C, pero solo se cargarán 80 cc por razones de economizar reactivos garantizando una adecuada agitación y Las relaciones manejadas en el HP DSC se mantienen pero ahora con una agitación de 625 rpm y un tiempo de reacción de 8 h. Al final, la carga del reactor se pesa, se separa y se purifica para un análisis adicional, también de los gases generados.

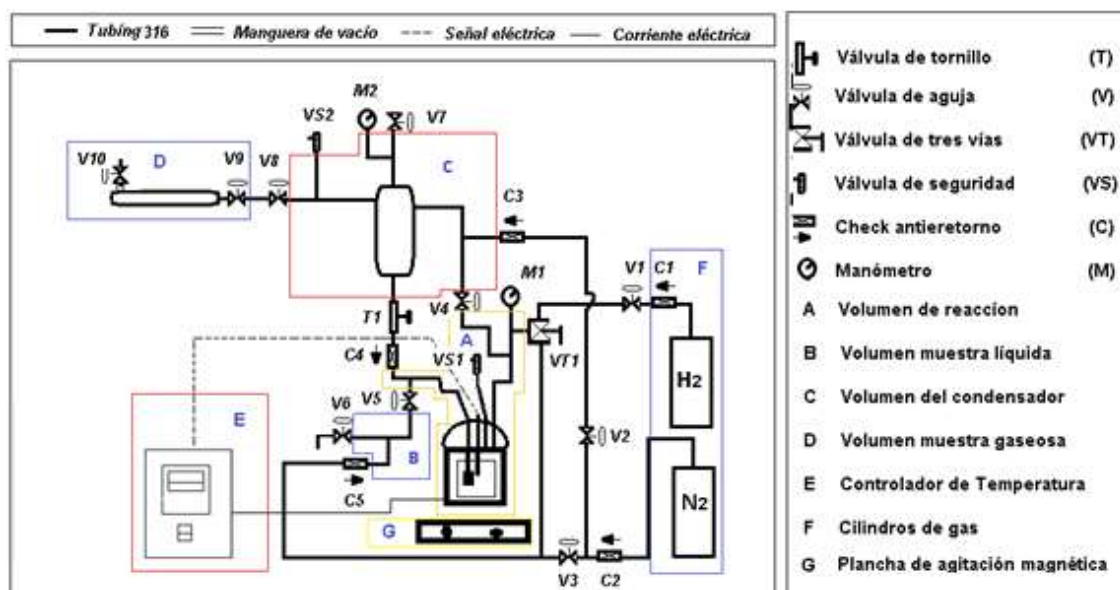
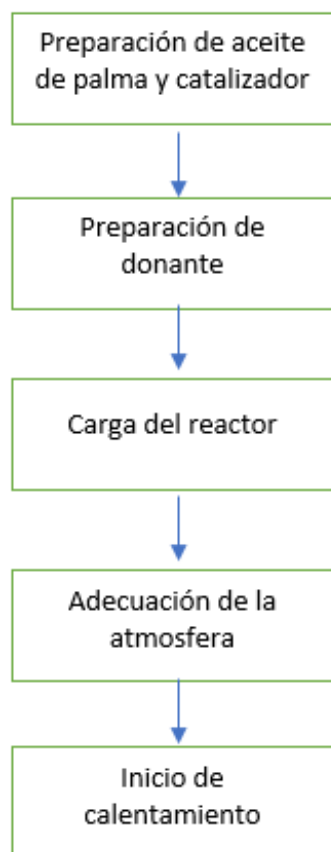


Figura 1. Sistema de Reacción.

El reactor es cargado con una relación de masa definida tal que se garantice un exceso del 200% (3 veces la estequiométrica de 16.24 mol/kg de aceite de palma) es decir de 48.72 mol de donante/kg de aceite de palma o 2.24 g de donante/g de aceite de palma (ya que el etanol y el ácido fórmico tienen prácticamente la misma masa molar de 46 g/mol) y la una relación de catalizador con respecto al donante de 0.007 mol de fase activa por cada kg de donante. Un esquema del arranque del sistema se puede observar en la Figura 2, donde cada una de las etapas se describe a continuación.



Preparación de aceite y catalizador: el aceite de Palma a temperatura ambiente se encuentra en estado sólido, por lo cual se calienta hasta que su estado sea líquido y se procede a burbujea con nitrógeno durante un minuto. Después el aceite se envasa en un beaker para ponerlo en el congelador y que tome una consistencia sólida. Cuando la mayor parte del aceite es sólida, se adiciona el catalizador y se ingresa nuevamente a la nevera para que todo el aceite solidifique.

Preparación de donante: El donante se mide volumétricamente con una probeta, en la cual este se burbujea con nitrógeno por un minuto.

Figura 2. Arranque del Sistema.

Cargar el reactor: En el vaso de borosilicato se ingresa el agitador, el donante líquido y el aceite con el catalizador en estado sólido.

Adecuación de la atmosfera: el sistema se purga 5 veces con nitrógeno y se deja en una atmosfera de este con una presión de 20 bar. La purga se realiza subiendo la presión a 50 bar y desfogando.

Inicio de calentamiento: se realiza el calentamiento por medio de conducción mediante una resistencia, controlada con paramtros PID, a la que se le ingresa un set point de 200°C.

Después que el sistema llega a 200°C, se activa la agitación y se inicia el tiempo de 8 horas de reacción.

El reactor se desmonta cuando su temperatura ha disminuido hasta llegar a la temperatura ambiente. La Figura 3 muestra el diagrama de flujo de dicho proceso que consta de las siguientes actividades:

Toma de muestra gaseosa: puesto que el sistema se encuentra con presión, se utiliza el toma muestra del sistema para recolectar gas en una jeringa para realizarle una cuantificación mediante análisis cromatográfico.

Apertura del reactor: se desfoga el sistema para que llegue a presión atmosférica, y después se abre para de allí sacar el vaso que contiene los productos.

Vaciar el condensador: con una válvula que se encuentra dispuesta en el condensador, se realiza la purga de este para así retirar el líquido que en reacción se haya evaporado.

Separación de fases: el sistema en varias ocasiones presenta una fase líquida y una sólida, las cuales se separan retirando con la microespátula la fase sólida y el renuente líquido se almacena en un frasco diferente.

Procesamiento de muestras: a las muestras se les realiza la separación del catalizador, después se les mide acidez y con ello se decide la preparación que debe tener para realizar análisis cromatográfico.

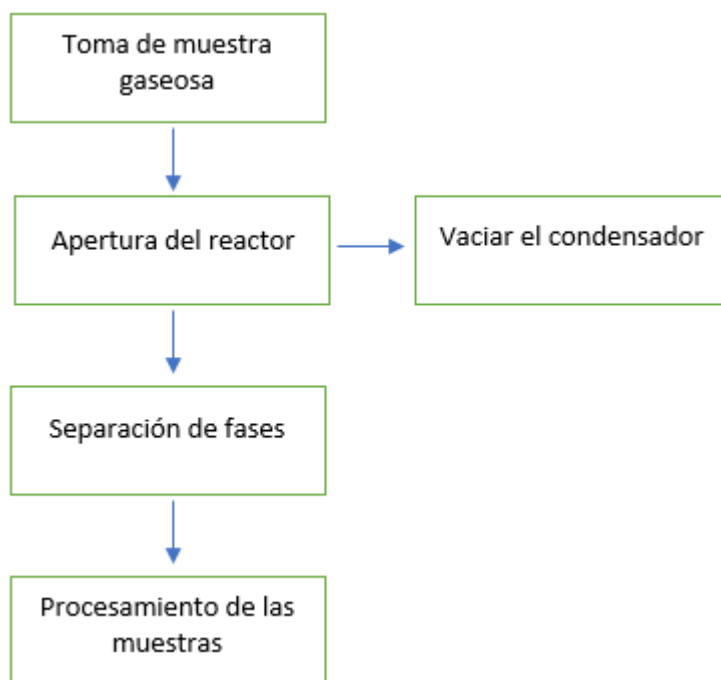


Figura 3. Desmonte del Sistema.

El procedimiento y reactivos para separación de catalizador depende del tipo de catalizador y donante que se haya empleado, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Separación del catalizador

Catalizador	Proceso	Donante	
		Ácido fórmico	etanol
Pt/C	lavado de muestras	agua	NA
	separación de catalizador	Etanol caliente	Etanol caliente
Pd/C	lavado de muestras	agua	NA
	separación de catalizador	Hexano caliente	Hexano caliente

La Figura 4 presenta el protocolo para el diagrama de flujo para realizar la preparación y alistamiento de las muestras, donde las operaciones requeridas se detallan más adelante.

