
Co-procesamiento catalítico de aceite de fritura y gasoil en una planta piloto de Hidrodesulfuración de Gasoil

Trabajo de Fin de Grado

Titulación: Grado en Ingeniería Química Industrial

Autor: Héctor de Paz Carmona

Tutora: Andrea Brito Alayón

Curso académico: 2014/2015

Septiembre 2015

Agradecimientos:

Muchas veces me resulta difícil escribir unos agradecimientos en un trabajo, ya que se corre el riesgo de dejar a alguien en el tintero... por lo que lejos de dar un simple “gracias” a todos lo que, de cualquier manera, me hayan ayudado a realizar este trabajo, quiero compartir con ellos esta pequeña contribución a la Ciencia, con una mención especial a mi directora de Trabajo Fin de Grado, Andrea, de la que cada día que pasa, aprendo algo nuevo.

Caminante no hay camino, se hace camino al andar.

(A. Machado)

Índice

Capítulo 1. Resumen	7
Capítulo 2. Introducción	11
2.1. Hidrodesulfuración del gasoil	13
2.2. Situación actual de los biocombustibles	16
2.3. Clasificación de los biocombustibles	16
2.4. Aceites vegetales como materia prima para la obtención de biocombustibles	17
2.5. Biocombustibles procedentes de aceites vegetales: FAME y Green Diesel	19
2.5.1. Transesterificación de los triglicéridos – FAME	19
2.5.2. Hidrotratamiento catalítico de los triglicéridos – HVO	20
2.5.3. Ventajas del Hidrotratamiento catalítico de aceite	22
2.6. Co-procesamiento catalítico de aceite vegetal y gasoil	23
2.7. Catalizadores para el hidrotratamiento catalítico de aceite y gasoil.....	26
2.8. Objetivos del trabajo.....	28
Capítulo 3. Técnicas Experimentales	31
3.1. Materias primas y catalizadores utilizados	33
3.1.1. Aceite de fritura vegetal	33
3.1.2. Gasoil de destilación directa (SRGO)	33
3.1.3. Gas Hidrógeno comercial	33
3.1.4. Catalizadores utilizados	34
3.2. Métodos de Caracterización de las materias primas	34
3.2.1. Densidad a 15°C – ASTM D 4052	35
3.2.2. Viscosidad cinemática a 40°C – ASTM D 445	35
3.2.3. Índice de acidez – ISO 660	35
3.2.4. Azufre – EN ISO 20846	35
3.2.5. Nitrógeno – ASTM 4629	36
3.2.6. Análisis de metales – IP 501	36
3.2.7. Punto de anilina – ASTM D 661	36
3.2.8. Índice de refracción a 20°C – ASTM D 1218	36
3.2.9. Destilación – ASTM D 86/2887	37
3.2.10. Compuestos aromáticos – EN 12916	37
3.3. Caracterización de las materias primas	37
3.4. Instalación experimental	38

3.4.1. Alimentación de reactivos	39
3.4.2. Sistema de reacción	40
3.4.3. Sistema de separación de productos	41
3.4.4. Salida de productos	41
3.4.5. Sistema de control	42
3.5. Procedimiento de operación de la planta piloto	42
3.5.1. Preparación del lecho de reacción	42
3.5.2. Preparación del reactor	43
3.5.3. Test de fugas	44
3.5.4. Pre-sulfuración del catalizador	44
3.5.5. Experimentación en planta piloto	45
3.5.6. Procedimiento de toma de muestras líquidas y gaseosas	47
3.6. Caracterización de los productos obtenidos.....	49
3.6.1. Análisis de los productos líquidos	49
3.6.2. Análisis de los productos gaseosos	50
Capítulo 4. Resultados y Discusión	51
4.1. Influencia del co-procesamiento de aceite de fritura sobre el funcionamiento de la planta piloto de hidrodesulfuración	53
4.2. Influencia del co-procesamiento sobre el producto final obtenido	57
4.2.1. Influencia sobre las características del gasoil desulfurado producto	57
4.2.2. Análisis detallados de los productos formados durante el hidrotratamiento del aceite vegetal de fritura	67
Capítulo 5. Conclusiones	73
Capítulo 6. Bibliografía	79

Capítulo 1. Resumen

Resumen

La disminución progresiva de las reservas de petróleo en todo el mundo y el aumento del consumo de combustibles, promueven la búsqueda y el desarrollo de nuevos combustibles ecológicos.

El Green Diesel o HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) es un biocombustible compuesto principalmente por n-parafinas, que se obtienen a partir del hidrotreamiento catalítico de aceite vegetal en condiciones de alta temperatura y presión. Una prometedora vía para la obtención de este biocombustible a nivel industrial es el co-procesamiento catalítico de aceite vegetal con gasoil en las plantas convencionales de desulfuración de gasoil.

La utilización de aceite vegetal de fritura como biomasa en el co-procesamiento es muy importante, porque se reduce un contaminante para el medio ambiente y se obtiene un biocombustible de valor añadido compatible con el GOA (Gasoil de Automoción).

La experimentación en planta piloto es muy importante para estudiar la viabilidad económica y técnica de los procesos, ya que permite realizar simulaciones de procesos industriales a escala reducida.

El elemento principal de este proceso es el catalizador, porque normalmente representa una parte muy importante del coste del proceso y además ofrece la superficie donde tienen lugar las reacciones químicas de hidrotreamiento del aceite, y las reacciones de HDS (Hidrodeshulfuración) y HNS (Hidrodeshnitricación) del gasoil.

Este Trabajo Fin de Grado, realizado en una planta piloto de hidrodeshulfuración, analiza el proceso de obtención de HVO a partir de un co-procesamiento catalítico de aceite de fritura vegetal con gasoil (20/80), con el objetivo de analizar la viabilidad del proceso y estudiar la influencia del co-procesamiento de aceite sobre las características del gasoil, el funcionamiento de la planta piloto y analizar los productos y subproductos, principalmente n-parafinas y propano, que se forman como resultado de este proceso.

Abstract

The progressive decrease of oil reserves worldwide and the increase of the consumption of fuels, promote the search and the development of new ecological fuels.

The Green Diesel or HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) is a biofuel mainly composed of n-paraffins, which are obtained from the catalytic hydrotreating of vegetable oil in conditions of high temperature and pressure. A promising route for obtaining this biofuel industrially is the catalytic co-processing of vegetable oil with diesel oil in conventional diesel oil desulfurization plants.

The use of waste cooking oil as biomass in the co-processing is very important, because a contaminant for the environment is reduced and a biofuel, with added value, compatible with the GOA (Diesel oil of Automation) is obtained.

The experimentation in a pilot plant is very important to study the economic and technical viability of the process, allowing simulations of industrial processes on a reduced scale.

The main element of this process is the catalyst, because it normally represents a very important part of the cost of the process and offers the surface where the chemical reactions of hydrotreating of the vegetable oil, and HDS (Hydrodesulfurization) and HNS (Hydrodesnitrication) reactions of the diesel oil take place.

This Final Degree Work was done in a hydrodesulfurization pilot plant and analyses the process to obtain HVO from a catalytic co-processing of vegetable cooking oil with diesel oil (20/80), with the aim of analysing the feasibility of the process and study the influence of the co-processing of oil on the characteristics of the diesel oil and the operation of the pilot plant. The products and byproducts, mainly n-paraffins and propane, which are formed as a result of this process have been analysed as well.

Capítulo 2. Introducción

La normativa sobre los límites permitidos de contaminantes en los combustibles de automoción ha hecho que se desarrollen, dentro de las refinerías de petróleo tradicionales, tecnologías y catalizadores para poder eliminar dichos contaminantes en sus productos finales.

Las unidades de hidrotreatmento en las refinerías tienen como objetivo reducir el contenido en azufre de los fuels para cumplir la especificación estándar de este parámetro. Sin embargo, este proceso es en la actualidad una de las mejores tecnologías disponibles para producir biocombustibles a partir de aceites vegetales en una refinería.

Los aceites vegetales se pueden co-procesar o procesar en estas unidades mediante pequeñas adaptaciones. Esta práctica es una forma novedosa para producir un diesel con base “bio” utilizando instalaciones ya existentes, y sin comprometer los motores donde se utilizan o los gases de emisión. A estos fuels (aceites vegetales hidrogenados –HVO–) también se les conoce como combustibles diesel renovables.

2.1 Hidrodesulfuración del gasoil

El contenido máximo de azufre en gasóleos de automoción permitido por el *Real Decreto 61/2006, de 31 de enero, por el que se determinan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocombustibles* vigente en España es de 10 mg/kg, por lo que es necesario una técnica de eliminación de azufre del gasoil con un alto rendimiento, y ésta es el hidrotreatmento catalítico.

Este proceso de catálisis consiste en poner en contacto al gasoil procedente de la destilación del crudo con hidrógeno, en presencia de un catalizador y en condiciones de alta temperatura y alta presión (300-400°C y 70-80 kg/cm²). De esta manera, tienen lugar diversas reacciones de hidrotreatmento en el gasoil, como son:

- **Hidrodesulfuración (HDS):** Los compuestos que reaccionan con el hidrógeno suelen ser: mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos y benzotiofenos, cuyas estructuras se muestran en la Figura 2.1.

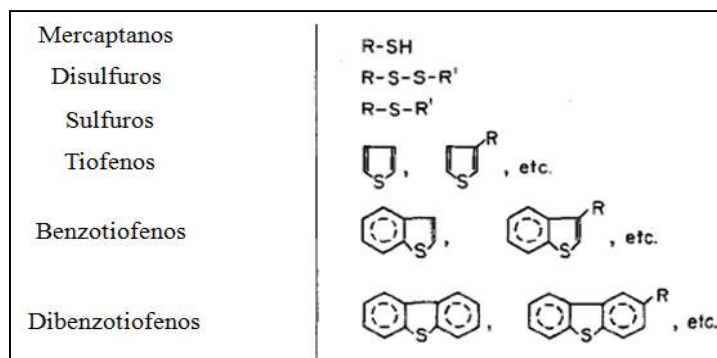


Figura 2.1. Compuestos de azufre típicos en el gasoil (G.C.A. Schuit et al., 1973)

Todas las reacciones de HDS consumen hidrógeno y son de carácter exotérmico, la cantidad de hidrógeno que se consume dependerá de las especies de azufre que están presentes en el gasoil de carga. Como producto de las reacciones químicas que tienen lugar se forma H_2S , que posteriormente será eliminado de la unidad industrial a través de lavados del gasoil con amina.

- **Hidrodesnitrificación o Hidrodesnitrogenación (HDN):** El contenido de compuestos de nitrógeno es pequeño en relación con el de azufre que tiene el gasoil. Algunos de estos compuestos son las piridinas, las quinolinas y los pirroles. Las reacciones de HDN del gasoil son ligeramente más complejas que las de HDS, aunque dependerá de los compuestos de nitrógenos existentes en el gasóleo y del catalizador utilizado en la reacción de hidrotratamiento. El subproducto asociado a este tipo de reacciones es el amoníaco. En la Figura 2.2 se muestran de forma esquematizada algunas reacciones químicas de HDS y HDN que tienen lugar durante el hidrotratamiento de gasoil.
- **Otras reacciones:** En este apartado se encuentran todas las demás reacciones químicas que pueden tener lugar, algunas de ellas son de hidrotratamiento, en las que se produce la eliminación de dobles enlaces de moléculas carbonadas como los aromáticos y de hidrocracking, donde se produce la ruptura de las cadenas de las moléculas formando moléculas más ligeras, estas reacciones dan lugar a un mayor consumo de hidrógeno e incremento de temperatura en el interior del reactor.

Aunque el objetivo de una unidad de hidrodesulfuración de gasoil es sencillo, el proceso industrial para llevarlo a cabo no lo es tanto, englobando una serie de pasos de separación y tratamiento de los productos de la unidad, que permiten separar el gasoil desulfurado producto de otros subproductos de reacción formados como son el ácido sulfhídrico o el amoníaco. La

Figura 2.3 muestra un esquema simplificado de la estructura de una planta de hidrotratamiento de gasoil, en la que se pueden ver los elementos más importantes además del reactor catalítico de la unidad.

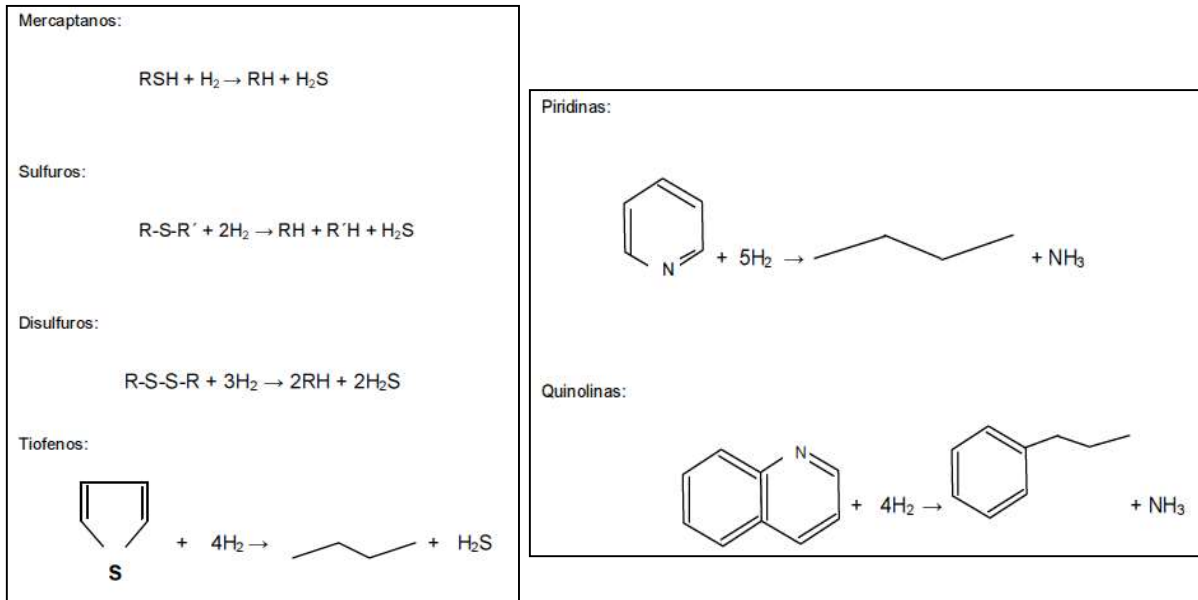


Figura 2.2. Esquema simplificado de algunas reacciones de HDS y HDN

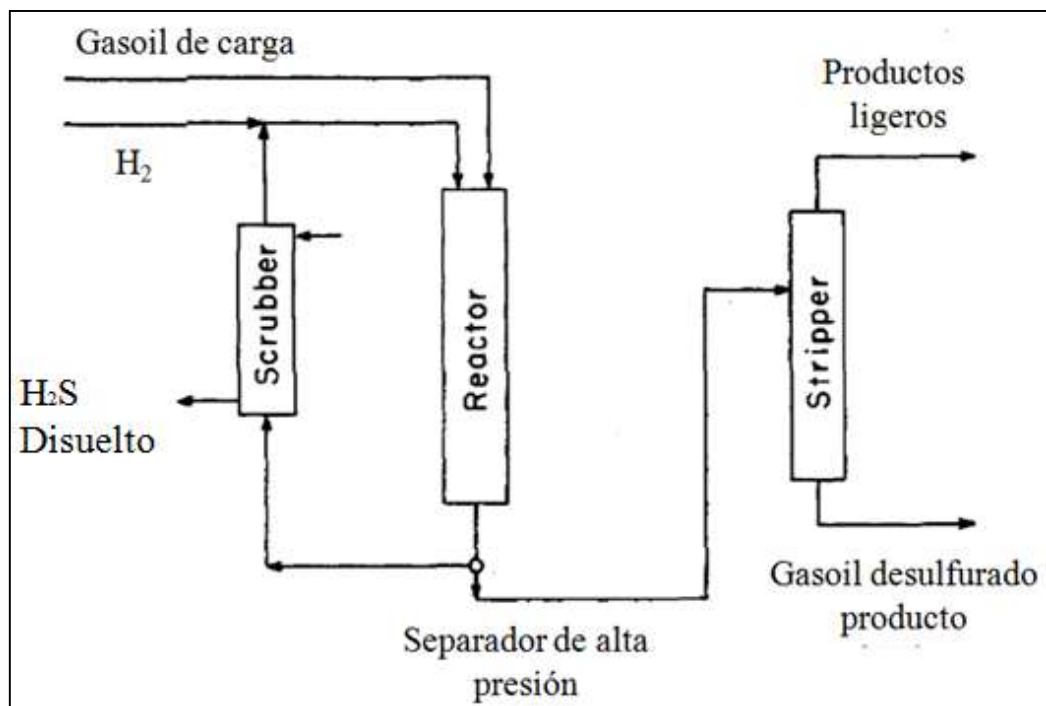


Figura 2.3. Esquema simplificado de una planta industrial de hidrodesulfuración de gasoil (G.C.A. Schuit et al., 1973)

2.2 Situación actual de los biocombustibles

Actualmente, la mayoría de los combustibles utilizados en todo el mundo son de origen fósil. El aumento de su consumo, asociado al crecimiento de la población y al desarrollo de sociedades cada vez más industrializadas; la disminución de las reservas mundiales de petróleo y el gran impacto medioambiental que tiene su uso, sobre todo con el incremento de gases de efecto invernadero como el CO₂, promueven la búsqueda y el desarrollo de nuevas fuentes de energía respetuosas con el medio ambiente como son la eólica y solar, entre otras, y de combustibles limpios como son los biocombustibles (A. Talebian-Kiakalaieh et al., 2013).