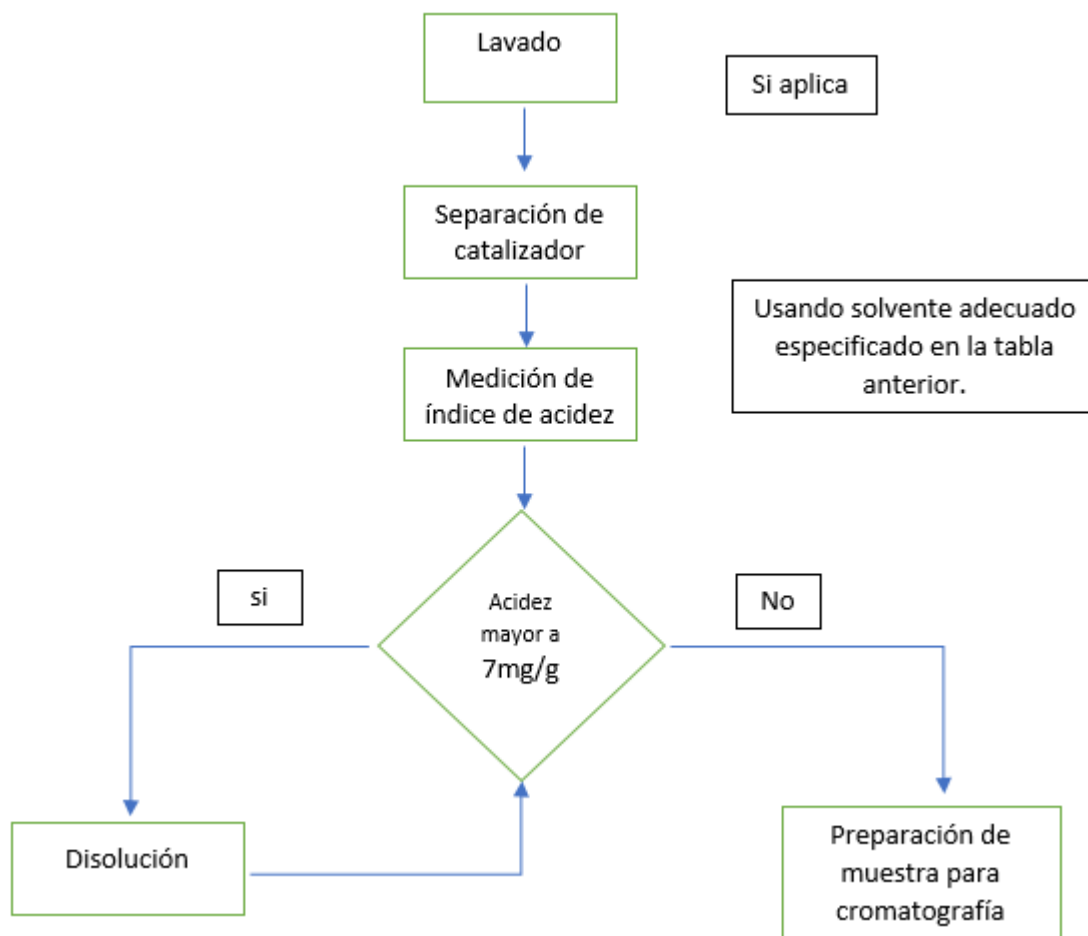


Figura 4. Preparación de muestras.

Lavado: el lavado se realiza para disminuir la acidez, por lo cual se le realiza a los productos de la reacción de ácido fórmico.

Separación del catalizador: Según el catalizador se realiza una separación con diferente solvente, pues el hexano genera solubilidad con el Pt/C y la grasa, con esto lo separa sino que genera una solución líquida de catalizador, grasa y solvente.

Medición de índice de acidez: La muestra se solubiliza en etanol, y se titula con un hidróxido ya que el equipo de cromatograma no soporta mucha acidez.

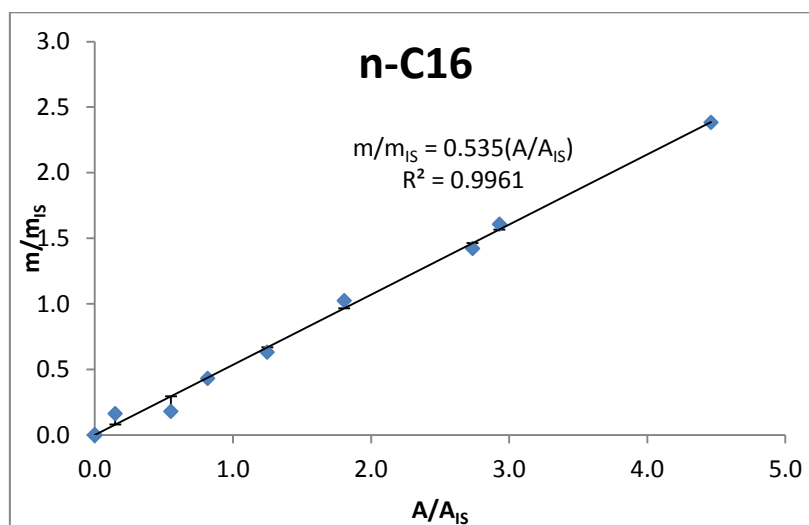
Disolución: se realiza a aquellas muestras ácidas una disolución con hexano y con ello disminuir su valor de acidez; si el valor de acidez aun no es aceptable se realizara nuevamente una disolución. El factor de dilución para cada es tenido en consideración para realizar las correcciones en la cuantificación.

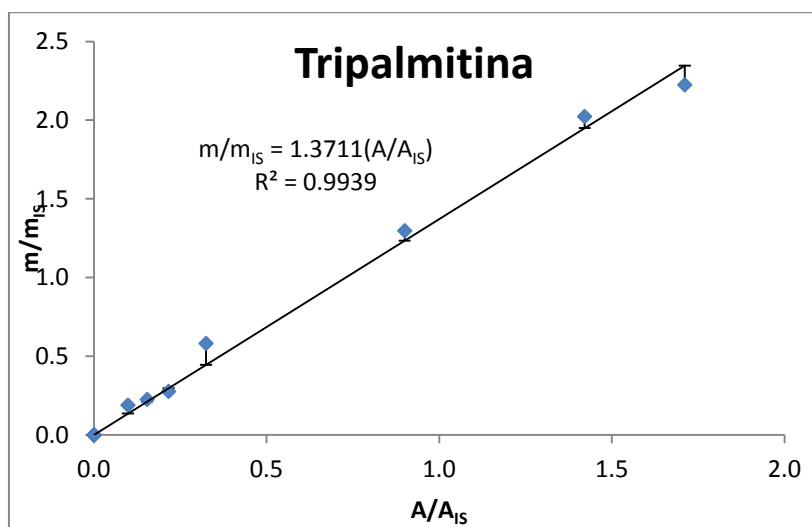
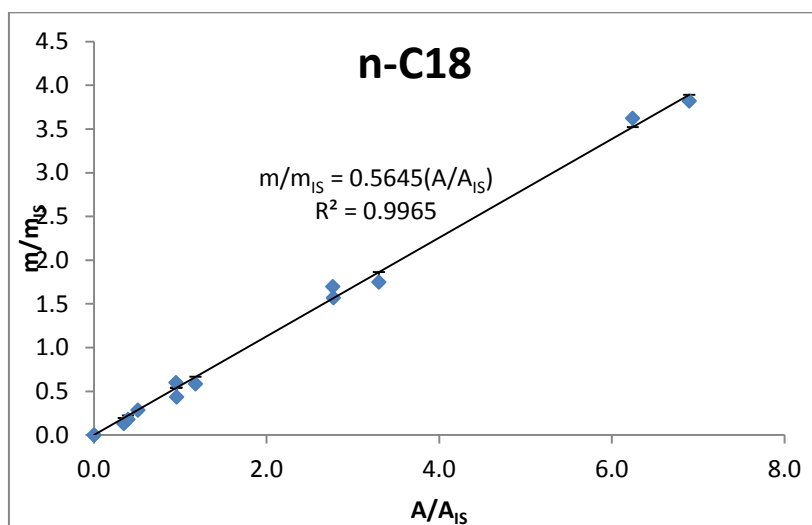
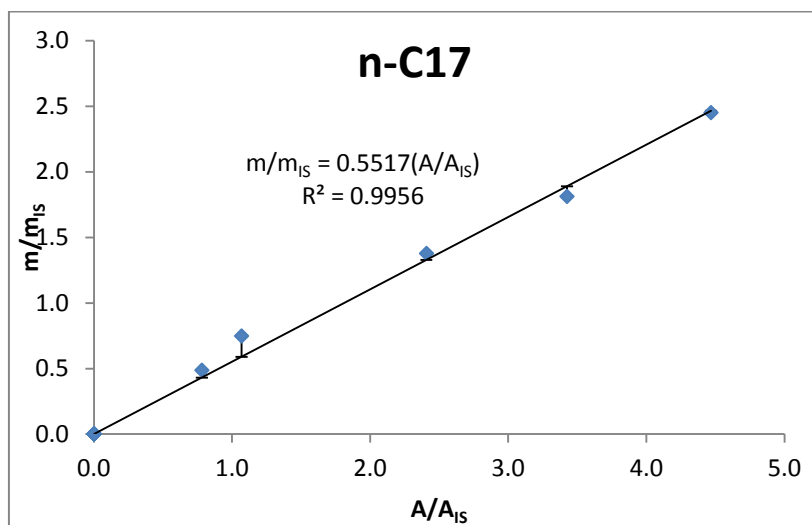
B. Anexo: Análisis

DE LÍQUIDOS

Los productos obtenidos en el STA y DSC HP se separaron y se purificaron por filtración (filtro de 0.42 μm) y centrifugación (6000 rpm por 10 minutos) utilizando n-hexano como disolvente, como ya se explicó anteriormente. Para analizar la presencia de compuestos oxigenados como alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos se utiliza un método infrarrojo (IR) con el equipo Bruker. Para ver el contenido de hidrocarburos producidos como alcanos normales C-15 a C18, así como la conversión de aceite de palma, las muestras (líquidos y sólidos) se analizaron fuera de línea mediante un equipo de cromatografía de gases (CG) Agilent 6820 (Agilent Technologies Co. Ltd., Shanghai, China) con un detector de ionización de llama (FID), una precolumna de sílice fundida (0,3 mx 0,53 mm) y una columna capilar de sílice fundida SUPELCO SGE HT-5 (12 mx 0,53 mm x 0,15 mm) (SGE International Pty . Ltd., Victoria, Australia). Se agregó tricaprina (estándar interno) y las muestras se almacenaron a -2 ° C usando un equipo equipado. Se inyectaron manualmente muestras de 1 μL . Después de 1 min. de estabilización a 70 °C, la temperatura del horno se programó para aumentar de 70 °C a 380 °C a 20 °C/min. y permanecer a 380 °C durante 10 min. El inyector fue de 350 °C, y el detector fue de 390 °C. Cada test duró 23 min. El gas portador 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 450 ml/min. respectivamente. La adquisición y el procesamiento de datos se lograron con el programa Cerity (Agilent Technologies Co. Ltd., Shanghai, China).

Curvas de Calibración





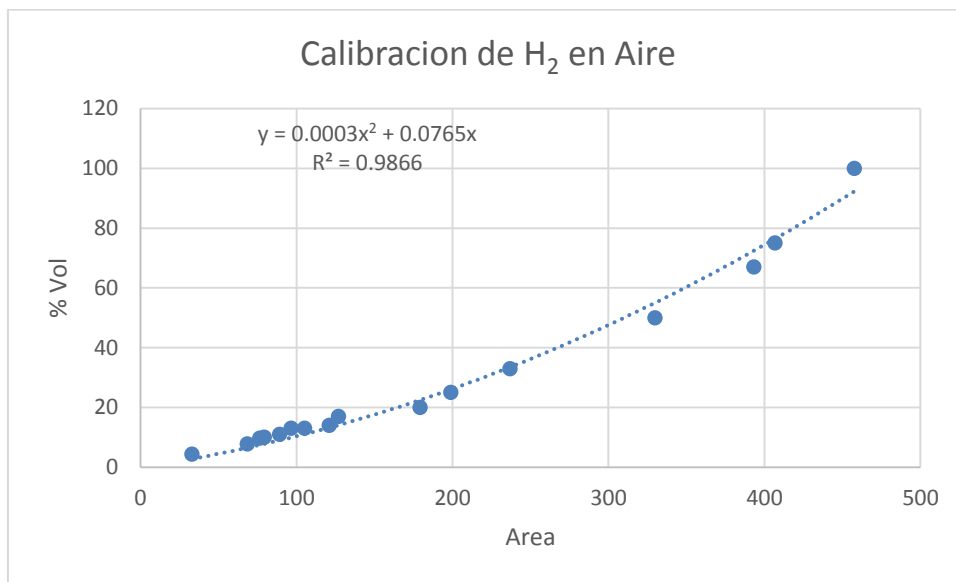
Especie	Factor de Respuesta, b: $\frac{m}{m_{IS}} = b \left(\frac{A}{A_{IS}} \right)$
C-15	0.5198
C-16	0.5350
C-17	0.5517
C-18	0.5645
Tripalmitina	1.3711

DE GASES

En cuanto al análisis de gases, también se administra mediante GC utilizando el cromatógrafo de la serie 5890 de Hewlett Packard (serie A). Para la identificación y cuantificación de gas de hidrógeno (además de CO, CH₄, C₂H₄, N₂ y O₂) tenemos un tamiz molecular de 5A empaquetado en una columna (Tamiz de 80/100 moles Supelco 80/100 columna 10 'x 1/8 "SS - Acero inoxidable -) con detector de conductividad térmica (TCD). La adquisición y procesamiento de datos se realizó con el programa Clarity Lite. El gas portador es helio con un flujo de 12 ml/min. a 20 psi de presión. La temperatura del horno, del inyector y del detector es de 30 °C, 100 °C y 150 °C Las muestras gaseosas a inyectar fueron de 0,1 ml (100 L). Para el dióxido de carbono, CO₂, el equipo fue Hewlett Packard 5890 Serie II, con una columna Rt-QPLOT capilar (30 mx 0,53 mm). Detector TCD. El gas portador es He a 16 mL/min. La inyección y el detector fueron de 100 °C y 150 °C respectivamente.

Factores de respuesta por el método del estándar externo

Compuesto	Factor de Respuesta (área)
Hidrógeno	0,223
Monóxido de carbono	0,491
Metano	0,013
Etileno	0,036



DE SÓLIDOS Y LÍQUIDOS

Termogravimetría (TGA y DTG)

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés *Thermogravimetric Analysis*), de manera análoga al caso de otras técnicas de análisis térmico se define como la técnica en que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. El programa de temperatura puede hacerse de varias maneras. Por ejemplo, se puede mantener la temperatura constante (isotermo), o por otro lado mantener una velocidad fija de calentamiento o rampa de temperatura (el más habitual junto al isotermo), también se usa el enfriamiento o cualquier combinación de ellos. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso pero también es posible que haya una ganancia de peso. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (por lo general se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son N₂, aire, Ar, CO₂. Es factible además la ocupación de H₂, Cl₂, o SO₂, como gases de análisis. Una característica fundamental de la TGA es que permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc. De la curva TGA fácilmente se puede obtener la curva DTG (por sus siglas en inglés *Diferencial Thermogravimetric Analysis*) por derivación de la primera, esta curva

nos brinda información sobre las temperaturas exactas donde ocurren las mayores pérdidas de masa.

Sortometría con N₂

Esta técnica se basa en la determinación de la cantidad del volumen de N₂ adsorbido por unidad masa de material (g), frente a la presión de equilibrio, que generalmente se expresa como presión relativa (P/P_0), donde P_0 es la presión de saturación del nitrógeno a 77 K. La técnica se apoya en el hecho de que un gas en contacto con la superficie de un sólido logra un equilibrio, esto es entre las moléculas adsorbidas y las que permanecen en la fase gaseosa, lo anterior depende de la presión del gas y de la temperatura. Midiendo estos equilibrios y teniendo en cuenta algunos modelos matemáticos del fenómeno de la adsorción, es posible conocer el área superficial del sólido analizado así como la distribución del tamaño de poro del mismo y otras propiedades texturales.

Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se basa en la medida de la difracción de la radiación electromagnética, estas medidas brindan información referente a la composición y estructura de la materia. La técnica se caracteriza por hacer incidir un haz de rayos X sobre una muestra sólida, en diferentes ángulos. La difracción causada por la incidencia del haz sobre los cristales del sólido es función de la distancia entre los planos y de los ángulos de difracción, y esto da lugar a un patrón de difracciones que pueden interpretarse según la Ley de Bragg. [11].

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Donde, n es el orden de reflexión, λ es la longitud de la onda de rayos X, d es la distancia entre los planos y θ es el ángulo de difracción.

El registro obtenido en el patrón de difracción, contiene toda la información estructural del sólido estudiado, en forma de distancias interplanares, las cuales son características de cada tipo de cristal y viene dada por la posición y el tamaño de los átomos. Adicionalmente se puede obtener información de fases cristalinas, para diferenciar distintas fases dentro de una misma muestra y para estimar el tamaño de los cristales de dicho sólido.

La ecuación de *Debye-Scherrer* se enuncia de la siguiente forma:

$$D = \frac{B\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}$$

Donde, D es tamaño aparente del cristal, λ es la longitud de la onda (Å), θ es el ángulo de difracción (°), $\Delta(2\theta)$ es el ancho medio de pico (rad) y B es la constante de *Scherrer*.

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) acoplada a EDXS y XRF

La Microscopia Electrónica de Barrido es una técnica de microscopía electrónica capaz de

producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia, se usa un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Por su parte la *EDXS* se basa en la interacción de los rayos X con la muestra, pudiéndose identificar los elementos presentes en dicha muestra, gracias al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única que permite un conjunto único de picos en su espectro de emisión electromagnética. Finalmente la fluorescencia de rayos X por su parte consiste en emisión de rayos X secundarios (o fluorescentes) característicos de un material que ha sido excitado al ser «bombardeado» con rayos X de alta energía. Al combinar estas técnicas se puede obtener información precisa de la morfología del material (*SEM*), la concentración superficial del material (*EDXS*) y la concentración global o del *bulk* (*XRF*) del mismo, complementando informaciones necesarias en la caracterización completa de los materiales.

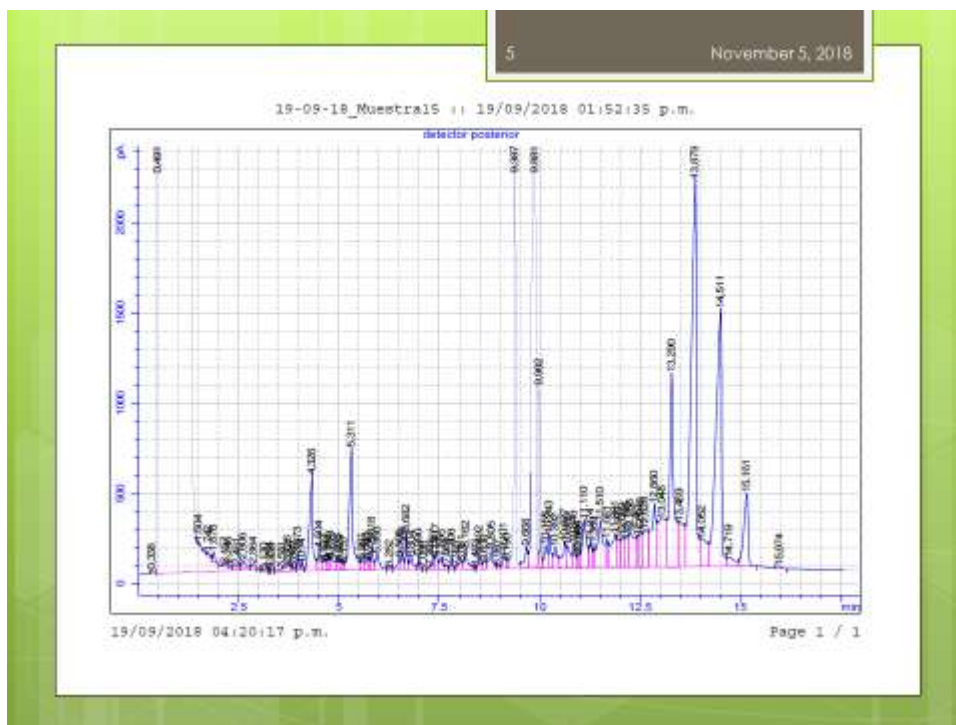
Microcopia Electrónica de Transmisión (*TEM*)