Con el fin de disminuir la dependencia energética, fomentar el uso de energía procedente de fuentes renovables y reducir los gases de efecto invernadero, el Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea (UE), aprobaron la *Directiva 2009/28/CE*, por la que se establece, entre otros, el objetivo de alcanzar una cuota del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo total de energía de la UE en 2020 y el objetivo de que, al menos, un 10% de la energía consumida por el transporte en cada Estado miembro, sea de origen renovable para el año 2020.

Los biocombustibles que podrían ayudar a que se logre este último objetivo, son los biocombustibles líquidos tales como el bioetanol o biodiesel, teniendo especial interés este último, debido a la creciente demanda de gasoil que se está experimentando en el viejo continente estos últimos años, en detrimento de la demanda de gasolina.

Esta situación justifica la búsqueda, investigación y desarrollo de nuevos biocombustibles líquidos que sean complementarios al Gasoil de Automoción (GOA), como son: el FAME (Fatty Acid Methyl Ester), el biodiesel Fischer-Tropsch o el Green Diesel.

2.3 Clasificación de los biocombustibles

Atendiendo a la materia prima y tecnología utilizada para su producción, los biocombustibles pueden clasificarse por generaciones según:

- Primera generación. La materia prima utilizada está formada por las partes alimenticias de las plantas, que poseen un alto contenido en almidón, azúcares y/o aceites. Algunos ejemplos de materias primas son: aceite de girasol, aceite de palma, aceite de ricino, aceite de coco, aceite de soja, caña de azúcar, remolacha, etc. Para la producción de

estos biocombustibles se utiliza tecnología convencional como es la fermentación, la transesterificación o la digestión anaerobia.

- Segunda generación. En este caso, la materia prima que se usa está formada por residuos agrícolas y forestales compuestos principalmente por celulosa, tales como: hojas y ramas secas de árboles, paja de trigo, bagazo de la caña de azúcar, etc. La tecnología utilizada en este caso es algo más compleja que la empleada en los biocombustibles de primera generación, siendo algunos ejemplos de ella el proceso Fischer-Tropsch o la sacarificación-fermentación.
- Tercera generación. Como materia prima se utilizan materiales vegetales no alimenticios de crecimiento rápido, con una alta densidad energética almacenada en sus componentes químicos, conocidos también como cultivos energéticos. Algunos ejemplos son: pastos perennes, plantas de crecimiento rápido o microalgas. La tecnología para la obtención de biocombustibles a partir de estas materias primas se encuentra en fase de desarrollo, logrando producirse pero a pequeña escala.

2.4 Aceites vegetales como materia prima para la obtención de biocombustibles

Desde el siglo XIX, el científico alemán de origen francés Rudolf Christian Karl Diesel (1858-1913) utilizó aceites vegetales como combustible para sus motores Diesel, lo que demostró la validez de este producto vegetal como alternativa a los combustibles líquidos de origen fósil.

Los aceites vegetales están compuestos principalmente por triglicéridos o ésteres de la glicerina con ácidos grasos, por lo que son una materia prima ideal para la obtención de biocombustibles (R. Sotelo-Boyás et al., 2012). La Tabla 2.1 muestra una relación de la proporción habitual de los componentes de un aceite vegetal.

Tabla 2.1. Componentes más importantes de los aceites vegetales

Compuesto	% Peso
Glicéridos (Tri-/Di-/Mono-glicéridos)	95-98%
Ácidos Grasos Libres	0,1-3%
Fosfolípidos	0,1-3%
Insaponificables	0,2-2%

Las cadenas de los ácidos grasos de los triglicéridos, cuya estructura tipo se muestra en la Figura 2.4, pueden estar saturadas, mono-insaturadas o poli-insaturadas.

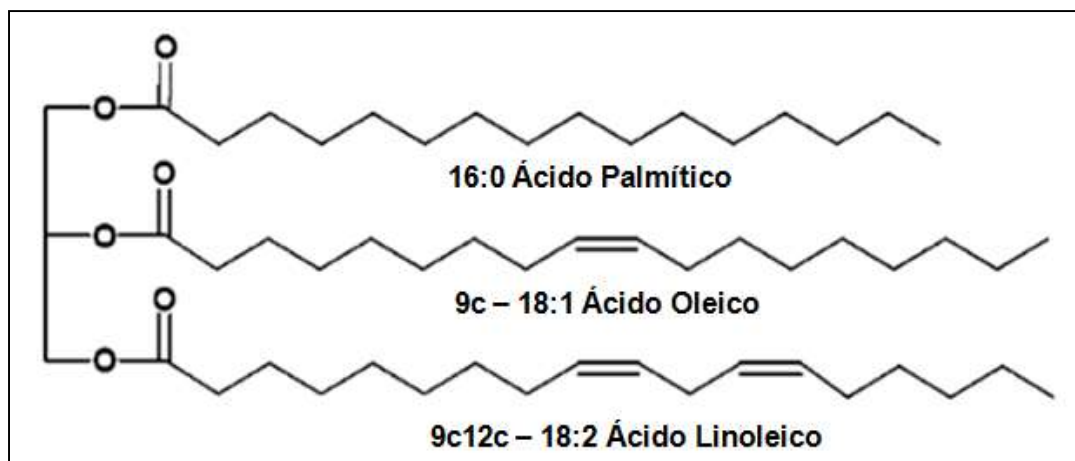


Figura 2.4. Ejemplo de estructura tipo de un triglicérido (B. Donnis et al., 2009)

Estos ácidos grasos que forman las cadenas de los triglicéridos, pueden clasificarse dependiendo de la longitud y del grado de insaturación de las mismas (R. Sotelo-Boyás et al., 2012). En la Tabla 2.2 se encuentran clasificados los principales ácidos grasos presentes en algunos aceites vegetales comunes en nuestra dieta.

Tabla 2.2. Clasificación y Perfil de ácidos grasos (R. Sotelo-Boyás et al., 2012)

Ácido Graso	Estructura	Aceite de Girasol	Aceite de Palma	Aceite de Oliva
Mirístico	C 14:0	-	2,5	-
Palmítico	C 16:0	6,5	40,8	11
Palmitoleico	C 16:1	0,2	-	0,8
Esteárico	C 18:0	5,8	3,6	3
Oleico	C 18:1	27	45,2	75,2
Linoleico	C 18:2	60	7,9	9,5
Linolenico	C 18:3	0,2	-	0,5
Araquídico	C 20:0	0,3	-	-

Son muchos los tipos de aceites vegetales que pueden utilizarse para la obtención de biocombustibles, tanto aceites comestibles (aceite de girasol, de oliva, de soja, etc.) como no comestibles (aceite vegetal de fritura, de Jatrofa, etc.). Sin embargo, el encarecimiento de los alimentos asociado a la utilización de aceites de uso alimentario para la producción de biocombustibles, ha tenido una gran repercusión social, dando lugar a que en los últimos años se debatiera ampliamente el efecto que tendría esta práctica en la sociedad actual (D. Pimentel et al., 2009 y S. Srinivasan et al., 2009), lo que ha hecho que se reduzca el uso de aceites alimenticios como materia prima para la producción de biocombustibles.

Los aceites no comestibles, como es el caso del aceite de fritura o los procedentes de cultivos energéticos, se han convertido en una buena alternativa como materia prima, ya que

mediante su uso, no sólo se elimina un residuo contaminante para el medio ambiente, que mal gestionado, puede acabar en las estaciones depuradoras incrementando el coste de depuración de las aguas y su contaminación, sino que se obtiene un producto biocombustible de alto valor añadido complementario al GOA, combustible utilizado en los actuales motores Diesel.

2.5 Biocombustibles procedentes de aceites vegetales: FAME y Green Diesel

Según se van desarrollando energías alternativas a los combustibles fósiles, van apareciendo nuevos tipos de biocombustibles diferentes del tradicional biodiesel compuesto por metil ésteres de ácidos grasos, como puede ser el Green Diesel.

2.5.1 Transesterificación de los triglicéridos - FAME

El camino más comúnmente utilizado para transformar el aceite vegetal en un biocombustible, es el proceso conocido como transesterificación, en el que se ponen en contacto a los triglicéridos del aceite con un alcohol de cadena corta, habitualmente metanol o etanol, en presencia de un catalizador básico como la NaOH o el KOH, dando lugar a la formación de FAME's (Fatty Acid Metil Ester) o metil ésteres de ácidos grasos y glicerina (S. Bezergianni et al., 2013). La Figura 2.5 muestra un esquema de la reacción química de transesterificación de un triglicérido.

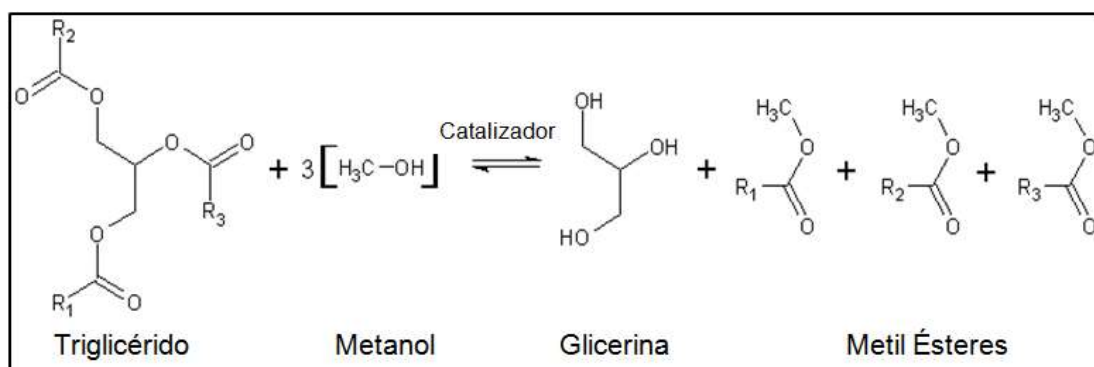


Figura 2.5. Reacción de transesterificación (J.M. Encinar et al., 2005)

Como se puede observar en la figura, por cada molécula de triglicérido que reacciona se forman tres metil ésteres de ácidos grasos y una de glicerina, la cual tiene utilidad en el mundo de la cosmética o para su reformado con el fin de obtener otras materias primas de interés como es el hidrógeno.

2.5.2 Hidrotratamiento catalítico de los triglicéridos – HVO

Una alternativa al FAME es el Green Diesel o HVO (Hydrotreated Vegetable Oil), que consiste en un biocombustible formado principalmente por n-parafinas, que se obtiene a partir del hidrotratamiento catalítico del aceite vegetal en condiciones de alta temperatura y presión (300-400 °C y 50-80 bar de presión) (S. Bezergianni et al., 2013).

El mecanismo del hidrotratamiento de los triglicéridos es más complejo que el de la transesterificación, y podría resumirse en los siguientes pasos (B. Veriansyah et al., 2012 y S.K. Kim et al., 2014):

1. Saturación del triglicérido. La molécula del triglicérido del aceite se hidrogena, eliminando las insaturaciones de los ácidos grasos que la constituyen.
2. Rotura del triglicérido. Una vez hidrogenado, el triglicérido se rompe produciendo de una molécula de propano y 3 ácidos carboxílicos como producto intermedio de reacción.
3. Formación de las n-parafinas. Los ácidos carboxílicos continúan reaccionando con hidrógeno, eliminándose el oxígeno de la cadena en forma de CO₂, CO y/o H₂O, dando lugar a la formación de n-parafinas lineales.

La Figura 2.6 muestra de forma esquemática un ejemplo de reacciones de hidrotratamiento.

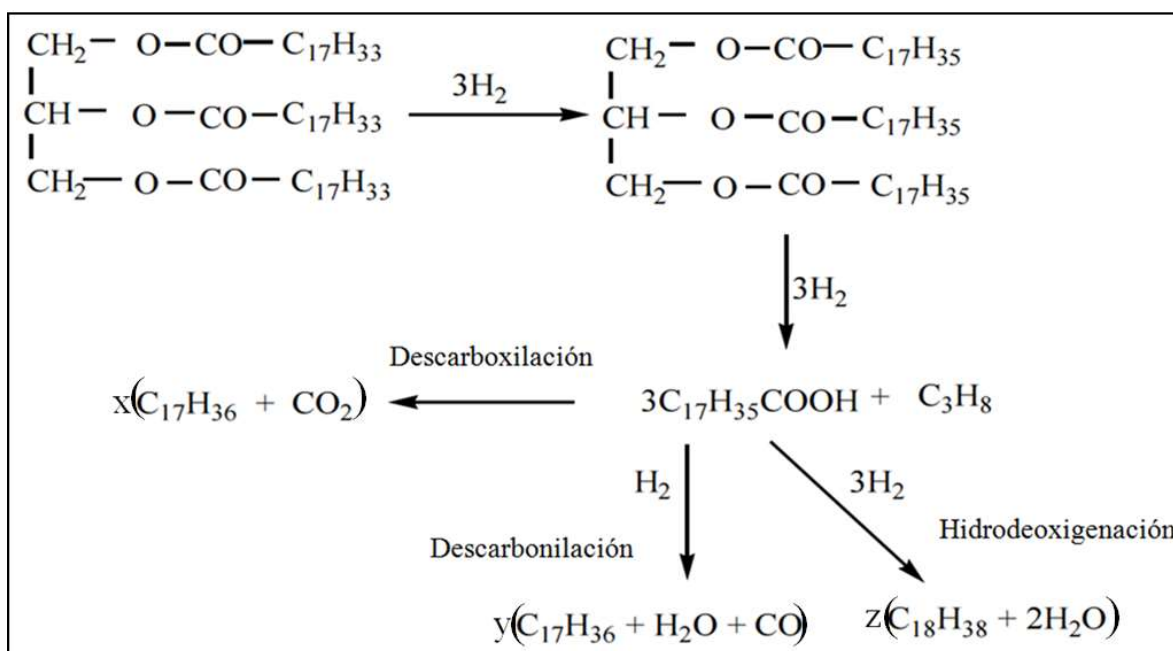


Figura 2.6. Reacciones de formación de HVO (R. Sotelo-Boyás et al., 2012). ($x + y + z = 3$)

S.K. Kim et al., 2014 describen ampliamente las 3 reacciones químicas diferentes que dan lugar a la formación de las n-parafinas, las cuales se diferencian principalmente en el mecanismo utilizado para la eliminación del oxígeno de la cadena del ácido graso. De esta manera, se tienen:

- Hidrodeoxigenación (HDO): se produce la formación de dos moléculas de H₂O por cada molécula de n-parafina formada, la cual mantiene el mismo número de carbonos que el ácido graso original. Es la ruta que mayor consumo de hidrógeno tiene.
- Descarboxilación: se produce una molécula de CO₂ por cada molécula de n-parafina formada y tiene lugar un acortamiento de la cadena de la misma, teniendo un número impar de carbonos en su estructura.
- Descarbonilación: se forma una molécula de CO y otra de H₂O por cada molécula de n-parafina formada. Al igual que con la Descarboxilación, se produce un acortamiento de la cadena del ácido graso que originó la n-parafina lineal.

Dependiendo de las condiciones de operación utilizadas para hidrotratar el aceite, así como del catalizador empleado, el hidrotratamiento seguirá unos mecanismos u otros. De esta manera, cuando se hidropcesa aceite vegetal puro, se favorece el camino de la Hidrodeoxigenación en condiciones de altas presiones y temperaturas moderadas, dando lugar a un aumento del consumo de hidrógeno. Por el contrario, a temperaturas altas se favorecen las reacciones de Descarboxilación y Descarbonilación, donde el consumo de hidrógeno es menor y son de naturaleza de craqueo (M. Al-Sabawi et al., 2012).

Los mecanismos de eliminación de oxígeno también afectan al tipo de producto que se forma. De esta manera, se tiene que las reacciones de Descarbonilación y Descarboxilación producen n-parafinas de un número impar de carbonos (habitualmente de 15 y 17 carbonos) y la reacción de Hidrodeoxigenación produce n-parafinas con un número par de carbonos (C16, C18) en su cadena.

Los compuestos gaseosos que se forman durante el proceso de eliminación de oxígeno del triglicérido, como son el CO y el CO₂, también pueden afectar al catalizador utilizado, pudiendo bloquear de forma temporal algunos de los centros activos del catalizador, disminuyendo ligeramente su actividad durante el procesamiento con hidrógeno del aceite vegetal (B. Donniss et al., 2009).

2.5.3 Ventajas del Hidrotratamiento catalítico de aceite

El HVO ofrece muchas ventajas respecto a los biocombustibles producidos a partir de procesos tradicionales como es la transesterificación. Algunas de ellas son las siguientes (S. Mikkonen et al., 2008):

- **Flexibilidad:** Se puede utilizar con prácticamente cualquier tipo de aceite vegetal para producir HVO, tanto comestible como no comestible. El índice de acidez del aceite vegetal de partida no supone un gran problema para el hidrotratamiento.
- **Compatibilidad:** El HVO es compatible con los motores existentes actualmente, siendo un complemento al GOA convencional.
- **Calidad:** Se obtiene un biocombustible de carácter parafínico con un alto índice de cetano y con unos valores de densidad y viscosidad inferiores al FAME tradicional.
- **Subproductos:** No se producen subproductos líquidos como la glicerina, sino propano, el cual es un biocombustible gaseoso de gran valor añadido desde el punto de vista energético.

La Tabla 2.3 recoge las propiedades típicas de los biocombustibles comentados, así como las especificaciones técnicas del gasoil a nivel europeo.

Tabla 2.3. Propiedades de algunos biocombustibles (S. Bezergianni et al., 2013)

Análisis	FAME - Biodiesel	HVO - Green Diesel	Gasoil Standard Mín. /Máx.
Densidad a 15°C (g/ml)	0,855 – 0,900	0,770 – 0,830	0,800 – 0,845
Azufre (mg/kg)	0 – 0,012	< 10	Máx. 10
Índice de Cetano	58,3	50 – 105	Mín. 46
Punto Flash (°C)	96 – 188	68 – 120	60 – 170
Contenido de Agua (mg/kg)	28,5 – 500	42 – 95	Máx. 200
Viscosidad a 40°C (cSt)	3,89 – 7,90	2,5 – 4,15	2 – 4,5
Periodo de Inducción (h)	0,9 – 10,9	> 22	Mín. 6
POFF (°C)	(-13) – 15	> 20	-5 – 5
Punto de nube (°C)	(-3) – 17	(-25) – 30	-5 – 12

Se observa que el HVO, además de lo comentado anteriormente, es un biocombustible con un periodo de inducción por encima de 22 horas, algo que no ocurre con el biodiesel tradicional, y que limita, en parte, la mezcla del FAME con el Gasoil procedente de fuentes fósiles.

Otro aspecto que debe tenerse en cuenta en la obtención de HVO son las propiedades del frío, ya que al tratarse de un biocombustible de carácter parafínico, puede tener valores de POFF (Punto de Obstrucción Filtro Frío) y de punto de nube por encima de las especificaciones del gasoil, siendo necesaria una etapa posterior de isomerización de las n-parafinas o adición de algún aditivo para disminuir dicho valor. (S. Bezergianni et al., 2014).

2.6 Co-procesamiento catalítico de aceite vegetal y gasoil

El co-procesamiento catalítico de aceite vegetal con gasoil en una unidad de hidrodesulfuración de gasoil industrial, se postula como una de las mejores vías de obtención de HVO, pues no sólo se obtiene un biocombustible de alto valor añadido, como ya se ha comentado, sino que se puede aprovechar la estructura de refino existente en las refinerías de crudo actuales para su obtención, teniendo unos costes de inversión y operativos bajos (B.S. Rana et al., 2013), además de tener la posibilidad de eliminar un residuo contaminante para el medio ambiente, en el caso de que se utilicen aceites procedentes de procesos de fritura como biomasa para el co-procesamiento.

Hasta ahora, los estudios de obtención de HVO que se presentan en la bibliografía, consisten en pruebas en escala planta piloto en las que se han utilizado tanto aceites vegetales puros, (D. Kubicka et al., 2010, A. Guzmán et al., 2010 y C. Liu et al., 2013) como mezclas de aceites en diferentes porcentajes con un producto derivado del petróleo como un gasoil (R. Tiwari et al., 2011, B.S. Rana et al., 2013 y S. Bezergianni et al., 2014). Un esquema de una planta piloto tipo utilizada en algunos de estos trabajos se muestra en la Figura 2.7.

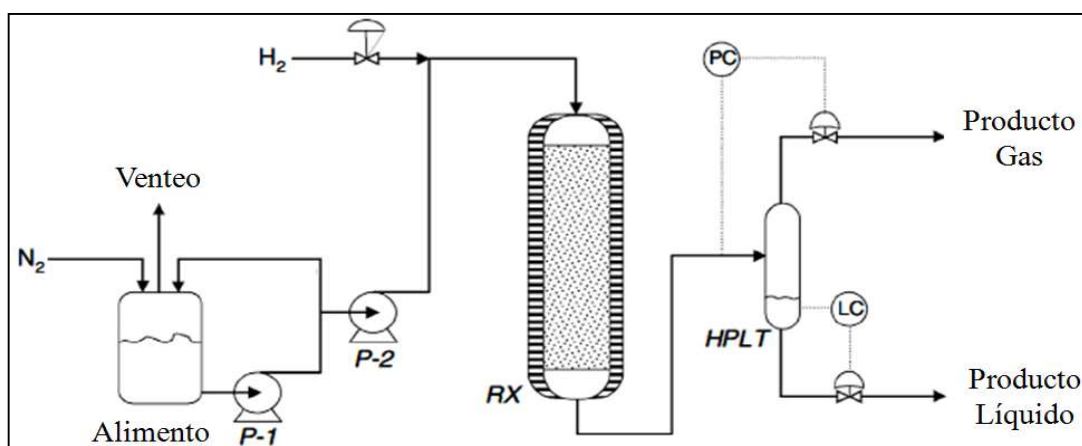


Figura 2.7. Esquema Planta piloto tipo (S. Bezergianni et al., 2014)

Como se observa en la Figura, las plantas piloto de hidrotratamiento disponen de un tanque de alimentación, donde se almacenan los reactivos líquidos; un reactor catalítico, RX, en el que tienen lugar las reacciones químicas de hidrotratamiento de la carga y un sistema separador gas-líquido, HPLT, donde se separan los productos líquidos y gaseosos que se forman en la planta piloto.

Los resultados obtenidos por los diferentes experimentos llevados a cabo en la bibliografía, ponen de manifiesto la viabilidad del co-procesamiento de aceites vegetales con gasóleos, con una mención especial a la utilización de materias primas no comestibles como son los aceites de fritura, obteniéndose un biocombustible compatible con el GOA convencional, así como otros subproductos de valor añadido.

Existe muy poca información publicada en la bibliografía al respecto de pruebas industriales. En un proyecto de la Refinería de CEPSA en Tenerife en colaboración con la Universidad de La Laguna, que le da marco a la prueba en planta piloto que se presenta en este trabajo, se han realizado dos pruebas de co-procesamiento catalítico de aceite de fritura con gasoil en una unidad industrial real de hidrosulfuración de gasoil, parte de cuyos resultados se han presentado en varios congresos de investigación (H. de Paz-Carmona et al., 2014 y M.A. Romero et al., 2015). En la Tabla 2.4 se muestran las condiciones generales de operación utilizadas en cada una de esas dos pruebas a escala industrial.

Tabla 2.4. Condiciones de operación de los Test industriales

Variable	Test 1	Test 2
Marcha de la unidad (bbl/d, barriles por día)	12.000	17.000-21.000
Azufre en el refinado (ppm)	< 10	< 10
Tipo de producto	GOA	GOA
Aceite inyectado (t)	111,70	262,90
Caudal medio de aceite (t/h)	6,26	5,40

En líneas generales se pudo comprobar la viabilidad técnica de este co-procesamiento a nivel industrial. La Figura 2.8 muestra un esquema simplificado del proceso de co-procesamiento catalítico de aceite de fritura utilizado a esta escala.

Como se puede apreciar, el co-procesamiento de aceite se realizó como una inyección de aceite en el gasoil de carga de la unidad, dando lugar a la formación de HVO como producto principal y a CO, CO₂, H₂O y propano como subproductos gaseosos.

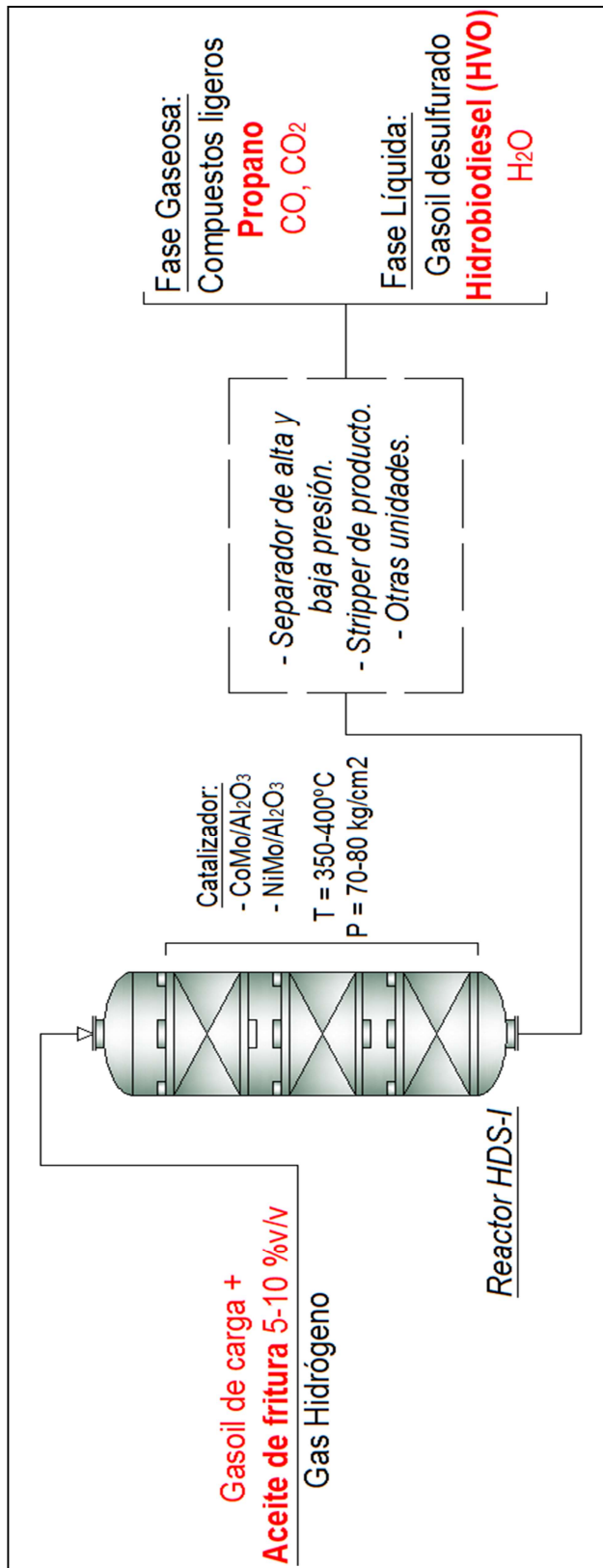


Figura 2.8. Diagrama simplificado del co-procesamiento catalítico de aceite de fritura y gasoil a escala industrial

La utilización de aceite frito como biomasa durante el co-procesamiento, se justifica teniendo en cuenta el gran volumen de aceites de fritura (300-400 t/mes en la isla de Tenerife) producido por todo el complejo hotelero y de restauración existente en las Islas Canarias, residuos que hasta ahora se enviaban a la península para la producción de FAME y cuya mala gestión podía hacer que acabaran en las EDAR (Estación Depuradora de Agua Residual) como ya se ha comentado.

En definitiva, con el co-procesado de aceite con gasoil a escala industrial, se quiere aprovechar las mismas condiciones de reacción (Presión 70-80 kg/cm² y Temperatura 350-400°C) utilizadas para la hidrodesulfuración del gasoil hasta los 10 ppm de azufre, especificación para el GOA en Europa, para hidrotreatar los aceites vegetales junto con la HDS del gasoil, y convertirlo en otros productos, principalmente n-parafinas, que produce un valor añadido en los productos finales del proceso además de eliminar un residuo.

2.7 Catalizadores para el hidrotreatment catalítico de aceite y gasoil

El elemento principal del proceso de hidrotreatment del gasoil con o sin aceite es el catalizador, ya que ofrece la superficie activa en la que tienen lugar tanto las reacciones químicas de HDS y HDN del gasoil, así como las del hidrotreatment del aceite. Para el caso del co-procesamiento, el gasoil final obtenido puede considerarse que contiene un porcentaje de biocombustible, ya que la alimentación a la planta está formada por un producto derivado del petróleo y por una biomasa residual como es el aceite vegetal de fritura, con la ventaja añadida de utilizar un producto contaminante para el medio ambiente, ayudando a su reducción.

Los catalizadores en general, suelen estar formados por tres tipos de elementos diferentes, que son:

- Soportes: cuya función es servir de almacén sobre el cual se deposita el agente catalítico activo. Se considera que tienen poca o ninguna actividad catalítica, y son los encargados de aportar porosidad y estabilidad al catalizador.
- Agente catalítico activo: sustancia encargada de catalizar el proceso aumentando la velocidad de reacción.
- Promotores: sustancias aditivas que aumentan la actividad del catalizador, evitando la pérdida de superficie durante el uso del catalizador o inhibiendo reacciones desfavorables para el mismo.

Para las reacciones de HDS del gasoil a nivel industrial, es habitual que se utilicen catalizadores de Níquel/Molibdeno (NiMo) o Cobalto/Molibdeno (CoMo) sobre Alúmina (Al_2O_3), dónde este último actúa como soporte y el agente catalítico activo está formado por sulfuros de NiMo o CoMo. Estos catalizadores presentan propiedades que justifican su empleo como son su bajo coste, elevada actividad por unidad de volumen de lecho y su buena capacidad de eliminación de grupos funcionales que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno sin sufrir desactivación por envenenamiento.

Como se detalla en la bibliografía (M. Al-Sabawi et al., 2012 y B. Veriansyah et al., 2012), los catalizadores NiMo y CoMo sobre un soporte de alúmina son también los que mayor rendimiento de conversión de triglicéridos a n-parafinas producen, con valores que oscilan entre un 80-93% cuando se trata de aceite puro, lo que justificaría su utilización durante un co-procesamiento de aceite con gasoil, pues no sólo garantizaría la desulfuración del gasoil sino el completo hidrotratamiento del aceite.

Otro aspecto que no puede perderse de vista cuando se trabaja con catalizadores es su desactivación, causada principalmente por contaminantes o inhibidores que puedan estar presentes en las cargas de alimentación de los reactores catalíticos. La desactivación de los catalizadores puede tener lugar de tres formas diferentes, que son:

- Envenenamiento: corresponde a una pérdida de actividad por adsorción química de reactivos, productos o impurezas que ocupan y bloquean los centros catalíticos activos. Este tipo de desactivación puede ser tanto reversible como irreversible.
- Ensuciamiento: referido a la disminución de la actividad catalítica como consecuencia de la deposición física de especies químicas sobre la superficie catalítica, que cubren o bloquean los centros catalíticos del catalizador. Lo habitual es que estas impurezas estén constituidas en su mayoría por depósitos carbonosos o coque, que pueden ser fácilmente eliminados a través de una regeneración térmica.
- Envejecimiento/Sinterización: hace referencia a una pérdida de actividad asociada a una transformación de la estructura de la superficie del catalizador, debido a incrementos de temperaturas locales o por acción del medio de reacción.

La actividad de los catalizadores de hidrotratamiento disminuye durante las reacciones que catalizan. Este hecho determina de forma prioritaria su aplicación, tanto en lo que respecta a la tecnología de los procesos en los que se emplea como a su economía. Los

catalizadores de NiMo ó CoMo, empleados en la industria petroquímica se enfrentan a dos tipos de venenos presentes en las alimentaciones tratadas. Por un lado, los compuestos de nitrógeno y oxígeno poseen una elevada capacidad de desactivación de los catalizadores, y por otro lado, el sulfuro de hidrógeno, producto de las reacciones de hidrodesulfuración, inhibe también otras reacciones. La presencia de metales puede provocar reacciones paralelas que los deposite sobre el catalizador bloqueando sus centros activos.

La formación de depósitos carbonosos desempeña un papel importante en la desactivación de este tipo de catalizadores, siendo ésta función de la alimentación del proceso y de las condiciones de reacción. En la operación típica en un lecho fijo, el descenso de actividad se compensa con la alteración de algún parámetro de reacción, generalmente la temperatura. Finalmente, el catalizador debe ser desechado o regenerado, con la consiguiente interrupción de la operación. La frecuencia del proceso de regeneración y su efecto depende de la propia naturaleza del catalizador y de la alimentación. La regeneración se efectúa mediante combustión in situ de los depósitos carbonos en una corriente rica en oxígeno. La composición del regenerante está lógicamente relacionada con la necesidad de evitar incrementos excesivos de la temperatura que puedan dañar al catalizador.

En la bibliografía se encuentra que para co-procesamientos de aceites vegetales de fritura con gasóleos (M. Al-Sabawi et al., 2012), los catalizadores utilizados (NiMo/CoMo), tienen suficiente capacidad catalítica para acometer las reacciones de hidrotratamiento del aceite, sin perjuicio de las de HDS y HDN del gasoil. No obstante, hay pocos estudios al respecto, por lo que sería necesario seguir investigado en este tema de cara a poder conocer, con mayor precisión, el efecto que un posible aumento de la temperatura o la producción de subproductos gaseosos pueda producir en la superficie del catalizador, fruto del co-procesamiento de aceite vegetal.

2.8 Objetivos del trabajo

El presente proyecto se encuadra en uno más amplio, que pretende la obtención de biocombustibles utilizando las tecnologías y procesos ya existentes en la industria del refino del petróleo, incorporando aceite de fritura a la alimentación tradicional. Es un proceso innovador, ya que la cadena de producción de combustibles para automoción de origen vegetal sigue un proceso de producción diferente al convencional.

Su objetivo general es analizar el proceso de obtención de Hidrobiodiesel o HVO en una planta piloto de hidrodesulfuración de gasoil, por medio de un co-procesamiento catalítico de aceite de fritura con gasoil de destilación directa en condiciones de alta temperatura y presión.