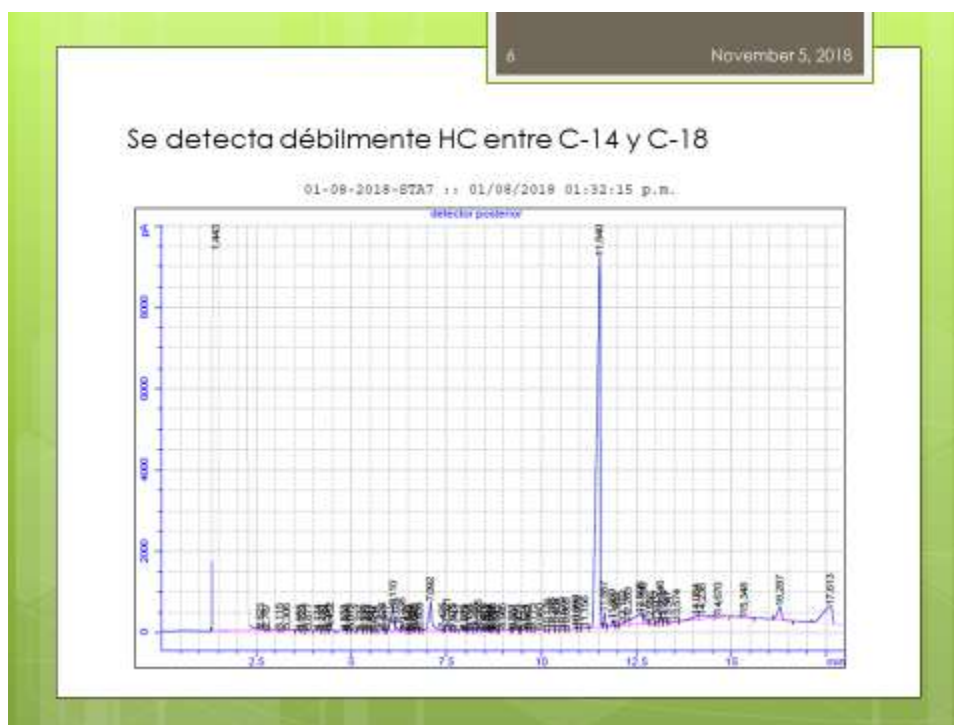
El *TEM* es utilizado para el análisis microestructural de sólidos, en él un haz de electrones de alta energía, se enfocan a través de una serie de lentes electromagnéticos para atravesar la muestra, formando así imágenes de la misma. Estas imágenes permiten ver los detalles del material, dependiendo de la variación de diferentes resoluciones y magnificaciones. En este trabajo se utilizó la técnica para determinar la distribución de tamaños de partículas en los catalizadores sintetizados.