Teniendo en cuenta los antecedentes encontrados, se plantean los siguientes objetivos específicos que se quieren alcanzar con éste Trabajo Fin de Grado asociado a la carrera de Grado en Ingeniería Química Industrial de la Escuela Superior de Ingeniería y Tecnología de la Universidad de La Laguna:

- Estudio de la influencia del co-procesamiento de aceite de fritura vegetal con gasoil sobre el funcionamiento de la planta piloto de hidrotratamiento para desulfuración de gasoil.
- Estudio de la influencia del co-procesamiento de aceite de fritura vegetal con gasoil sobre las propiedades del gasoil desulfurado producto obtenido en la planta piloto de hidrotratamiento.
- Análisis de los productos y subproductos líquidos y gaseosos formados como consecuencia del co-procesamiento catalítico de aceite vegetal, principalmente constituidos por n-parafinas o HVO y gases ligeros tales como: C_3H_8 , CH_4 , CO_2 y CO .

Capítulo 3. Técnicas Experimentales

En este apartado del trabajo se van a comentar: materias primas utilizadas, su caracterización, los catalizadores utilizados, la descripción de la planta piloto utilizada, los procedimientos de operación y la caracterización de los productos obtenidos.

3.1 Materias primas y catalizadores utilizados

Se realizó un co-procesamiento catalítico de aceite de fritura vegetal con gasoil de carga de una unidad de hidrotratamiento, en una planta piloto de hidrodesulfuración, por lo que las materias primas utilizadas son: Aceite de fritura vegetal, Gasoil de destilación directa, Gas Hidrógeno comercial y los diferentes lechos catalíticos.

3.1.1 Aceite de fritura vegetal

El aceite de fritura utilizado fue recolectado de hogares y restaurantes locales. Para eliminar los restos de alimentos y residuos de fritura, se le realizó una operación de filtración, y posteriormente, se almacenó en un depósito en ausencia de luz y humedad para evitar su degradación.

Los aceites de fritura son complicados de estudiar, ya que sus propiedades no sólo se han visto modificadas al sufrir procesos de fritura, sino que dependen de los aceites vegetales de origen, que generalmente, serán una mezcla de los aceites más utilizados en nuestra dieta, como son: oliva, girasol y soja.

3.1.2 Gasoil de destilación directa (SRGO)

El gasoil de destilación directa o SRGO (Straight Run Gas Oil), es un gasoil ligero procedente de una de las fracciones de la destilación del crudo. Constituye una buena materia prima para la obtención de combustibles tales como gasoil de automoción, gasoil eléctrico, etc. El gasoil utilizado en la planta piloto proviene de una de las unidades de las refinerías que CEPSA tiene en el territorio español.

3.1.3 Gas Hidrógeno comercial

Para realizar el hidrotratamiento de las materias primas, se han utilizado balas con gas hidrógeno comercial, que tienen una pureza superior al 99% en volumen de hidrógeno.

3.1.4 Catalizadores utilizados

En el lecho catalítico de la planta piloto se utilizó un catalizador comercial de Níquel y Molibdeno con un soporte de Alúmina, cuya notación es NiMo/Al₂O₃, el cual es un catalizador empleado normalmente en las unidades industriales de hidrodesulfuración de gasoil. El catalizador fue suministrado en forma extrudada y con tres lóbulos o trilobular. En la Figura 3.1 se muestran una imagen captada por microscopía electrónica de barrido (MEB) del catalizador utilizado en la planta piloto. Ésta imagen ha sido tomada en las instalaciones del SEGAI de la Universidad de La Laguna (ULL).

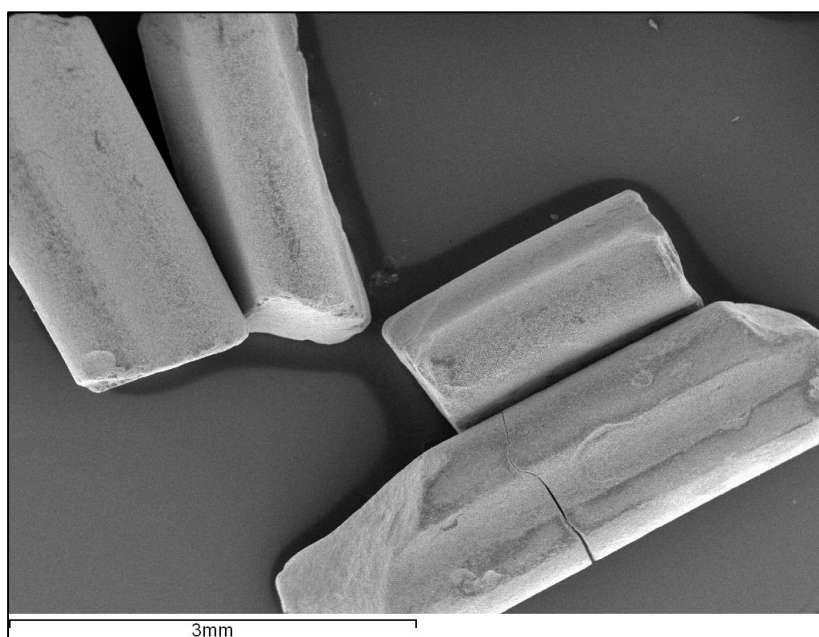


Figura 3.1. Imagen del catalizador tomada por MEB.

3.2 Métodos de Caracterización de las materias primas

Para caracterizar las materias primas líquidas se han medido las siguientes propiedades:

- Densidad a 15 °C (kg/l).
- Viscosidad cinemática a 40°C (mm²/s).
- Azufre (mg/kg, mg/l).
- Nitrógeno (mg/kg, mg/l).
- Índice de Acidez (sólo para aceite de fritura, mg KOH/g).
- Análisis de metales (sólo para aceite de fritura, mg/kg).
- Índice de refracción (sólo para el gasoil).
- Destilación (sólo para el gasoil, %v/v recogido – temperatura).

- Composición de aromáticos (sólo para el gasoil, %m/m)

Todos los análisis realizados tanto a las materias primas como a los productos de la planta piloto, fueron hechos por el personal de análisis de los laboratorios del Centro de Investigación de CEPSA en Madrid. A continuación, se comentan las técnicas características empleadas para cada uno de estos análisis, haciendo especial hincapié en la definición de cada característica así como en la normativa utilizada para su determinación.

3.2.1 Densidad a 15°C – ASTM D 4052

La densidad no es más que la relación que existe entre la masa y el volumen de una sustancia. Es un parámetro dependiente de la temperatura y que normalmente se especifica a 15°C. La densidad de una sustancia está fuertemente correlacionada con otros parámetros como pueden ser: número de cetano, contenido en aromáticos, viscosidad y destilación.

3.2.2 Viscosidad cinemática a 40°C – ASTM D 445

La viscosidad puede definirse como la resistencia de una sustancia a fluir sobre una superficie y además, es una propiedad que también es dependiente de la temperatura, con la tendencia a disminuir conforme ésta aumenta. Este parámetro es de gran importancia, pues constituye un factor a tener en cuenta a la hora de elegir el sistema de impulsión de los fluidos líquidos.

3.2.3 Índice de acidez – ISO 660 (sólo para aceite)

El índice de acidez de un aceite hace referencia a su contenido en ácidos grasos libres, y es indicativo de cuanto de degradado está el aceite, de tal manera, que cuanto más alto sea, más degradado estará el aceite.

En el caso particular de los aceites fritos, la rotura de los triglicéridos, dando lugar a ácidos grasos libres, es consecuencia de los procesos de fritura a los que es sometido el aceite durante la elaboración de los alimentos.

3.2.4 Azufre – EN ISO 20846

El azufre se encuentra de forma natural en los combustibles derivados del petróleo como es el gasoil. Su determinación es de gran importancia pues permite establecer las

condiciones de operación en los procesos industriales que tienen como resultado la eliminación de este elemento y sus derivados.

3.2.5 Nitrógeno – ASTM D 4629

Con el nitrógeno ocurre igual que con el azufre, es decir, que se encuentra de forma natural en los combustibles, pero a diferencia de éste, las concentraciones son mucho menores, aunque es cierto que el mecanismo de eliminación de nitrógeno de los combustibles es más complejo que el del azufre.

3.2.6 Análisis de metales – IP 501 (sólo para el aceite)

A través de un análisis de ICP-OES (Plasma de acoplamiento inductivo con un espectrofotómetro de emisión óptico) se pueden medir los metales presentes en el aceite. Si bien es verdad que se trata de un alimento y tendría que descartarse la presencia de metales pesados, debe asegurarse, pues podría estar adulterado con aceites lubricantes que tienen grandes cantidades de metales pesados como son el Pb y el V entre otros, que podrían causar el envenenamiento del catalizador, con la consecuente desactivación permanente del mismo.

De hecho, en los reactores industriales se disponen de algunos lechos de “guarda” específicos para retener este tipo de metales, con el fin de evitar o reducir su efecto en el caso de que estén presentes en la carga que se alimenta al lecho catalítico del reactor.

3.2.7 Punto de anilina – ASTM D 611 (sólo para el gasoil)

El punto de anilina constituye la temperatura a la que un hidrocarburo se disuelve en anilina. Es un parámetro que está relacionado con el carácter parafínico de un combustible, siendo más alto cuanto mayor sea el contenido en parafinas de dicho combustible.

3.2.8 Índice de refracción a 20°C – ASTM D 1218 (sólo para el gasoil)

El índice de refracción puede definirse como la reducción de la velocidad de la luz al propagarse por un medio homogéneo. Al igual que en el caso del punto de la anilina, esta magnitud está relacionada con el carácter parafínico de un combustible, siendo más bajo, cuando más parafínico es el hidrocarburo en cuestión.

3.2.9 Destilación – ASTM D 86/2887 (sólo para el gasoil)

La destilación de un hidrocarburo es un parámetro característico de cada combustible e indicativo de su volatilidad, consiste en la representación gráfica de la temperatura frente al porcentaje de volumen recuperado. Es de gran importancia desde el punto de vista de la calidad, pues permite detectar la presencia de impurezas disueltas en el producto.

La destilación puede realizarse de forma física, siguiendo el procedimiento establecido por la norma ASTM D86, o de forma simulada, según se describe en la norma ASTM D2887 y donde se hace pasar al producto en cuestión, en este caso gasoil, por un cromatógrafo de gases.

3.2.10 Compuestos aromáticos – EN 12916 (sólo para el gasoil)

Un hidrocarburo aromático no es más que un compuesto orgánico cíclico. Existen diversos tipos de compuestos aromáticos dependiendo del número de anillos que tengan en su cadena. Mediante la norma EN 12916 se determina el porcentaje de compuestos Mono, Di y Tri-aromáticos que tiene un gasoil.

3.3 Caracterización de las materias primas

En las Tablas 3.1 y 3.2, se recogen los resultados obtenidos de los análisis realizados al aceite de fritura y gasoil SRGO respectivamente.

Tabla 3.1. Características del aceite de fritura

Análisis	Resultados	Unidades
Densidad 15°C	0,922	kg/l
Viscosidad 40°C	43,54	mm ² /s
Índice de acidez	2,87	mg KOH/g
Azufre	4,10	mg/kg
<i>Metales</i>	-	-
Ca	0,1	mg/kg
P	4,4	mg/kg
Fe	< 0,1	mg/kg
Mg	< 0,1	mg/kg
K	< 1,0	mg/kg
Si	0,9	mg/kg
Na	2,1	mg/kg

Como puede verse, el aceite vegetal de fritura utilizado en el co-procesamiento presenta unos valores normales en la mayoría de sus análisis, característicos de aceites vegetales. Es de especial interés su baja concentración de metales, ya que no habrá problemas de desactivación del catalizador por envenenamiento; así como su índice de acidez, superior al de los aceites vegetales puros, como el de oliva o de girasol, de acuerdo a lo esperado.

Tabla 3.2. Resultados de los análisis realizados al gasoil de carga SRGO

Análisis	Resultados	Unidades
Densidad 15°C	0,842	kg/l
Azufre	10580	mg/l
Nitrógeno	86	mg/l
Punto Anilina	70,4	°C
Índice Refracción 20°C	1,4697	-
<i>Destilación</i>	-	-
T10	237,9	°C
T30	269,2	°C
T50	289,0	°C
T70	313,9	°C
T90	347,6	°C
T95	388,4	°C
<i>Aromáticos</i>	-	-
Mono-aromáticos	16,3	% (m/m)
Di-aromáticos	9,0	% (m/m)
Tri-aromáticos	0,6	% (m/m)

Al igual que el aceite, el gasoil SRGO presenta unas características comunes para este tipo de hidrocarburos, sobre todo de densidad y contenido en azufre, que permiten su utilización como materia prima en la obtención de Gasoil de Automoción, por lo que es el acompañante perfecto del aceite de fritura en esta prueba de co-procesamiento catalítico.

El gas hidrógeno utilizado en la experimentación en planta piloto ha sido preparado comercialmente y pasa rigurosos controles de calidad, por lo que no es necesario realizar análisis de verificación o control.

3.4 Instalación experimental

Las pruebas de co-procesamiento de aceite de fritura y gasoil se llevaron a cabo en una planta piloto del Centro de Investigación de CEPSA situado en Madrid, que es una unidad

perfectamente equipada para realizar simulaciones de procesos industriales de hidrodesulfuración de gasoil.

Esta planta piloto consta de 5 secciones diferenciadas: alimentación de reactivos, sistema de reacción, sistema de separación de productos, salida de productos y sistema de control. En la Figura 3.2 se muestra un diagrama de flujo simplificado de la planta piloto utilizada.

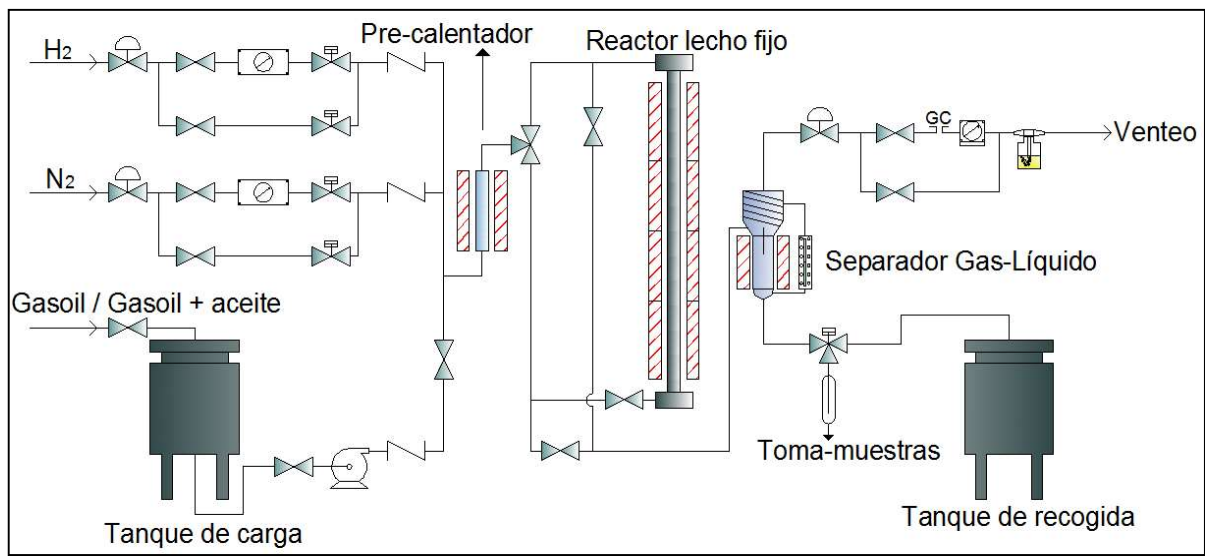


Figura 3.2. Diagrama simplificado de la planta piloto

3.4.1 Alimentación de reactivos

Para almacenar los reactivos líquidos se utiliza un tanque metálico presurizado con nitrógeno, que evita la cavitación de la bomba. El tanque de alimentación está colocado sobre una balanza para controlar la cantidad de carga que hay en el tanque, así como para determinar el caudal que se alimenta a la unidad.

La alimentación de reactivos líquidos a la unidad se realiza a través de una bomba de impulsión variable y la línea de alimentación del fluido tiene un sistema de filtros situados a la salida del tanque de carga, para así evitar la obstrucción de la bomba de impulsión. Además, dichas líneas se encuentran calorifugadas para mantener una temperatura en las tuberías tal que, en caso necesario, se asegure que la alimentación se encuentre en estado líquido en todo momento.

Por otro lado, como reactivos gaseosos se necesitan dos fluidos: Hidrógeno, el cual se utiliza para el hidrot ratamiento; y Nitrógeno, utilizado para realizar tareas de mantenimiento, presurización, toma de muestras, etc.

Los gases se alimentan desde la línea general del Centro de Investigación hasta la planta piloto, donde se controlan mediante un reductor de presión, y posteriormente con una válvula de aguja automática, que controla el caudal de entrada a la planta mediante un medidor másico.

3.4.2 Sistema de reacción

Los reactivos líquidos y gaseosos confluyen antes de su entrada en el reactor y son precalentados hasta los 100°C mediante un tubo concéntrico conectado a una resistencia.

El sistema de reacción está constituido por un reactor de lecho fijo de acero inoxidable, que dispone de un sistema de válvulas de tres vías que le permiten trabajar en régimen *down flow* o *up flow*, o lo que es lo mismo, la alimentación del reactor se puede hacer por la parte superior o inferior del mismo. En este caso, se trabajó en régimen *down flow* para imitar las condiciones de trabajo de una refinería. En la Figura 3.3 se muestra un esquema de la disposición de las válvulas del sistema de reacción para trabajar en *down flow*.