Anexo C: Resultados STA

5% Pt/ γ -Al₂O₃

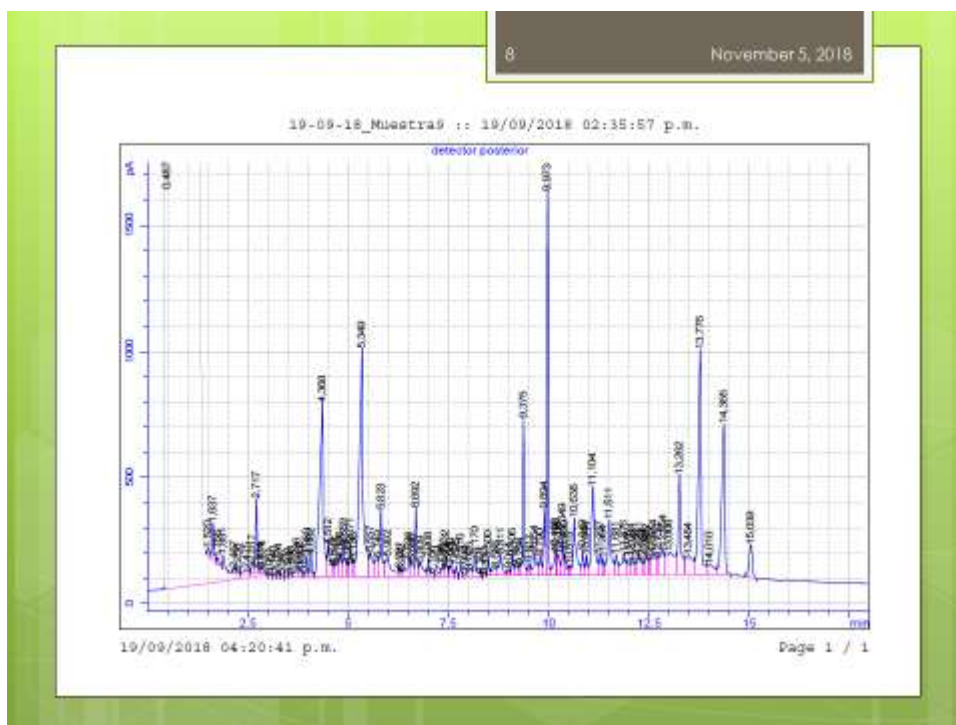






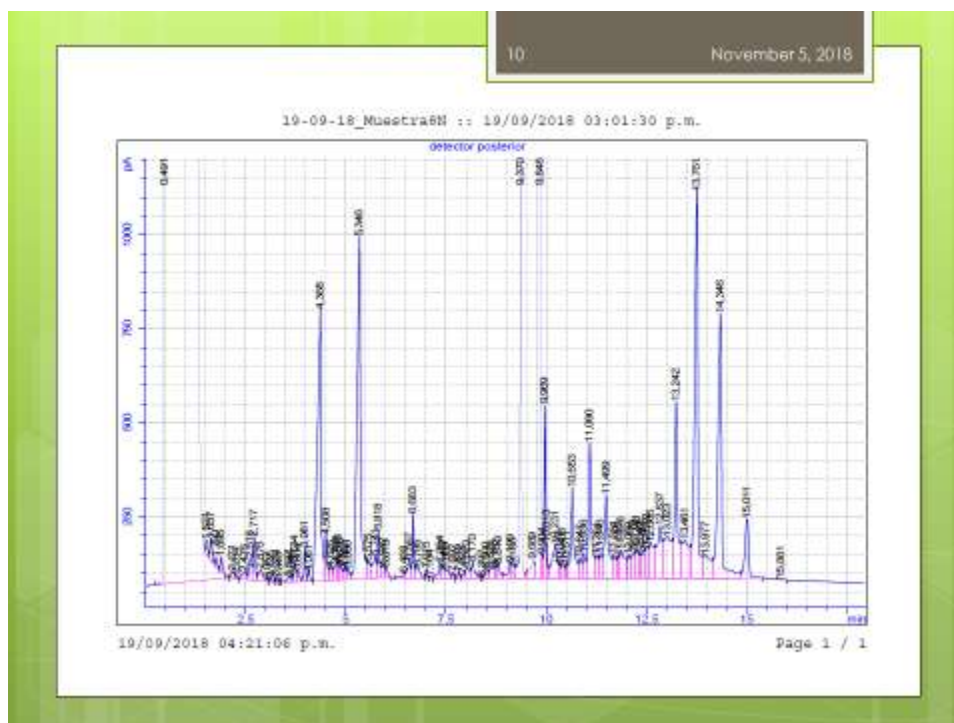
5% Pd/ γ -Al₂O₃



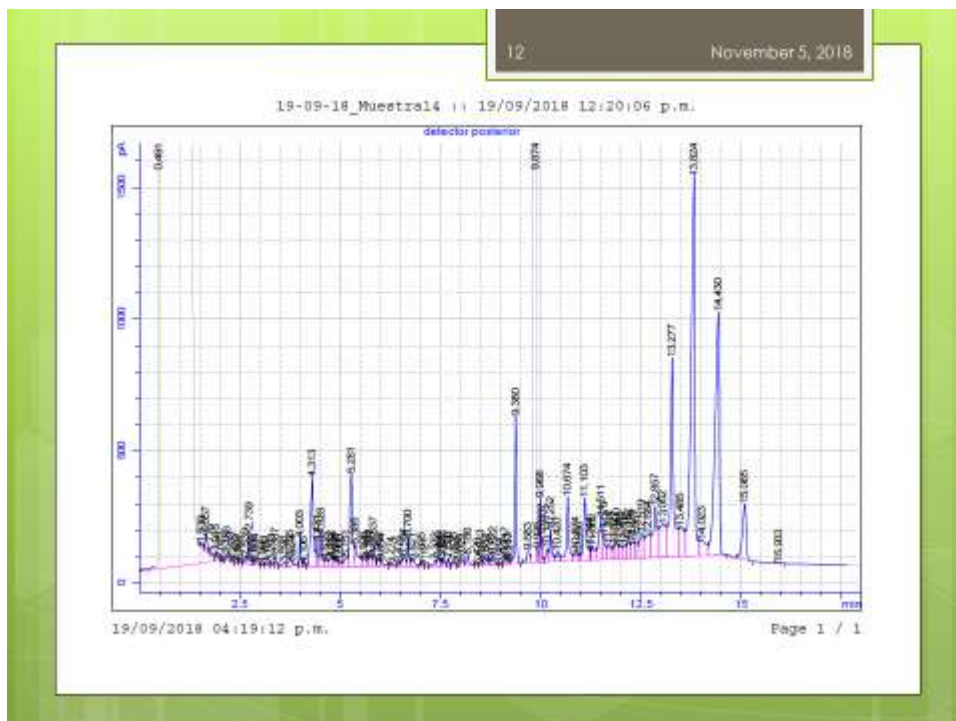
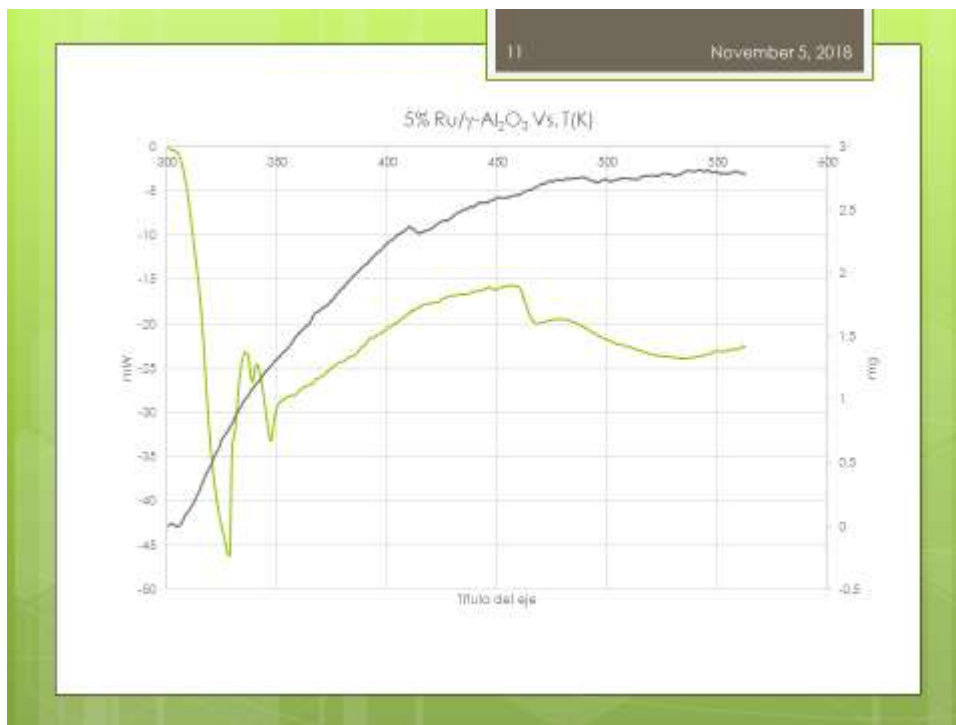


5% Rh/ γ -Al₂O₃

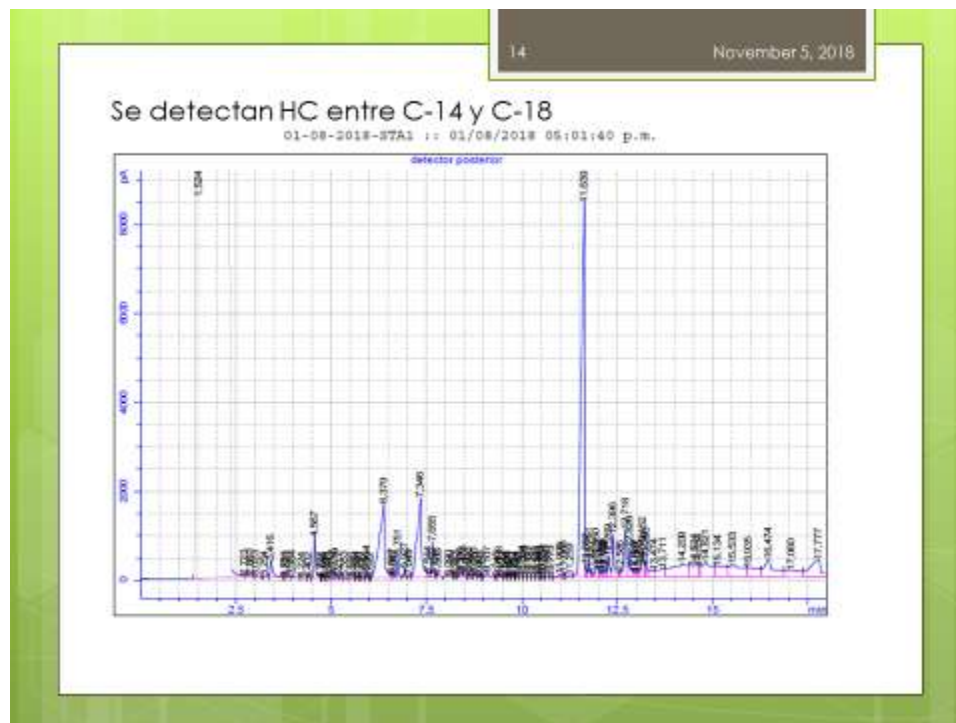




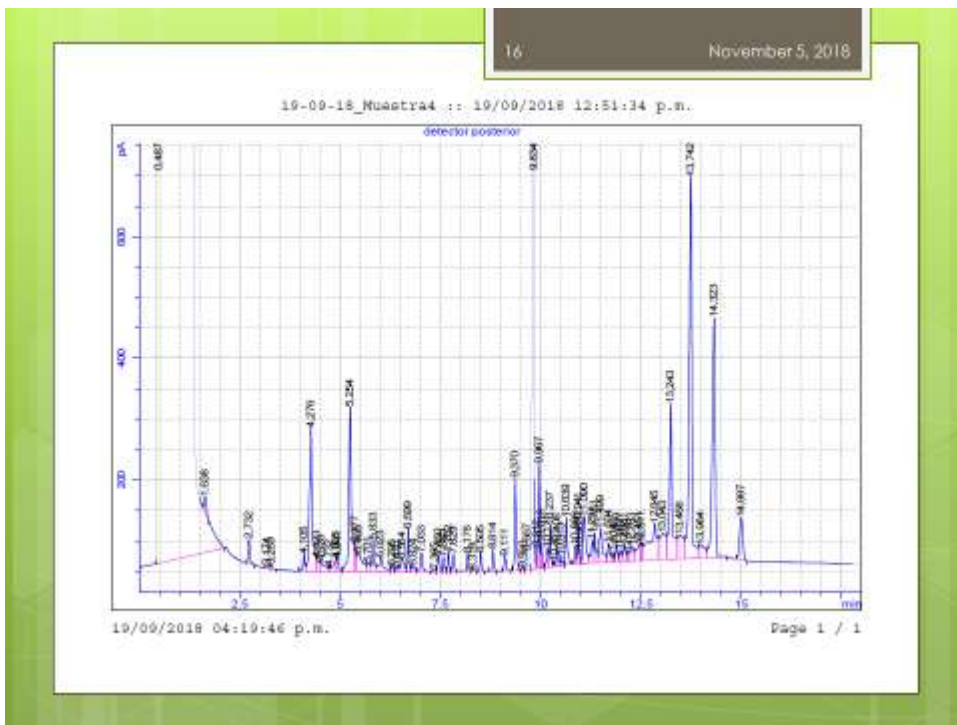
5% Ru/ γ -Al₂O₃



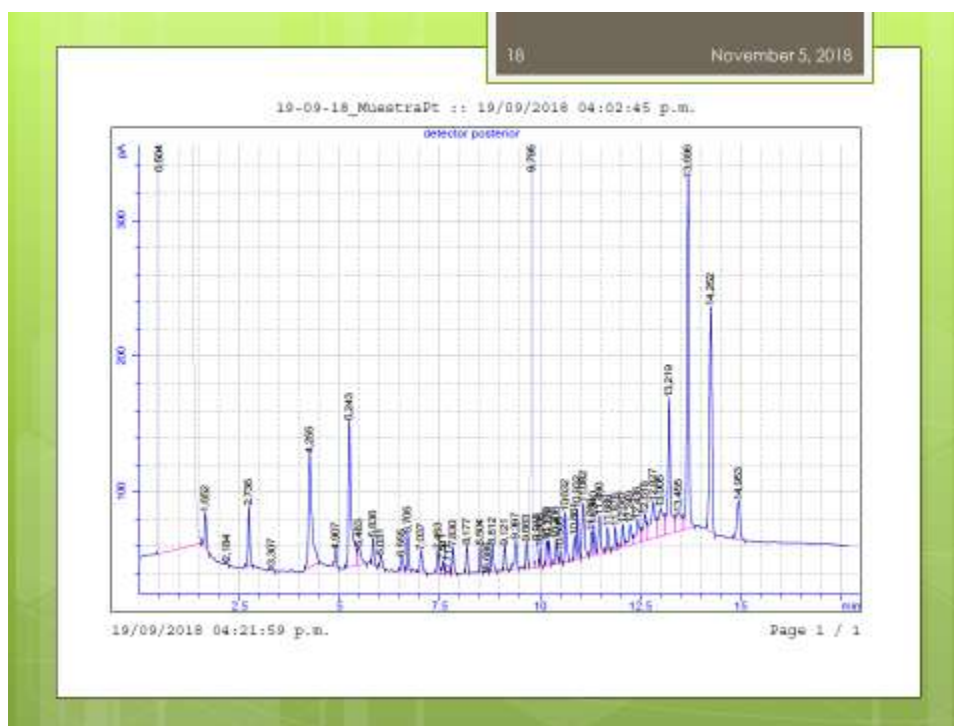
5% Pt/C



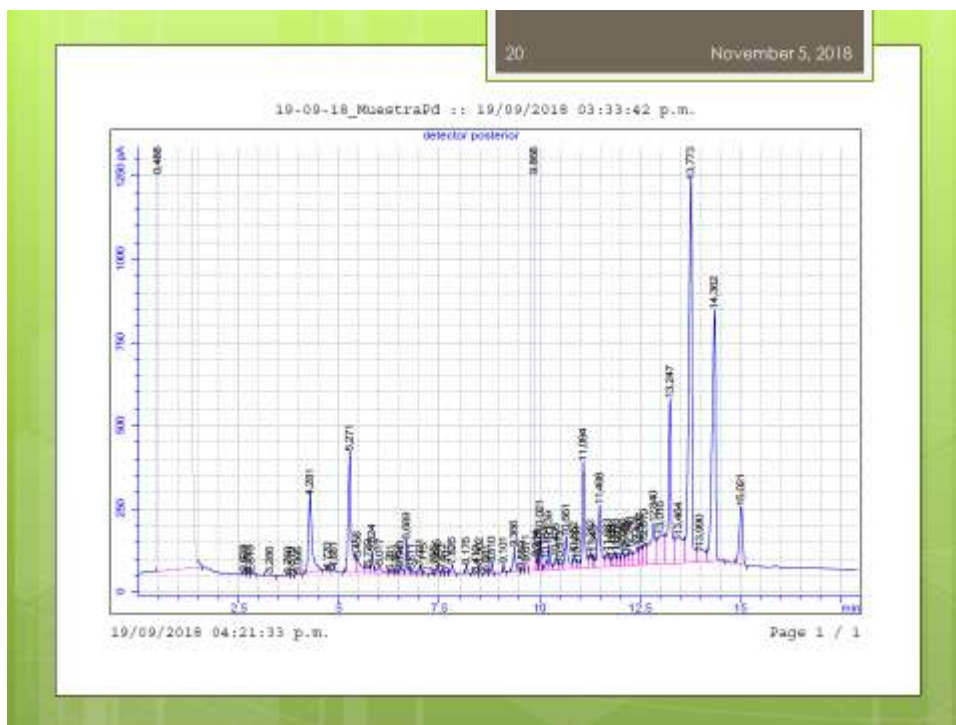
5% Pt/C



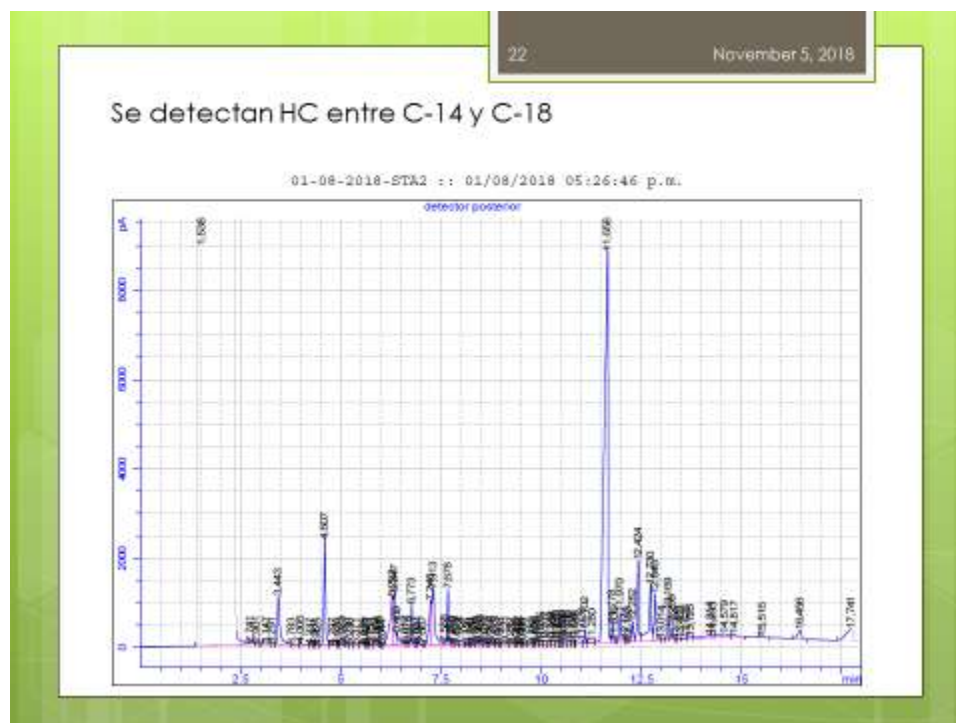
1% Pt/C

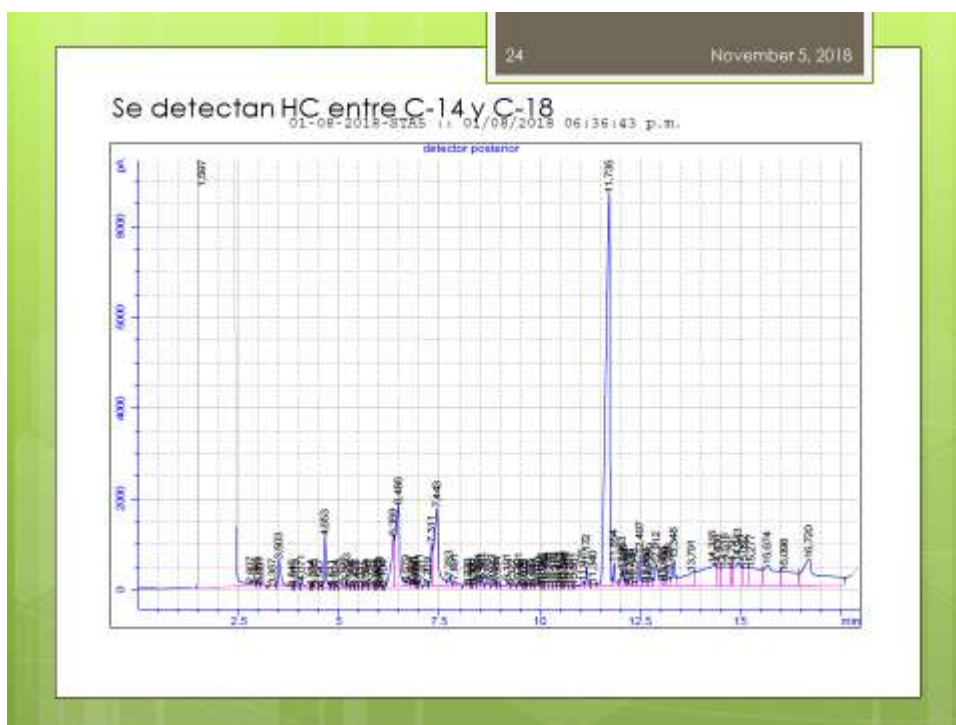


5% Pd/C

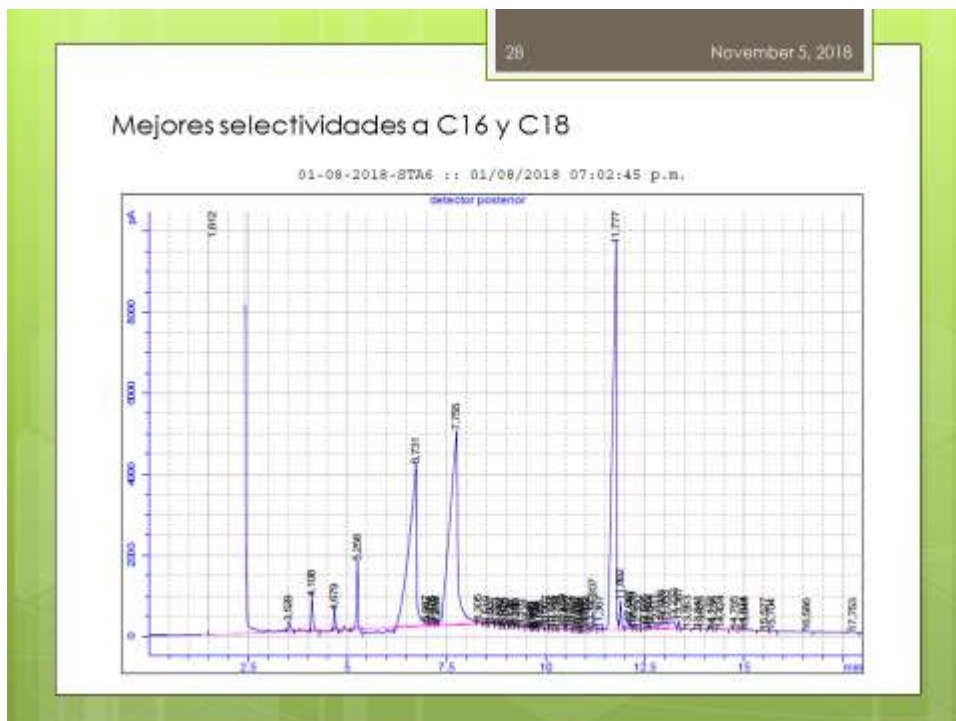


5% Rh/C



5% Ru/C

1%Pt/USY (CBV 780)