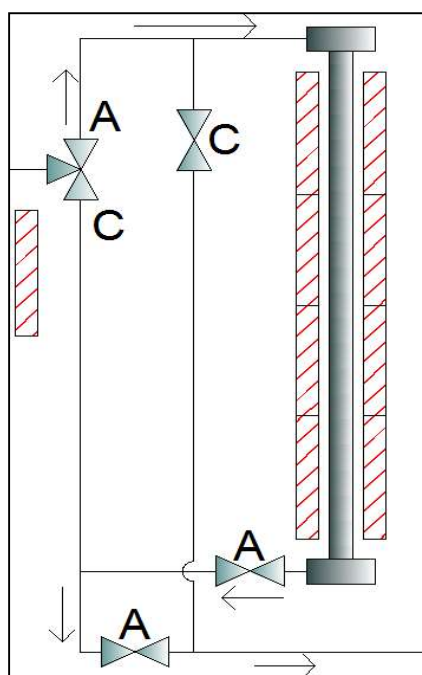


Figura 3.3. Esquema válvulas del reactor (*down flow*). A: Abierta – C: Cerrada

Para alcanzar la temperatura de reacción en el interior del reactor, se emplea un horno concéntrico que dispone de cuatro secciones calefactoras. El calentamiento del reactor se controla con dos juegos de 4 termopares, situado uno de ellos en el interior del reactor (en una vaina para termopares) y el otro en el exterior del reactor.

En el interior del reactor, los reactivos se van calentando hasta alcanzar la temperatura de reacción a través de unos tornillos sin fin (hombres muertos) dispuestos en ambos extremos del reactor, que además, ayudan a compactar el lecho catalizador y favorece la distribución homogénea de la alimentación sobre el lecho catalítico, disminuyendo la posibilidad de que se formen caminos preferenciales en la alimentación.

El lecho catalítico está compuesto por una mezcla del catalizador comercial de NiMo/Al₂O₃ y Carborúndum (SiC), producto que se utiliza para reducir la porosidad del lecho catalítico, minimizar los efectos de pared y mejorar la transmisión de calor en el interior del reactor.

3.4.3 Sistema de separación de productos

Una vez hidrotratado, el producto de reacción continúa hasta llegar un separador Gas-Líquido, donde la fase líquida y gas del producto se separan. El nivel de líquido en el separador se controla a través de un transductor de presión diferencial, regulando de esta manera la salida de líquido del separador.

3.4.4 Salida de productos

Ya separados, los productos líquidos se envían hasta un tanque de recogida, de características similares al tanque de alimentación, que está situado sobre una balanza, de tal manera que se puede conocer la cantidad exacta de producto líquido que se recoge durante la experimentación.

En la línea que conecta la salida del separador gas-líquido con el tanque de recogida, se dispone de una válvula de tres vías automática que permite desviar el efluente hacia un balín de almacenamiento, para la recogida de muestras.

Por otra parte, los productos gaseosos de la reacción, una vez que son separados en el separador Gas-Líquido, son llevados a venteo. Durante este trayecto, se les hace pasar a través de un sistema de filtros para retener posibles sólidos, se les reduce la presión, pasan a través

de una trampa de sosa que retiene el posible H_2S y NH_3 que contenga el gas, y finalmente, se cuantifica su caudal en un totalizador antes de salir de la unidad.

En caso de que se quieran analizar los gases de salida de la planta piloto, se dispone de una válvula que permite desviar parte del caudal de gas a un cromatógrafo en línea, que analiza y determina la composición del gas de salida de la unidad.

3.4.5 Sistema de control

La planta piloto dispone de un sistema de control a través del cual se puede controlar las variables del proceso como son: caudales de reactivos líquidos y gaseosos, temperatura y presión del reactor, nivel del separador gas-líquido, rampas de temperatura, etc., así como registrar su evolución con el paso del tiempo.

3.5 Procedimiento de operación de la planta piloto

El procedimiento experimental realizado para hacer el co-procesamiento de aceite vegetal de fritura con gasoil, consta de varias etapas que se detallan a continuación.

3.5.1 Preparación del lecho de reacción

Como ya se adelantó en el apartado anterior, el lecho catalítico está formado por una mezcla a partes iguales de un catalizador comercial de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y de carburo de silicio (carborúndum).

El volumen de catalizador se divide en 5 alícuotas, cuatro de ellas formadas por 25 ml de catalizador más 25 ml de SiC , y una de ellas por 30 ml de catalizador y 30 ml de SiC . A la entrada, a la salida y entre cada una de estas alícuotas se colocan bolas de vidrio de pequeño diámetro, (4 mm aproximadamente) que evitan la mezcla de las diferentes secciones del lecho catalítico en el interior del reactor.

Para preparar el lecho catalítico, basta con medir los volúmenes de bolas de vidrio, catalizador y SiC necesarios utilizando una probeta, y posteriormente, se mezclan estos dos últimos en un recipiente de vidrio para formar cada una de las alícuotas del lecho catalizador.

El volumen de catalizador que se carga en el interior del reactor se hace sin compactar, por lo que es necesario corregir dicho volumen posteriormente con la densidad del lecho compactado o CBD. La determinación de la CBD se realiza siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D 4180. Es importante que el catalizador este seco, pues la

humedad puede afectar a la CBD dando un error por exceso. Para secarlo, se introduce en la mufla a 400°C durante al menos 3 horas. En el caso particular del catalizador NiMo/Al₂O₃, tomaba un color azul oscuro cuando estaba hidratado y blanco-marrón cuando no lo estaba.

3.5.2 Preparación del reactor

El reactor posee bridas en ambos extremos para su cierre hermético y unas clavijas que permiten anclarlo a la estructura de la planta piloto, así como fijarlo en el interior del horno concéntrico del sistema de calentamiento. Los pasos para preparar el reactor son los siguientes:

1. Desmontar el reactor y limpiarlo. Se desarma el reactor quitando las bridas y los tornillos sin fin y se procede a su limpieza. Debe asegurarse que no quedan restos de reacciones anteriores, que puedan afectar al estudio siguiente.
2. Preparar el hombre muerto (tornillo sin fin) superior del reactor. Para ello se coloca lana de vidrio delante del difusor del tornillo sin fin y se introduce en el interior del reactor.
3. Montar la brida superior del reactor. Para evitar pérdidas de presión deberá asegurarse que ambos extremos de la brida se encuentran separados la misma distancia.
4. Carga del reactor. Disponer el reactor en vertical, con el hombre muerto superior en la parte inferior y proceder a la carga del catalizador. Se carga una capa de bolas de vidrio, seguido de una alícuota de catalizador y carborúndum, se repite el proceso hasta acabar de introducir la última alícuota de catalizador, y se finaliza añadiendo una última capa de bolas de vidrio.
5. Cierre del lecho de catalizador. Se introduce lana de vidrio enrollada como cierre del lecho catalizador. Para poder compactar el lecho, se utiliza el hombre muerto inferior.
6. Cierre del reactor. Se introduce el hombre muerto inferior en el interior del reactor y se procede a montar la brida inferior del reactor que lo selle herméticamente.
7. Montaje del reactor en la planta piloto. Se conectan las líneas de entradas y salidas del reactor, y se deja listo para la siguiente etapa.

La Figura 3.4 muestra de forma esquemática la distribución de los elementos que conforman el lecho catalizador utilizado.

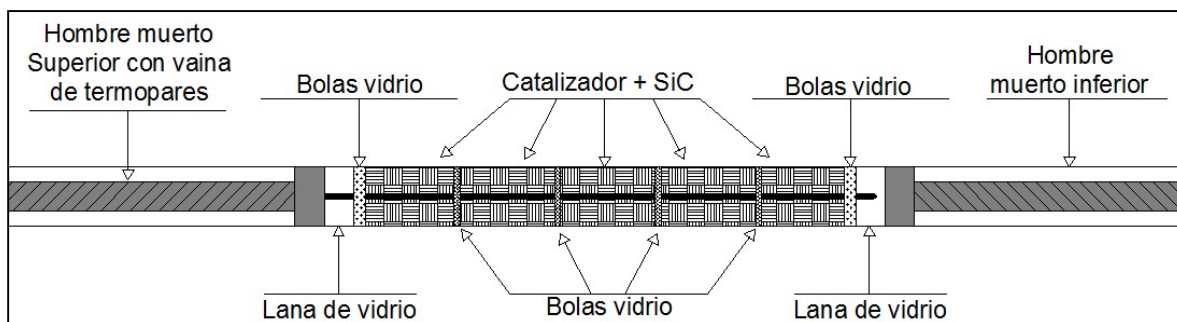


Figura 3.4. Distribución interior del reactor

3.5.3 Test de fugas

Durante la realización del experimento se va a utilizar gas hidrógeno y una presión de trabajo de 55 bar, por lo que es muy importante que no haya fugas de reactivos inflamables en ningún punto de la planta piloto. La prueba se hace a una presión un 20% superior a la presión de trabajo, en este caso, 70 bar. Para hacer el test de fugas se procede de la siguiente manera:

1. Aislar la zona de reacción. Se cierran las válvulas correspondientes a la salida del separador gas-líquido, así como la línea de alimentación de líquido de la unidad.
2. Alimentación de gas. Se alimenta gas nitrógeno a la planta hasta que se alcanza la presión de operación.
3. Corte de alimentación. Una vez alcanzada la presión del test, se corta la alimentación del gas y se observa como varía la presión en el reactor durante, al menos, un cuarto de hora.

Si la diferencia de presión no es significativa, es decir, menor de un 3%, se puede considerar como válido el test. En caso contrario, deben buscarse los puntos de fuga y solventarlos. Para detectar estos puntos de fuga, se puede utilizar una disolución de agua jabonosa o un busca-fugas.

3.5.4 Pre-sulfuración del catalizador

El catalizador es suministrado por el fabricante en forma oxidada, o lo que es lo mismo, no activo, por lo que es necesario pre-sulfurarlo para activarlo. El procedimiento para su pre-sulfuración viene descrito por el fabricante, indicando los pasos a seguir, las condiciones de operación, etc.

Cabe destacar que la carga a la unidad durante la etapa de pre-sulfuración debe contener un porcentaje de azufre de en torno al 3-4% en masa, lo que se consigue añadiendo un aditivo al gasoil SRGO que incrementa su concentración de azufre.

Una vez que finalice el proceso de pre-sulfuración establecido por el fabricante del catalizador estará activo y listo para ser utilizado.

3.5.5 Experimentación en planta piloto

Una vez presulfurado el catalizador se cambia la carga de la planta por gasoil SRGO y se ajustan las condiciones de operación en la unidad, las cuales se especifican en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Condiciones de operación

Variable	Valor	Unidades
Temperatura de operación	350	°C
Presión de operación	55	bar
Catalizador utilizado	NiMo/Al ₂ O ₃	-
LHSV-Velocidad espacial	2	h ⁻¹
Relación H ₂ /HC	500	NI/l
Relación Aceite/Gasoil	20	% m/m

Cuando el sistema permanezca estable en las condiciones seleccionadas, se considera que la experimentación ha comenzado y se procede con el co-procesamiento de aceite de fritura según el procedimiento siguiente:

1. Preparación de la carga y acondicionamiento de la unidad. El acondicionamiento de la unidad consiste en la reducción de 10°C de la temperatura de consigna de calentamiento del horno del reactor. Esto se hace como medida de precaución para facilitar el control de la temperatura del sistema de reacción, ya que las reacciones de hidrotratamiento son muy exotérmicas. Para preparar la carga del co-procesado, basta con hacer una mezcla que esté compuesta por un 80% m/m de gasoil y un 20% m/m de aceite. Esta relación permitirá observar de forma clara la influencia de la inclusión del aceite en la alimentación de la planta.
2. Co-procesamiento de aceite. Se cambia la carga del tanque de alimentación de la planta por la mezcla de gasoil y aceite, y de manera controlada, se va aumentando la temperatura hasta 385°C para asegurar una completa conversión del aceite y se procede a la toma de muestras, según se comentará posteriormente.

Para asegurar que se ha conseguido la conversión completa del aceite, se procede al análisis por Infrarrojo (FT-IR) del producto de salida y se compara con el de las materias primas introducidas a la planta. En el análisis por FT-IR se buscan los grupos característicos de los triglicéridos como son: el enlace C-O ($1150-1350\text{ cm}^{-1}$) y C=O (1747 cm^{-1}) (J. Liu et al., 2012 y F. Pinto et al., 2013). En las Figuras 3.5 y 3.6 se muestran los espectros FT-IR obtenidos para un aceite de fritura y a un gasoil SRGO mezclado con aceite, respectivamente.

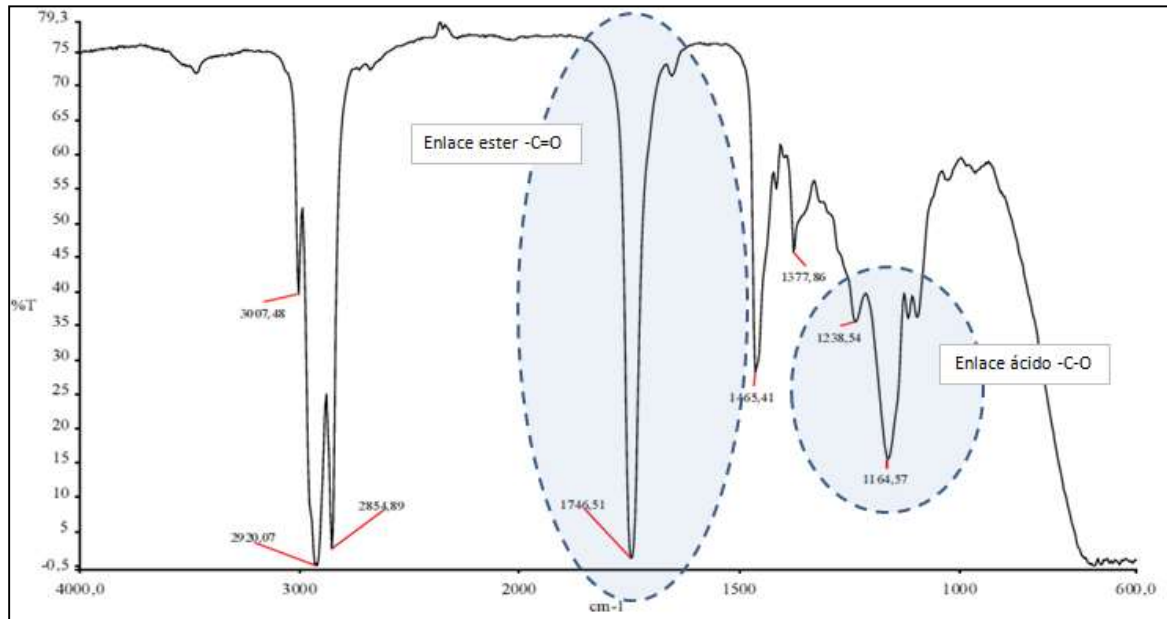


Figura 3.5. Resultado de análisis de FT-IR de un aceite de fritura puro

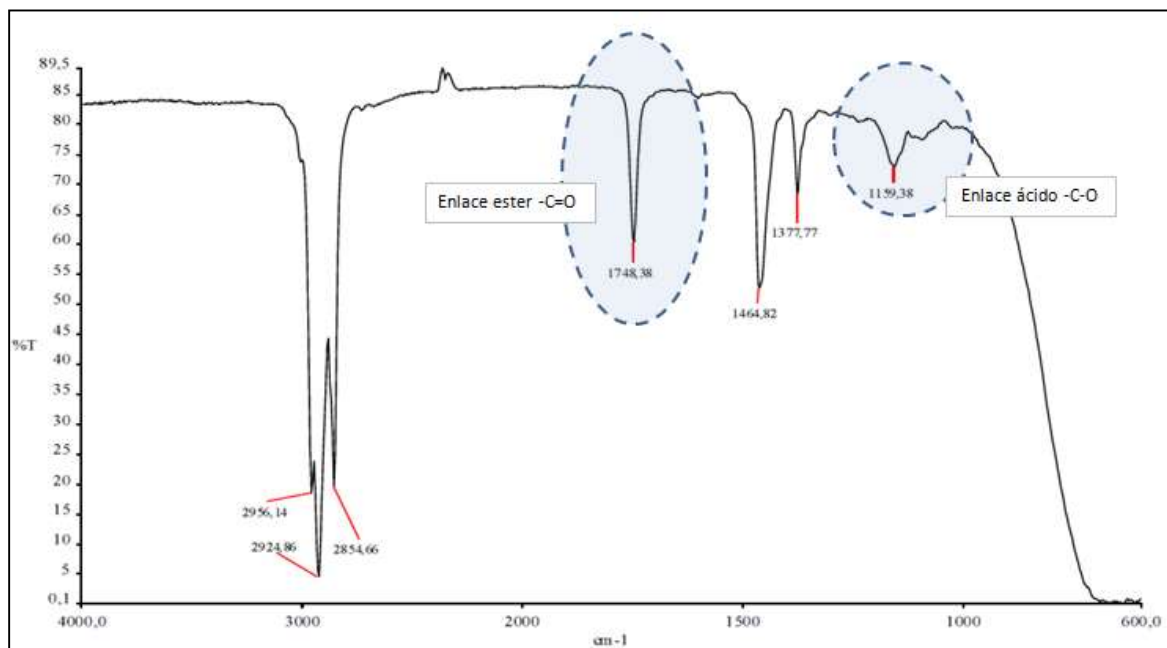


Figura 3.6. Resultado de análisis de FT-IR de un gasoil con un 20% de aceite vegetal de fritura

En ambos casos puede verificarse la existencia de los picos comentados anteriormente, marcados en círculos azules en las figuras, característicos de los triglicéridos. La Figura 3.7 muestra el análisis por FT-IR de un gasoil desulfurado obtenido durante el co-procesamiento de aceite de fritura y gasoil. Si se estudia detenidamente, puede observarse la ausencia de los picos característicos de los glicéridos del aceite, lo que es indicativo de la completa conversión del aceite de fritura durante el co-procesamiento.