Anexo D: Protocolo de Operación

1. Sistema de Reacción

El sistema de reacción usado para evaluar la generación de hidrógeno por transferencia catalítica (CTH) a partir de donantes, en este caso etanol y ácido fórmico, empleando diferentes catalizadores metálicos es mostrado en la Figura 2. Los aditamentos que conforman este banco de pruebas, tuberías, uniones, válvulas y demás, están construidas en acero inoxidable 316 y son de marca *Swagelok*. Este banco de pruebas podría dividirse en 7 secciones, las cuales están claramente delimitadas e indicadas en la Figura 1, y que se describen a continuación:

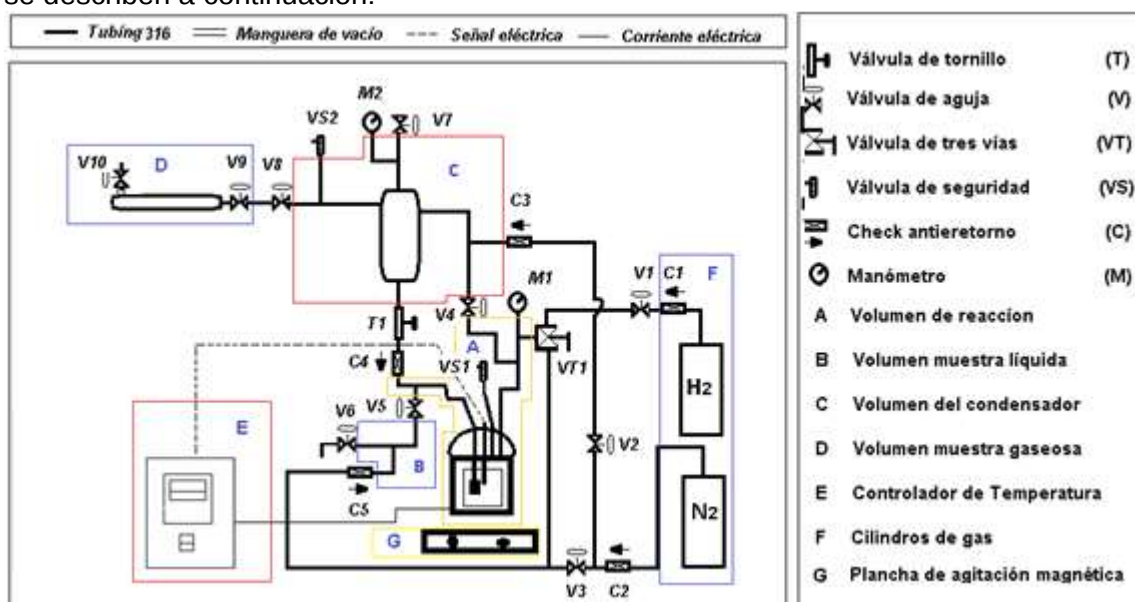


Figura 2. Sistema de reacción.

A) *Volumen de reacción*: Está conformado por un recipiente de acero inoxidable 316, de capacidad de 300 ml (recipiente cilíndrico de 15 cm altura y 8.5 cm de diámetro exterior), el cual 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. Dentro del reactor se deposita un frasco de boro-silicato de capacidad 190 ml aprox. (9 cm de altura, 5.9 cm de diámetro exterior y 2 mm de espesor de pared), allí es donde se encontrará contenida la muestra reactiva (donante, catalizador y agitador magnético). Antes de cerrar el reactor debe colocarse en la parte superior y por debajo de la tapa una arandela de cobre la cual contribuye al sellado del sistema, cuando se sufre dilatación térmica.

Para el calentamiento del reactor se emplean dos resistencias de 300 W de 5 cm de ancho cada una (temperatura máxima alcanzada, 240 °C), tipo abrazadera en contacto directo con la pared externa del vaso del reactor, debidamente aisladas al exterior con una chaqueta compuesta por material cerámico y fibra de vidrio.

Cuatro conductos posee la tapa del reactor, solo dos de ellos internamente llegan a estar en contacto con la muestra (1,5 cm por encima del fondo del recipiente). De los dos

conductos que están en contacto con la muestra, el primero es un termo pozo sellado, donde se instala la termocupla para la medición de la temperatura de reacción en el interior del reactor. El otro conducto es una tubería abierta, finalizada en un filtro de acero inoxidable roscado para la toma de muestras líquidas sin catalizador. En cuanto a los conductos que finalizan en la tapa, sin adentrarse en el recipiente, el primero de ellos conduce a una válvula de seguridad fijada a 1000 psi de presión, la cual es la máxima presión admitida por diseño para este equipo. El segundo es el que conecta al manómetro de registro de la presión, la admisión de gas de presurización (N_2 o H_2) y la toma de muestra gaseosa. En total 432,5 ml es el volumen interno de esta sección del equipo, incluyendo reactor, tapa y tuberías.

B) *Volumen de muestra líquida:* Es una pequeña fracción de tuberías limitadas por las válvulas V5 y V6 y el antirretorno C5, de aproximadamente 3 ml de capacidad, que sirve para aislar una muestra líquida del interior del reactor, evitando generar perturbaciones demasiado grandes a la hora de tomar una alícuota del interior del reactor. Esta sección está conectada al reactor por tubing de 1/8" para reducir los tiempos y volúmenes muertos. El tomamuestras de líquido no se usará en esta primera fase de CTH.

C) *Volumen del condensador:* Esta sección permite capturar muestras gaseosas generadas o vaporizadas en el reactor de forma controlada (usando V4), facilitando el retorno de los condensables al reactor (por medio de T1 y C4) y permitiendo la separación de los no condensables, los cuales pueden ser admitidos en la sección D para ser analizados por cromatografía de gases. En total el volumen interno de esta sección es de 609 ml, incluyendo condensador y tuberías de conexión.

D) *Volumen de muestra gaseosa:* Esta sección consta de un tramo formado por uniones y limitado por las válvulas V9 y V10, para extraer mediante una jeringa de insulina muestras gaseosas de 0.3 ml. En la parte superior donde se extrae la muestra gaseosa inyectando la aguja de la jeringa hay un tapón de caucho.

E) *Controlador de temperatura:* El control de calentamiento del reactor hace por regulación de la energía administrada a las resistencias, este se lleva a cabo con un microcontrolador modelo PXR3 de lazo único de *FujiElectric*.

F) *Cilindros de gas:* Con el fin de realizar purgas en el sistema (antes y después de las reacciones de RFA), reducciones de los catalizadores y presurizaciones del sistema (búsqueda de fugas entre otras), se instaló un sistema de gases de alta presión. Los gases empleados son H_2 y N_2 (grado 5), son suministrados por la casa proveedora Linde de Colombia.

G) *Plancha de agitación magnética:* Para mantener en régimen turbulento la mezcla reactiva, se emplea una plancha de agitación magnética marca *SLR - SI Analytics*, la cual es colocada en la base del recipiente reactor. Esta plancha también tiene sistema de calentamiento.

2. Corrida del reactor

Respecto a cada solvente se realizará una prueba en paralelo sin catalizador y cuando se alcancen las condiciones de reacción definidas se tomará una muestra, con el ánimo de hacer la comparación del efecto del catalizador.

Para la generación de hidrógeno, se cargarán en el reactor una masa de donante (que ocupe por lo menos el 40% del recipiente de borosilicato, es decir aproximadamente 80 mL), y una cantidad de catalizador de acuerdo a la concentración de la fase activa del catalizador como se muestra en las Tabla 1 y 2. Las reacciones se desarrollarán máximo hasta 250°C, que es la temperatura máxima del sistema, y con una atmósfera inerte de N₂. La rampa de calentamiento es de 10°C/min. Cada vez que vaya a empezar se debe realizar una purga del sistema con N₂, se recomienda hasta tres veces (flujo de 30 ml/min. durante 10 min.).

El catalizador que no estén activado, será reducido a 175°C durante 2 h con 30% H₂/N₂, con una rampa de calentamiento de 2°C/min. El color gris metálico alcanzado por el catalizador será indicativo de que éste se activó.

Con el sistema agitado a 625 rpm, y a los 10 minutos luego de alcanzar la temperatura definida se toma la primera muestra. Tomar una segunda muestra a los 30 minutos y una tercera muestra a la hora. Cada vez que se extrae una muestra la presión del sistema se reduce, por lo que se recomienda operar con el sistema sobrepresionado, pero sin exceder los 70 bar o 1000 psi.

Si se logra detectar hidrógeno por CG, se deja enfriar el reactor a temperatura ambiente para tomar una muestra final de la fase gaseosa para hacer el respectivo análisis por CG para confirmar la presencia de hidrógeno.

Cómo se busca la detección pronta del hidrógeno se trabajará a la mayor temperatura posible. 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. Un 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 bar, mientras que para el etanol desde 150°C hasta 210°C para lo cual la presión debe ser mayor a 36 bar. Se recuerda que el sistema máxima 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 la literatura revisada se presentan varias maneras de indicar la proporción de la cantidad de catalizador respecto al donante de hidrógeno. Los valores más usualmente empleados son los siguientes:

- 0.1 a 0.5% (mol) de fase activa de catalizador.
- 0.001 a 0.004 M de fase activa de catalizador.
- 0.001 a 0.008 m de fase activa de catalizador.
- 0.01 a 0.25 g catalizador/g donante ó 10 a 250 mg catalizador/g donante.
- 4 a 5 g catalizador/L donante.

NOTA: Se deben registrar los valores de temperatura y presión que realmente se operan y que pueden llegar a ser diferentes a los establecidos en las dos anteriores Tablas.