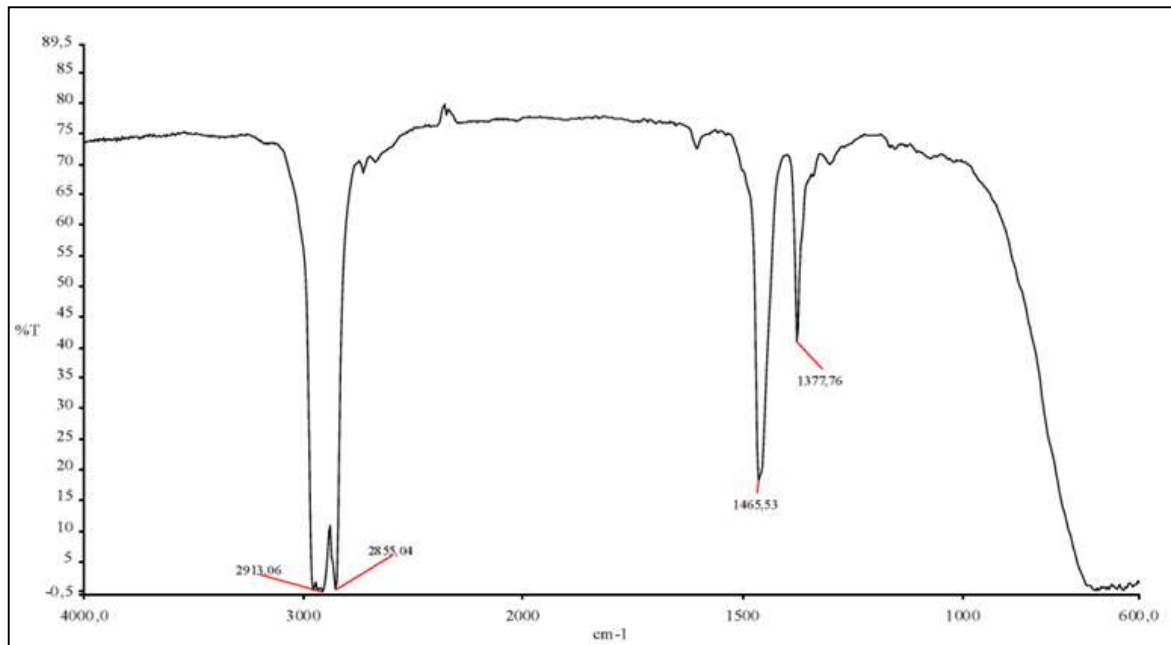


Figura 3.7. Resultado de análisis de FT-IR del un gasoil desulfurado obtenido durante el co-procesamiento

3. Blanco de la prueba. Una vez que se ha realizado el estudio del co-procesamiento de aceite, y con el fin de comparar el gasoil desulfurado producido con y sin aceite en la carga, se procede a cambiar la carga de nuevo, pero esta vez utilizando tan sólo gasoil SRGO. Esto es lo que se denomina blanco de la prueba.
4. Parada de la planta. Cuando finaliza el experimento en la planta piloto, se procede a su parada. Para ello, habrá que quitar el calentamiento del reactor, disminuir la presión del reactor, cortar el suministro de líquido y gas de la unidad y, finalmente, hacer pasar nitrógeno para limpiar/secar la planta hasta el desmontaje del reactor.

3.5.6 Procedimiento de toma de muestras líquidas y gaseosas

Para realizar el estudio propuesto, durante la experimentación en planta piloto se fueron tomando muestras del gasoil producto cada 4 horas. El procedimiento para la toma de muestras de gasoil desulfurado se detalla a continuación:

1. Purgar el balín toma-muestras. De esta manera se evita que la nueva muestra se mezcle con restos de muestras anteriores. El procedimiento en este caso es tan simple como abrir las llaves del balín toma-muestra y purgar lo que haya en su interior.
2. Preparar envase para muestras. Debe prepararse un bote de 200 ml de volumen para tomar la muestra. Para ello, deberá añadirse al bote 25 ml de una disolución concentrada de NaOH, e introducir dentro del bote una pipeta conectada a una línea de nitrógeno de baja presión.
3. Activar N₂ de baja presión. En el panel de control de la planta se activa la línea de baja presión de nitrógeno. El caudal deberá ser tal que se produzca un burbujeo en la muestra. La muestra se recoge en 25 ml de NaOH y bajo una atmósfera de N₂, con el objetivo de evitar la recombinación del sulfhídrico del gasoil en azufre elemental, de tal manera que se produzca una contaminación de azufre en la muestra.
4. Tomar muestra. Cuando llegue el momento de la toma, se procede a teclear en la válvula automática de tres vías un periodo de tiempo determinado, por ejemplo, 1500 segundos, tiempo en el que se está desviando el gasoil producto al balín de muestras, pasado este tiempo, la válvula volverá a cambiar a su estado original derivando el producto al tanque de recogida.
5. Final de la toma. Se recoge la muestra en el bote con la NaOH concentrada y bajo una atmósfera de N₂ y se deja burbujeando hasta la siguiente toma de muestra.

No sólo se toman muestras líquidas de la planta, se dispone también de un cromatógrafo en línea que permite realizar análisis de los gases, tomando para ello muestras de la línea de los gases que salen de la planta. El procedimiento de toma de muestras gaseosas es el siguiente:

1. Preparar cromatógrafo. Mediante el software del cromatógrafo se programan las condiciones para la toma de la muestra.
2. Abrir válvula y regular caudal de gas. Hay una válvula situada a la salida de los gases de la unidad, que permite derivar parte del caudal de gases al cromatógrafo. Mediante un rotámetro se regula la cantidad de gas que entra al cromatógrafo.
3. Pinchar muestra. Utilizando el software del cromatógrafo se programan 2 tomas/análisis de muestras.
4. Cerrar válvula. Una vez que se ha finalizado la toma de muestra y se ha realizado el análisis, se cierra la válvula que desvía gas al cromatógrafo.

3.6 Caracterización de los productos obtenidos

Como ya se ha comentado con detalle, se obtienen dos tipos de productos: líquidos, como el gasoil desulfurado producto, y gaseosos constituidos principalmente por hidrógeno no reaccionado y otros gases ligeros.

3.6.1 Análisis de los productos líquidos

En el caso de los productos líquidos obtenidos, es decir, gasoil desulfurado, se le midieron las siguientes propiedades:

- Densidad a 15 °C (kg/l).
- Azufre (mg/kg, mg/l).
- Nitrógeno (mg/kg, mg/l).
- Punto de anilina (°C).
- Índice de refracción (sólo para el gasoil).
- Destilación (sólo para el gasoil, %v/v recogido – temperatura).
- Composición de aromáticos (% m/m).
- Análisis de n-parafinas.
- Índice de cetano.

El procedimiento utilizado para determinar la mayoría de estos parámetros son los mismos empleados y explicados en el punto 3.2 de este trabajo. Solo se detallará en el siguiente apartado, los aspectos más relevantes de la determinación de las n-parafinas en el gasoil desulfurado, así como del índice de cetano, ya que no se han comentado anteriormente.

3.6.1.1 Análisis de las n-parafinas presentes en el gasoil desulfurado

Para realizar este análisis se utilizó un cromatógrafo de gases con detector FID. Este análisis es de gran importancia para poder comprobar la formación de las n-parafinas en el gasoil desulfurado, que como ya se ha comentado, son el principal producto derivado del hidrotratamiento catalítico del aceite vegetal.

3.6.1.2 Determinación del índice de cetano – ASTM D 4737

Este parámetro es de gran utilidad para determinar la propensión de auto-ignición de un combustible. Para determinarlo, se hacen uso de algunos datos de la destilación del

hidrocarburo, así como de la densidad del mismo. La ecuación que se utiliza para su determinación es la siguiente:

Índice de cetano

$$\begin{aligned}
 &= 45,2 + 0,0892 \cdot (T_{10} - 215) + 0,131 + 0,901 \cdot e^{-3,5(D-0,85)} \cdot (T_{50} - 260) \\
 &+ 0,0523 - 0,420 \cdot e^{-3,5(D-0,85)} \cdot (T_{90} - 310) \\
 &+ 0,00049((T_{10} - 215)^2 - (T_{90} - 310)^2) + 107 \cdot e^{-3,5(D-0,85)} + 60 \\
 &\cdot (901 \cdot e^{-3,5(D-0,85)})^2
 \end{aligned}$$

donde

- T_{10} , T_{50} y T_{90} , corresponden a las temperaturas de destilación para el 10, 50 y 90 % destilado respectivamente, según la norma ASTM D 86, en °C.
- D , es la densidad del producto a 15°C en mg/l, según la norma ASTM D 4052.

3.6.2 Análisis de los productos gaseosos

Por otro lado, los productos gaseosos de la unidad también se analizan, tanto desde el punto de vista de la producción, para lo que se utiliza un totalizador que contabiliza en litros por hora el volumen de gas de salida de la planta piloto, como en composición, para lo cual se utiliza un cromatógrafo de gases con detector TCD. La Tabla 3.4 presenta los compuestos que se analizan en la corriente gaseosa.

Tabla 3.4. Compuestos analizados en al corriente gaseosa de salida de la planta

Análisis de gases de salida (% v/v)
Hidrógeno - H ₂
Propano - C ₃ H ₈
Monóxido de carbono - CO
Dióxido de carbono - CO ₂
Metano - CH ₄
Otros gases

A parte de hidrógeno, tan sólo se han analizado gases ligeros asociados a los procesos de hidrotreamiento del gasoil y/o aceite. En el apartado de “Otros gases” se aglutinan subproductos propios de las reacciones de hidrotreamiento como es el caso del ácido sulfhídrico, entre otros.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

En este trabajo se estudia el efecto que tiene el aceite de fritura durante el co-procesamiento con gasoil en una planta piloto, prestando especial atención a la influencia que éste tiene sobre el funcionamiento de la unidad, así como el efecto que tienen los productos formados por el hidrotreatment del aceite sobre las características del gasoil producto.

Los estudios realizados en planta piloto tienen una gran importancia desde el punto de vista industrial, pues no sólo constituye el paso previo para realizar pruebas a este nivel en condiciones de seguridad, sino que permite la evaluación económica y técnica del proceso analizado, convirtiéndose en una herramienta discriminatoria muy útil para los investigadores para discernir si un proceso es viable o no.

Se abordará en primer lugar la influencia que el hidrotreatment del aceite tiene sobre el funcionamiento de la planta piloto de desulfuración de gasoil, de gran importancia sobre todo a la hora de establecer puntos de control críticos a tener en cuenta durante la operación de co-procesado, y a continuación se analizará la influencia del co-procesamiento sobre el producto final obtenido.

4.1 Influencia del co-procesamiento de aceite de fritura sobre el funcionamiento de la planta piloto de hidrodesulfuración.

Las reacciones químicas del hidrotreatment del aceite son de carácter exotérmico, por lo que se espera que cuando tenga lugar el co-procesamiento del aceite con el gasoil, aumente la temperatura en el lecho catalítico del reactor.

Como se ha descrito en el capítulo 3 de este trabajo, el reactor de la planta piloto se encuentra cubierto por un horno de calefacción, que presenta cuatro secciones de calentamiento independientes, y además, dispone de un conjunto de 4 termopares, que permiten conocer, en todo momento, la temperatura interior del lecho catalítico en las cuatro secciones correspondientes.

Para estudiar el efecto debido al aceite, en la Figura 4.1 se representa la variación de temperatura en cada sección del lecho catalítico respecto al tiempo de experimentación (TOS), así como, la temperatura media del lecho, WABT, que es la media aritmética de las temperaturas en cada una de esas cuatro secciones del lecho:

$$WABT (^{\circ}\text{C}) = \frac{T_1 + T_2 + T_3 + T_4}{4}$$

donde T_1 a T_4 son las temperaturas de cada sección ($^{\circ}\text{C}$).

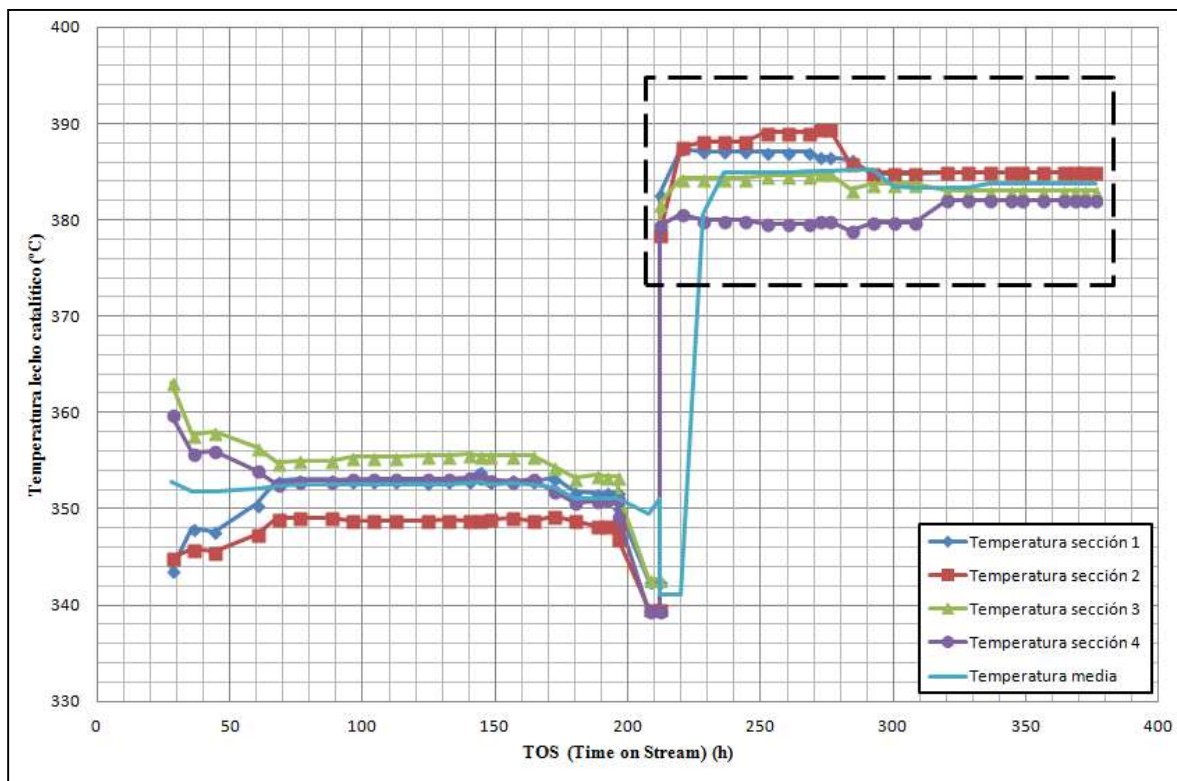


Figura 4.1. Temperaturas internas del lecho catalítico durante todo el proceso

En ella puede observarse con claridad las temperaturas de cada una de las etapas del procedimiento experimental. De esta manera, se aprecia una etapa inicial de estabilización y pre-sulfuración del lecho catalítico a 350°C , cuyas condiciones de operación vienen estrictamente establecidas por el fabricante del catalizador; seguida de una etapa de acondicionamiento del lecho para el co-procesamiento, en la que se disminuye la temperatura a 340°C para evitar picos térmicos asociados al hidrotratamiento del aceite, que dificulten el control de la temperatura en el reactor; y finalmente, se observan las etapas de co-procesamiento de aceite/gasoil y gasoil puro a 385°C , que permiten la completa conversión del aceite vegetal, además de la eliminación casi por completo del azufre del gasoil de carga.

Para poder observar mejor el efecto del hidrotratamiento del aceite, en la Figura 4.2 se representa de forma ampliada la variación de las temperaturas del lecho catalítico con respecto al tiempo, considerando “el cero” el comienzo del proceso de co-procesamiento a 385°C , es decir, se muestran solamente los momentos correspondientes al co-procesamiento de aceite/gasoil y al hidrotratamiento del gasoil puro (blanco del experimento), lo que

corresponde a las dos etapas más relevantes de la prueba llevada a cabo en la planta piloto de hidrodesulfuración.