Los pasos para realizar una corrida son:

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 y algunos catalizadores. Se recomienda el empleo de guantes. *Se adjuntan los documentos digitales de las fichas de seguridad de estas sustancias químicas.*
- 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.
- Verifique 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 color Amarillo y ancha).
- De acuerdo al diseño de experimentos realice la pesada del catalizador en la balanza analítica del laboratorio de instrumental, mientras que la pesada del donante la puede hacer tarando el peso del frasco de borosilicato en la misma balanza siempre y cuando la masa total no supere los 200 g, de lo contrario daña la calibración del instrumento; si el peso total frasco-líquido es mayor use la balance del laboratorio de catálisis. Cuando vierta el líquido en el frasco de borosilicato tenga cuidado de no derramar el contenido. Adicione el catalizador al sistema. No olvide colocar el magneto de agitación dentro del recipiente.
- 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).
- 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 de la chaqueta.
- 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 la 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 V3 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 toque 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.

Arranque y Operación:

- Realice por lo menos 3 purgas del sistema con nitrógeno (flujo de 30 ml/min. durante 10 min.).
- Fije la presión del sistema con la válvula V3 y teniendo en cuenta la presión autógena del mismo, para lo cual puede usar la Ley de Gay –Lussac, considerando el factor de compresibilidad z_f para la condición final de gas nitrógeno:

$$P_i = \frac{T_i}{z_f T_f} P_f$$

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 V3 para presión y la temperatura que indica la termocupla. Si es necesario reducir la presión se desfoga al ambiente usando manejo de las válvulas V4 y V7.

- Una vez haya fijado P_i con la válvula V3, entonces ingrese en el controlador 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 P_f al que se desea llegar, de lo contrario es necesario desfogar el sistema. Se debe tener cuidado de que la válvula de tres vías (V5) del tomamuestras líquido este en la posición tal que no salga líquido del sistema.
- Cuando se alcance P_f y T_f inicie la agitación del sistema llevando el agitador magnético hasta 625 RPM, 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 el movimiento del agitador al girar y friccionar.
- Al cabo de 10 de minutos tome la primera muestra gaseosa con la jeringa. Esto se hace con el manejo de válvulas V4, V8, V9 y V10. La idea es que el tomamuestras gaseosa almacena algo menos de 0.3 ml, la operación de inyectar la aguja y sacar la muestra, debe hacerse lentamente teniendo el embolo oprimido.
- Mientras lleva la muestra al CG, inyecte la aguja de la jeringa en una septa de manera transversal al borde la misma, atravesando diametralmente.
- Tome las muestras que considere necesario y analícelas.
- Coloque el controlador en la nueva temperatura (mayor a la anterior) con la misma rampa de calentamiento y repita todos los pasos de esta sección.

Apagado y Desmonte

- Desconté el sistema de calentamiento del controlador de temperatura. Cuando esté el sistema frío, tome otra muestra gaseosa y analícela.
- Desfogue el sistema hasta presión atmosférica.
- 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 gaseosa y esos residuos viértalos en el lugar indicado.

3. Análisis Cromatográfico

El objetivo de realizar la CG es detectar la generación de hidrógeno, por lo que se busca la determinación cualitativa de este gas en la muestra tomada durante la corrida del reactor. Sin embargo, aunque el resultado es responder cualitativamente a si se genera o no hidrógeno, se podría organizar los catalizadores que generan hidrógeno de mayor a menor grado de acuerdo a la velocidad de reacción y la cantidad generada, por comparación de las áreas del pico de hidrógeno de los cromatogramas que dan positivo.

Se tomarán muestras de la fase gaseosa a los diez minutos luego de alcanzar la temperatura deseada con el objetivo de determinar la generación de hidrógeno mediante cromatografía de gases (CG), la cual se realizará utilizando el cromatógrafo Hewlett Packard serie 5890 (serie A). Para la identificación de hidrógeno (además de CO, CH₄, y C₂H₄) se tiene una columna empacada 5A tamiz molecular (*Supelco* 80/100 mole sieve 13X column 10'x 1/8" S.S. -Stainless Steel-). El método cromatográfico tiene las siguientes características:

- Gas de arrastre (carrier): He
- Flujo: 12 ml/min.
- Presión: 20 psi
- Temperatura del Horno: 30°C
- Temperatura de inyección: 100°C
- Detector por Conductividad Térmica: TCD
- Temperatura del detector: 150°C
- Volumen de muestra gaseosa a inyectar: 0,1 ml (100 µl)

El cromatograma “típico” para este tipo de columnas se muestra en la Figura 3 para este tipo de columna:

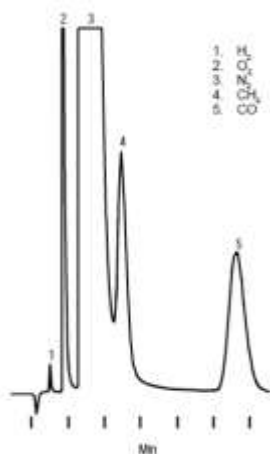


Figura 3. Cromatograma (Supleco, 2017).

Calibraciones para hidrógeno y metano ya realizadas en este cromatógrafo con esta 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 3:

Tabla 3. Tiempos de retención por especies.

Especie	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO
Tiempo de retención, min	1,5	2,6	3,3	6,1	¿?

Los pasos para iniciar, operar y apagar el cromatógrafo HP 5890 son:

Arranque:

- Inscríbase en el formato de registro para el control del ingreso al Laboratorio.
- Abrir las válvulas de He que alimentan el cromatógrafo.
- Tan pronto como la presión llegué a 20 psi en el rotulo superior, prender el Equipo e inscribase 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 100°C y presione ENTER en el mando de control.
- Fije la **temperatura del detector A** en 150°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*.

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 (equivalente a la marca de 10/30 o la tercera parte de una jeringa de insulina de 0.3 ml).
- 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.

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 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.

Bibliografía

- 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>
- Arslan, R., & Ulusoy, Y. (2016). Utilization of waste cooking oil as an alternative fuel for Turkey. In *5th International Conference on Renewable Energy Research and Applications, ICRERA 2016* (Vol. 5, pp. 149–152). Birmingham, UK.
- Bernard, E. (2014). *Biodiesel: Los aspectos mecánicos en los vehículos*. Retrieved from <http://www.bioenergywiki.net/images/e/e1/CNPML-Costa-Rica-Biodiesel-Aspectos-Meca?nicos-Vehi?culos.pdf>
- Bilgin, O. (2015). Evaluation of hydrogen energy production of mining waste waters and pools. In *4th International Conference on Renewable Energy Research and Applications, ICRERA 2015* (Vol. 4, pp. 557–561). Palermo, Italy.
- Budiman, A., & Mulyono, P. (2018). Silica-Alumina Based Catalytic Cracking of Bio-Oil Using Double Series Reactor. *International Journal of Energy Research*, 8(1), 414–420.
- Ce, L., Ni, O., & Lee, C. (2012). Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol on pyrochlore-type metal oxide. In *1th International Conference on Renewable Energy Research and Applications, ICRERA 2012* (pp. 9–11).
- Dewang, S., Suriani, Hadriani, S., Lestari, E. S., Banu, & Diana. (2017). Production from *Callophyllum Inophyllum* L using Catalyst and Time Variations for Stirring in. In *6th International Conference on Renewable Energy Research and Applications, ICRERA 2017* (Vol. 5, pp. 734–738). San Diego, USA.
- 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>
- 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>
- Hidayat, A., & Adnan, M. A. (2018). Free Fatty Acid Removal on Sludge of Palm Oil using Heterogeneous Solid Catalyst Derived from Palm Empty Fruit Bunch. *International Journal of Renewable Energy Research*, 8(2), 986–993.
- 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>
- Jamilatun, S., & Budiman, A. (2017). Non-Catalytic Slow Pyrolysis of *Spirulina Platensis* Residue for Production of Liquid Biofuel. *International Journal of Renewable Energy Research*, 7(4), 1901–1908.
- Jin, X. (2014). *Catalytic Conversion of Biomass-Derived Polyols to Value-Added*

Chemicals : Catalysis and Kinetics Xin Jin Catalytic Conversion of Biomass-Derived Polyols to Value-Added Chemicals : Catalysis and Kinetics.

- Khammasan, T., & Tippayawong, N. (2018). Light Liquid Fuel from Catalytic Cracking of Beef Tallow with ZSM-5. *International Journal of Renewable Energy Research*, 8(1), 407–413.
- Lindfors, L. P. (2010). High Quality Transportation Fuels From Renewable Feedstock. In *XXIst World Energy Congress Montreal*, (pp. 1–12). Montreal, Canada. Retrieved from <http://www.worldenergy.org/documents/congresspapers/178.pdf>
- 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>
- Mohapatra, S. (2012). Hydrogen Production Technologies with Specific Reference to Biomass. *International Journal of Renewable Energy Research*, 2(3), 416–420.
- Nakagoe, O., Furukawa, Y., & Tanabe, S. (2012). Hydrogen production from steam reforming of woody biomass with cobalt catalyst. In *1th International Conference on Renewable Energy Research and Applications, ICRERA 2012* (pp. 2–5).
- Ramírez-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>
- Santillan-jimenez, E., & Crocker, M. (2012). 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>
- 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).
- 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. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, 158, 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.100>
- Wang, X., Ge, Y., Yu, L., & Feng, X. (2013). Comparison of combustion characteristics and brake thermal efficiency of a heavy-duty diesel engine fueled with diesel and biodiesel at high altitude. *Fuel*, 107, 852–858. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.060>
- 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>