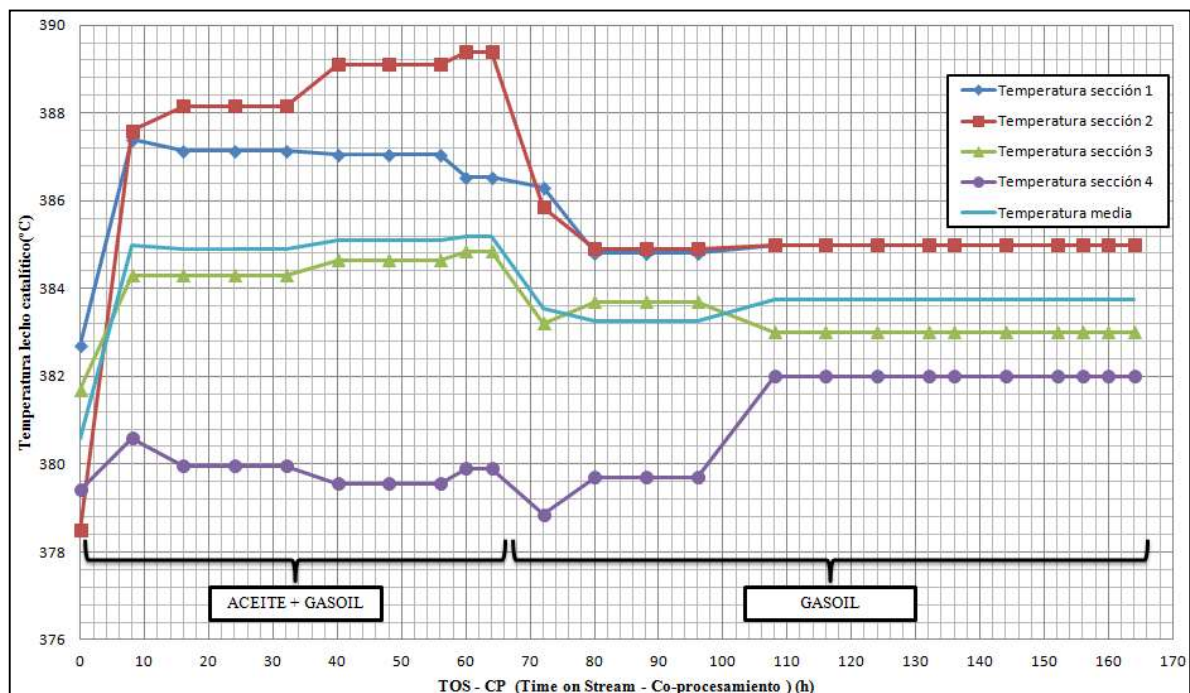


Figura 4.2. Temperaturas internas del reactor durante el co-procesamiento de aceite y el de gasoil

Como se puede apreciar estudiando la Figura 4.2, durante el co-procesamiento del aceite los termopares 1 y 2, que están dispuestos en la parte superior del lecho catalítico, registran un aumento de temperatura, principalmente el de la segunda zona, llegando a superar el valor de la temperatura de consigna de calentamiento externo de 385°C, lo que se justifica teniendo en cuenta la exotermicidad ya comentada de las reacciones de hidrotratamiento del aceite de fritura en el reactor.

Por el contrario, los dos termopares restantes que tiene el lecho catalítico, el 3 y el 4, que están situados por debajo de los anteriores, no manifiestan un aumento de la temperatura, estando incluso por debajo del punto de consigna, lo que se puede justificar al haber ya ocurrido el hidrotratamiento del aceite al llegar la corriente a ese punto, y por una ligera inhibición de la actividad catalítica del catalizador, como consecuencia del efecto de los subproductos derivados del hidrotratamiento catalítico del aceite.

En la Figura 4.3 se esquematizan las reacciones de la conversión de los triglicéridos en n-parafinas lineales, donde se pueden observar los subproductos gaseosos que se forman.

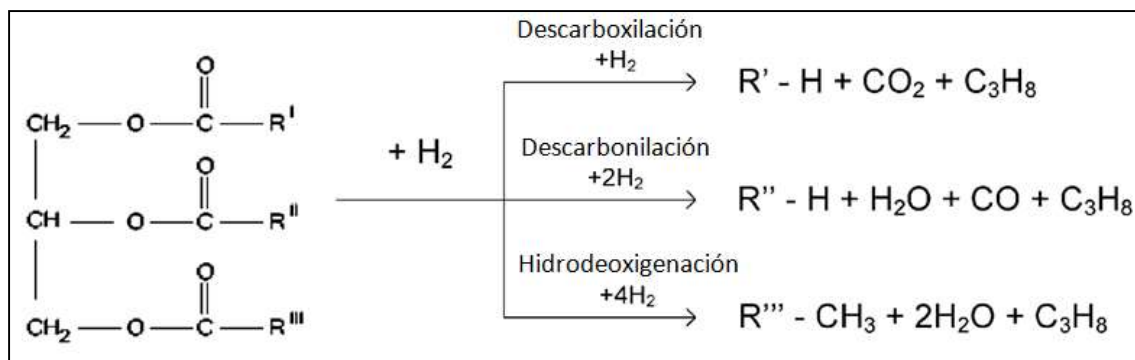


Figura 4.3. Reacciones Químicas de hidrotreamiento de los triglicéridos (A. Vonortas et al., 2012)

Los principales subproductos formados son, por un lado, H_2O , que puede modificar de forma temporal la superficie de catalizador (E. Furimsky et al., 1999) disminuyendo su capacidad de hidrotreamiento; y por otro lado, CO y CO_2 , subproductos resultado de las reacciones de descarboxilación/descarbonylación de los triglicéridos del aceite, que pueden ser absorbidos por el catalizador bloqueando de forma reversible algunos de sus centros activos (R. Egeberg et al., 2010).

Cuando finaliza el co-procesamiento de aceite y se cambia la carga para procesar sólo gasoil SRGO (blanco), se puede observar como disminuyen de forma generalizada las temperaturas en el lecho del reactor, sobre todo en los termopares 1 y 2, que registraron el aumento de actividad catalítica experimentado; pues al dejar de co-procesarse aceite, desaparecen las reacciones exotérmicas asociadas a su hidrotreamiento, así como los subproductos formados.

Finalmente, una vez alcanzado el estado estacionario en el blanco de la prueba, se puede observar que las temperaturas de las diferentes partes del lecho catalítico se estabilizan, con un valor medio próximo a los 385°C , valor de consigna de calentamiento del sistema de reacción durante el procesamiento del gasoil.

Por tanto, un primer efecto que se ha observado, es una alta exotermia durante el proceso de co-procesamiento de aceite, principalmente en la primera parte del lecho, lo que a nivel industrial implicaría un control más riguroso de la temperatura de esos lechos catalíticos del reactor en una unidad industrial de hidrodesulfuración, haciendo uso, entre otras cosas del gas de Quench del reactor o gas de refrigeración.

4.2 Influencia del co-procesamiento sobre el producto final obtenido

En este apartado se abordará la influencia que tiene el co-procesamiento de aceite de fritura sobre el gasoil desulfurado final obtenido, como consecuencia directa de los productos formados, que estarán principalmente constituidos por n-parafinas como se mostró en la Figura 4.3, y se comentó ampliamente en el capítulo 1 del Trabajo.

4.2.1 Influencia sobre las características del gasoil desulfurado producto

Para poder evaluar la influencia del co-procesado de aceite sobre el gasoil producto, una vez que se había alcanzado el estado estacionario en cada etapa relevante del experimento, se fueron tomando muestras de la corriente de producto de la planta piloto a distintos tiempos.

En las Tablas 4.1 y 4.2 se presentan los resultados obtenidos para la concentración de azufre y nitrógeno, y la densidad del producto final que se obtuvo durante el co-procesado de aceite y el hidrotreamiento de gasoil puro respectivamente.

Si se estudian los datos de la Tabla 4.1, puede observarse que los valores de densidad del gasoil desulfurado producto permanecen prácticamente constantes durante todo el co-procesado, al contrario que los de azufre y nitrógeno, que parece que aumentan ligeramente conforme aumenta el tiempo de reacción. Este comportamiento no se observa en las características del gasoil desulfurado de la Tabla 4.2, donde se aprecia que tanto la densidad, como el azufre y el nitrógeno del gasoil producto, permanecen prácticamente constantes durante el blanco de la prueba.

Tabla 4.1. Análisis del gasoil obtenido durante el co-procesamiento

TOS-CoP (h)*	Azufre (mg/l)	Nitrógeno (mg/l)	Densidad 15°C (kg/l)
8	11,6	1,8	0,8204
16	11,7	1,6	0,8206
24	19,0	1,7	0,8208
32	12,8	2,0	0,8211
40	12,7	2,1	0,8209
48	15,9	2,2	0,8209
56	19,4	2,6	0,8211
60	17,9	2,6	0,8210
64	16,9	2,3	0,8212

*TOS-CoP: Tiempo de reacción considerando como "cero" el momento del co-procesado a 385°C

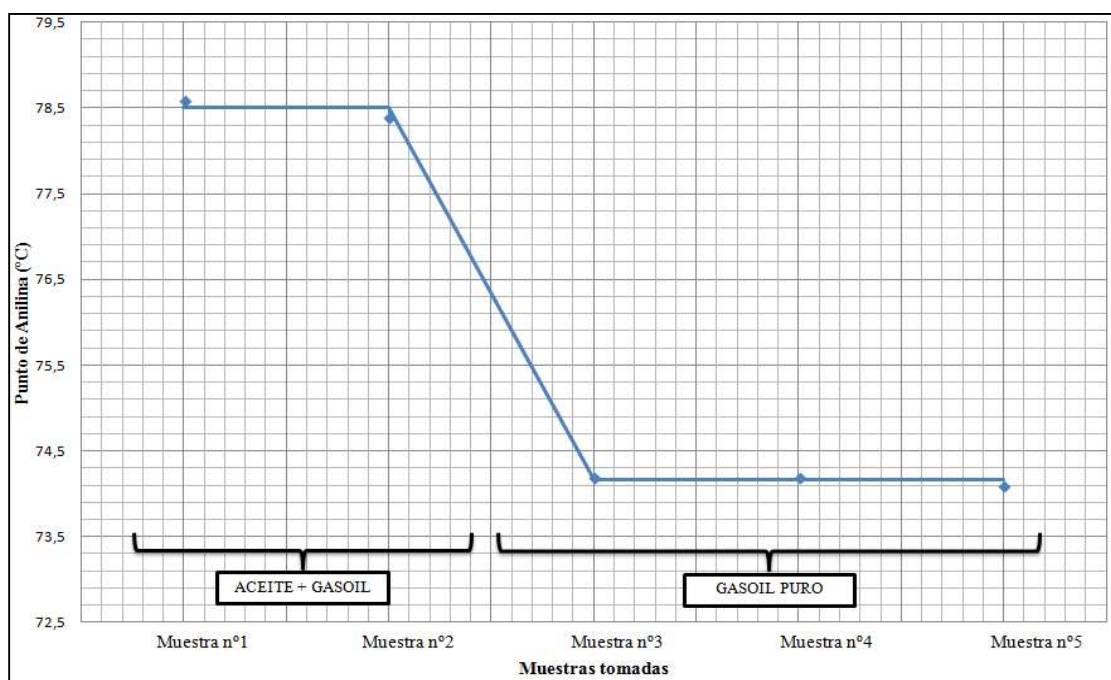
Tabla 4.2. Análisis del gasoil obtenido durante el blanco

TOS-CoP (h) *	Azufre (mg/l)	Nitrógeno (mg/l)	Densidad 15°C (kg/l)
72	23,6	2,2	0,8278
80	24,3	2,5	0,8279
88	24,2	2,3	0,8279
96	20,3	2,1	0,8279
108	21,4	2,3	0,8279
116	22,7	2,1	0,8279
124	21,3	2,2	0,8279
132	21,9	2,3	0,8278
136	22,2	2,3	0,8279
144	20,2	2,2	0,8277
152	19,3	2,2	0,8278
156	19,4	1,6	0,8275
160	20,5	2,2	0,8272
164	23,5	2,1	0,8276

*TOS-CoP: Tiempo de reacción considerando como "cero" el momento del co-procesado a 385°C

Este fenómeno observado en las concentraciones de azufre y nitrógeno durante el co-procesado de aceite y gasoil, se estudiará más adelante calculando los porcentajes de desulfuración y desnitrificación del gasoil producto obtenido a lo largo de la prueba.

Las Figuras 4.4 y 4.5 muestran los valores de los puntos de anilina e índice de refracción del gasoil desulfurado en estas dos etapas relevantes de la prueba.

**Figura 4.4.** Punto de Anilina del gasoil producto durante el co-procesamiento y el blanco

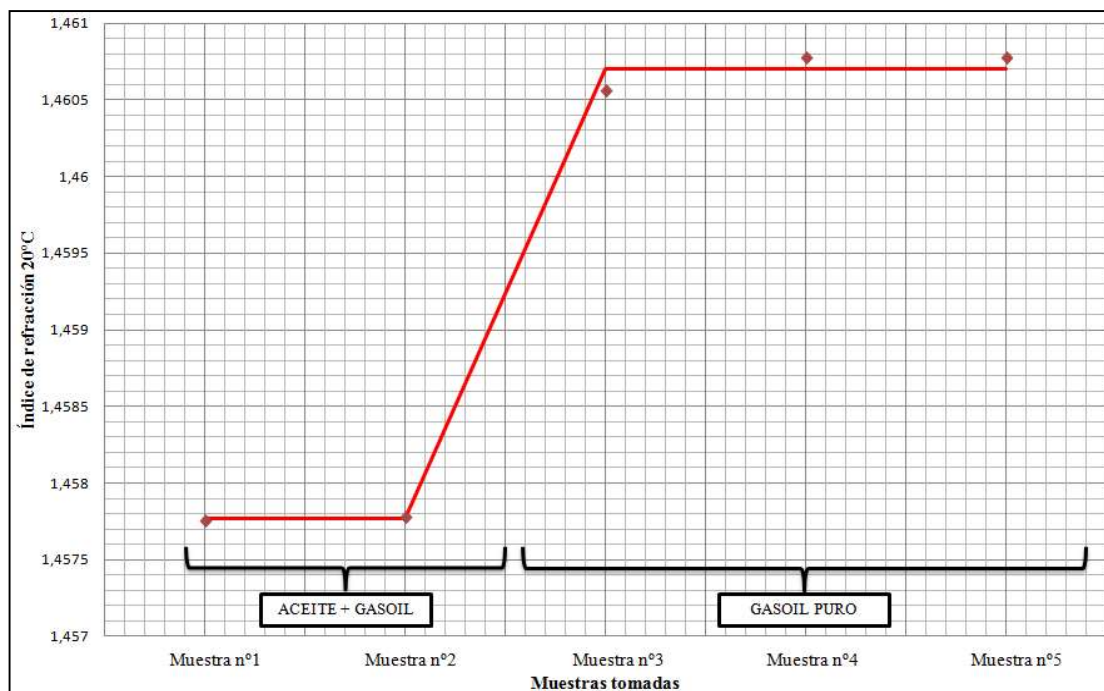


Figura 4.5. Índice de refracción 20°C del gasoil producto durante el co-procesamiento y el blanco

En ellas se muestran los valores de estas características para 5 muestras, las dos primeras tomadas durante el hidrotratamiento de aceite con gasoil y las otras tres, durante el blanco.

Como ya se comentó anteriormente, el co-procesamiento de aceite da lugar a la formación de n-parafinas en el gasoil desulfurado, lo que explica la disminución del índice de refracción a 20°C y el aumento del punto de anilina, lo que era de esperar, pues el contenido en n-parafinas del gasoil producto aumenta en el co-procesamiento, en detrimento de la concentración de compuestos aromáticos, que pasan de 21,9 a 19,8 % m/m cuando se hidrotrata aceite con gasoil.

En lo referente al índice de cetano, en la Figura 4.6 se muestran los resultados para cuatro muestras tomadas durante la experimentación, dos de ellas en el co-procesamiento y las otras dos en el blanco de la prueba. Este parámetro se calcula a partir de los datos de la destilación del gasoil producto y la densidad del mismo, y muestra un aumento de casi 5 unidades, que es un aumento significativo, y constituye una prueba de la mejora de la calidad en términos de auto-ignición, de acuerdo con lo comentado por S. Bezergianni et al., 2013, del gasoil producto al contener HVO.

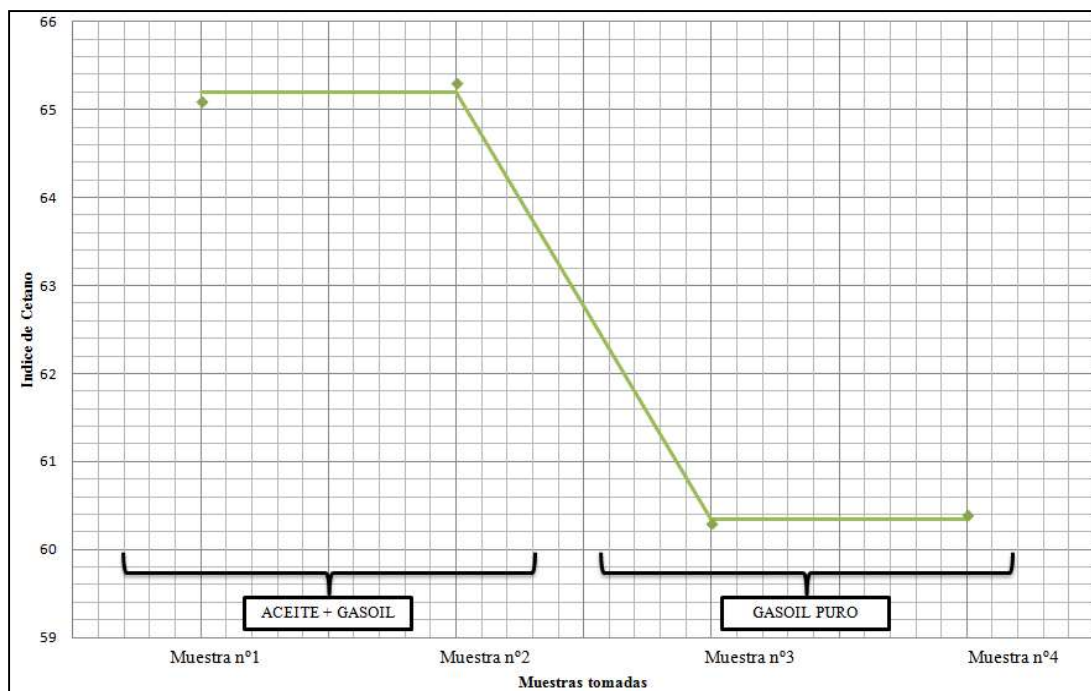


Figura 4.6. Índice de cetano del gasoil producto durante el co-procesamiento y el blanco

La curva de destilación, que es la representación gráfica de la temperatura frente al volumen recogido de muestra (S. Bezergianni et al., 2013), es característica de cada producto y da una idea de la volatilidad del mismo.

En las Figuras 4.7 y 4.8, se exponen las curvas de destilación de los reactivos, es decir de un gasoil de destilación directa, como el que se utilizó en la experimentación en planta piloto; así como de un aceite vegetal respectivamente. En el caso del aceite vegetal se realizó una destilación a vacío simulada, ya comentada en el capítulo anterior.

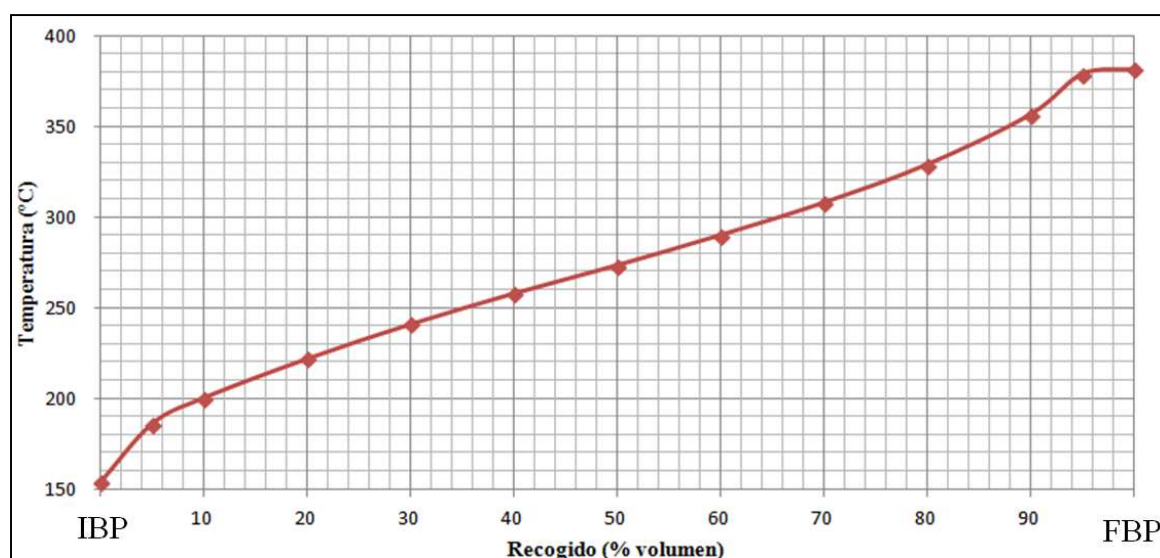


Figura 4.7. Curva de destilación de un gasoil (IBP = Inicio destilación, FBP = Final destilación)

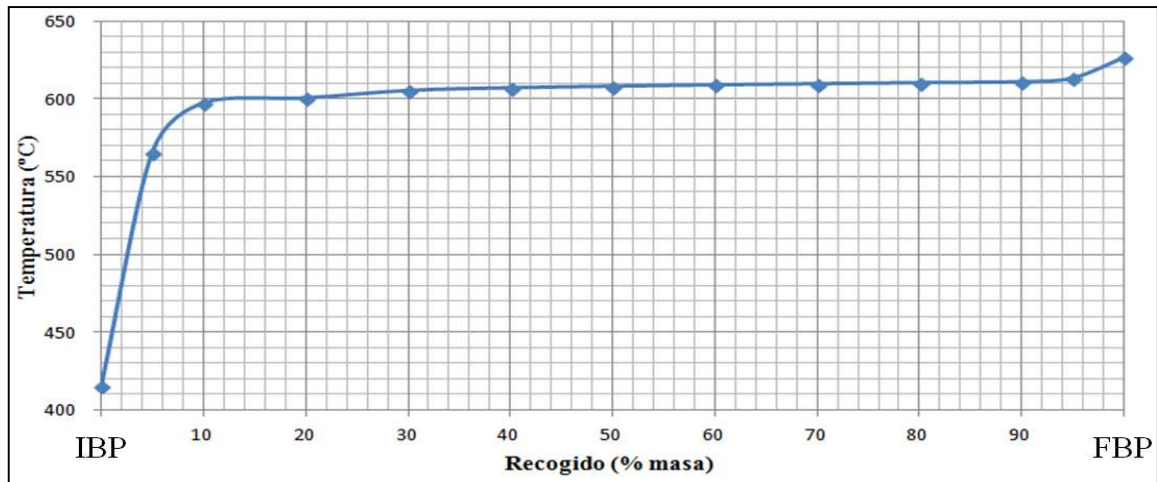


Figura 4.8. Curva de destilación aceite vegetal

Se observa una clara diferencia entre ambas Figuras, y es que, mientras el gasoil presenta una curva de destilación que aumenta de forma progresiva según se incrementa la temperatura, lo que indica la gran diversidad de compuestos que tiene (aromáticos, parafinas, etc.); el aceite vegetal sin embargo, presenta una curva de destilación prácticamente horizontal, lo que es lógico, teniendo en cuenta que el aceite está principalmente constituido por glicéridos (mono/di/tri-glicéridos) y además, concuerda con lo encontrado en bibliografía (B. Veriansyah et al., 2012).

Una vez analizadas las alimentaciones, la Figura 4.9 muestra las curvas de destilación del gasoil desulfurado obtenido durante el co-procesamiento de aceite vegetal de fritura y durante el blanco, donde las diferencias entre ambas curvas son debidas, principalmente, al efecto de la adición de las n-parafinas procedentes del hidrotreamiento del aceite al gasoil.

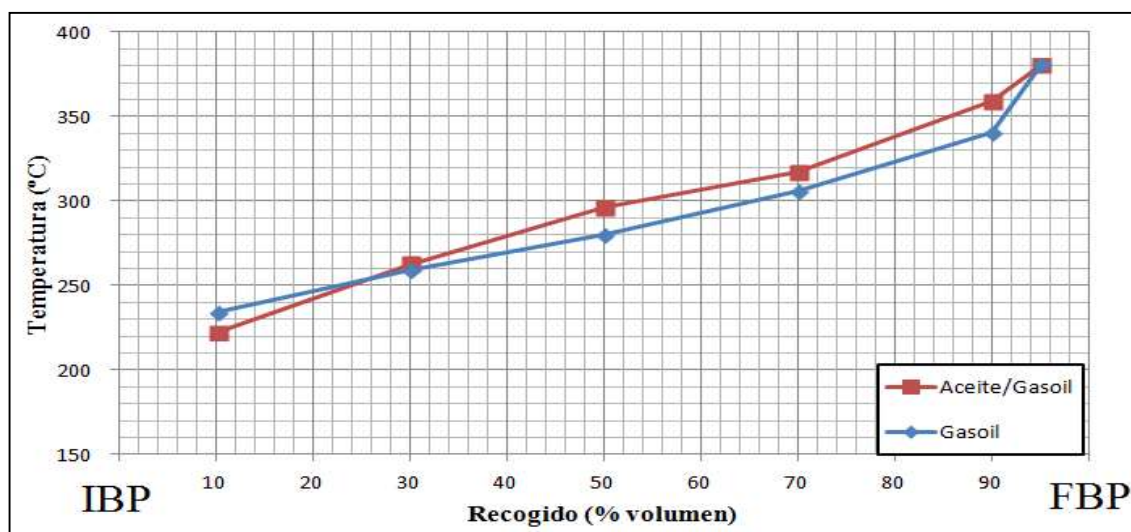


Figura 4.9. Curvas de destilación del gasoil producido durante el co-procesamiento y el blanco

Ambas curvas se comportan de forma análoga a la del gasoil SRGO, aumentado el volumen recogido con la temperatura, pero comparándolas puede observarse como, durante prácticamente toda la destilación, la curva del gasoil obtenido durante el co-procesado está por encima de la del blanco, lo que se puede justificar teniendo en cuenta la presencia de cadenas lineales de parafinas provenientes del aceite, con puntos de ebullición superiores a los componentes que habitualmente tiene el gasoil de destilación directa.

S. Bezergianni ha estudiado también el efecto del co-procesamiento de aceite de fritura sobre la curva de destilación del gasoil producto, pero utilizando un gasoil pesado de destilación atmosférica (HAGO, Heavy Atmospheric Gas Oil) en lugar de un SRGO, y observó que el gasoil desulfurado, fruto del co-procesamiento, presentaba una curva de destilación por debajo que la del gasoil original. Esta diferencia es debida, principalmente, a que el HAGO es más pesado que el SRGO.

Las pequeñas variaciones de la mayor parte de los parámetros analizados con el tiempo, para cada una de las etapas relevantes del proceso, permite calcular sus valores medios, que se presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Características del gasoil desulfurado obtenido durante el co-procesamiento y el blanco

Análisis	Gasoil puro	Aceite/gasoil	Unidades
Azufre	21,70	15,30	mg/l
Nitrógeno	2,18	2,10	mg/l
Densidad 15°C	0,828	0,821	kg/l
Índice de refracción 20°C	1,4607	1,4577	-
Punto de Anilina	74,17	78,50	°C
Índice de cetano	60,35	65,20	-
<i>Destilación</i>	-	-	-
T10	233,9	222,3	°C
T30	259,3	262,7	°C
T50	280,0	295,9	°C
T70	306,1	316,8	°C
T90	340,4	359,4	°C
T95	380,4	380,4	°C
<i>Aromáticos</i>	-	-	-
Mono-aromáticos	21,9	19,8	% (m/m)
Di-aromáticos	2,8	2,9	% (m/m)
Tri-aromáticos	0,3	0,3	% (m/m)

En ella, se muestran dichos valores para los resultados de los análisis del gasoil producido, tanto durante el co-procesamiento de aceite de fritura/gasoil, como durante el blanco de la prueba, en la que sólo se procesó gasoil SRGO puro.

De estos valores medios de los resultados de los análisis en cada etapa, se puede observar que cuando se co-procesa aceite, los valores de azufre, nitrógeno y densidad del gasoil producto disminuyen respecto a los obtenidos cuando se procesa solo gasoil (S. Bezergianni et al., 2013 y 2014), lo cual es lógico, ya que se está sustituyendo parte de la carga por aceite de fritura, producto que como puede verse en la Tabla 3.1, no tiene elevadas concentraciones de azufre ni de nitrógeno y que, cuando se hidrata, se transforma principalmente en n-parafinas, que son más ligeras que los triglicéridos que las formaron.

Como se comentó anteriormente, resultaría de interés calcular el porcentaje de desulfuración y desnitrificación de la carga durante el experimento, tanto durante el co-procesamiento de aceite como durante el blanco. En la Tabla 4.4 se muestran las principales características de la alimentación en cada caso.

Tabla 4.4. Características de la carga durante el co-procesamiento y el blanco

Análisis	Gasoil puro	Aceite puro	Aceite/Gasoil (20/80)	Unidades
Azufre	10582	4,1	7160	mg/l
Nitrógeno	86	< 5,0	57,10	mg/l
Densidad 15°C	0,842	0,922	0,858	kg/l

Las bajas concentraciones de azufre y nitrógeno que contiene el aceite de fritura, hace que cuando se prepare la carga para el co-procesamiento, se produzca un efecto de dilución de estos componentes, teniendo una mezcla con menos azufre y nitrógeno que el gasoil SRGO puro.

El porcentaje de desulfuración del gasoil puede determinarse según:

$$\% \text{ Desulfuración} = \frac{S_0 - S_P}{S_0} \times 100$$

donde:

- S_0 , es la concentración de azufre de la carga, en mg/l.
- S_P , es la concentración de azufre del gasoil desulfurado producto, en mg/l.

De manera equivalente, pero empleando las concentraciones de nitrógeno de las muestras, puede definirse el porcentaje de desnitrificación:

$$\% \text{ Desnitrificación} = \frac{N_0 - N_P}{N_0} \times 100$$

donde:

- N_0 , es la concentración de nitrógeno de la carga, en mg/l.
- N_P , es la concentración de nitrógeno del gasoil producto, en mg/l.

En las Figuras 4.10 y 4.11 se representan la variación del porcentaje de desulfuración y de desnitrificación de las muestras de gasoil producto con el tiempo, durante las dos partes relevantes del experimento: el co-procesamiento y el blanco de la prueba.

Si se estudian ambas figuras, puede observarse que el porcentaje de desulfuración durante el co-procesamiento permanece prácticamente constante, con valores que oscilan desde 99,70% hasta 99,85%, con un valor promedio de 99,74%, mientras que en el blanco el porcentaje de desulfuración es de un 99,80%. Si se analiza el porcentaje de desnitrificación del gasoil, se puede observar que tiene lugar una disminución cuando se co-procesa aceite, pasando de un 97,50 a un 95,50%.

A la vista de estos resultados, podría decirse que el co-procesamiento de aceite en altas proporciones (20% m/m) no produce un efecto relevante en la capacidad desulfuradora del catalizador, permaneciendo prácticamente constante en todo momento, pero sí lo hace con su capacidad desnitrificadora, que disminuye ligeramente durante el co-procesado de aceite.

Comparando estos resultados con los obtenidos en la bibliografía (R. Tiwari et al., 2011, y S. Bezergianni et al., 2014) se observa que, efectivamente, la capacidad desulfuradora del catalizador permanece prácticamente constante durante el co-procesamiento, indicando que el catalizador tiene suficiente superficie activa como para que se desarrollen las reacciones de HDS e hidrotratamiento de aceite sin grandes perjuicios ni interacciones entre ellas.

Del mismo modo, en el caso de la hidrodensnitrificación, HDN, se ha podido comprobar que el comportamiento observado sigue la tendencia comentada por S. Bezergianni en la bibliografía, que se muestra en la Figura 4.12, donde se circula en rojo el dato obtenido en esta experiencia.

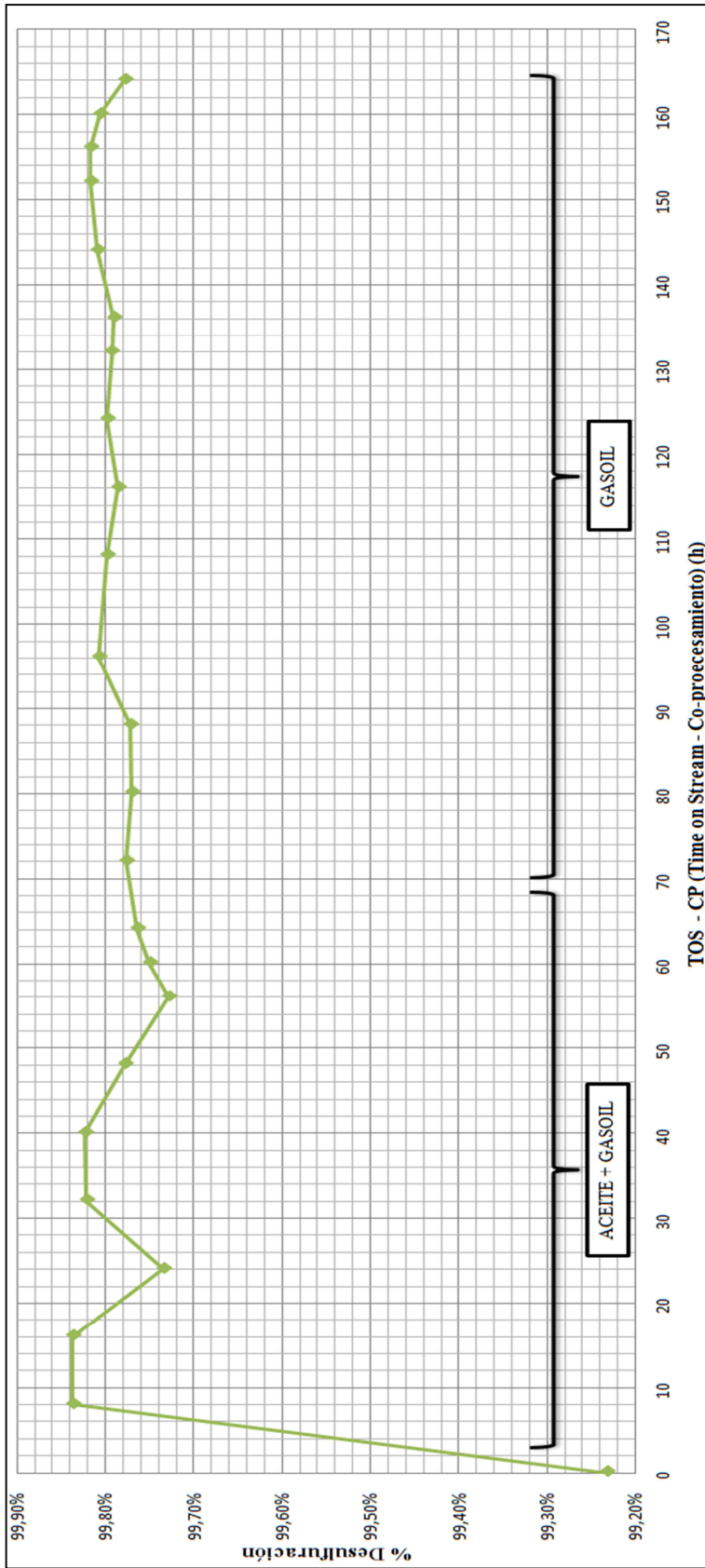


Figura 4.10. Porcentaje de desulfuración del gasoil producido durante el co-procesamiento de aceite de fritura y el blanco

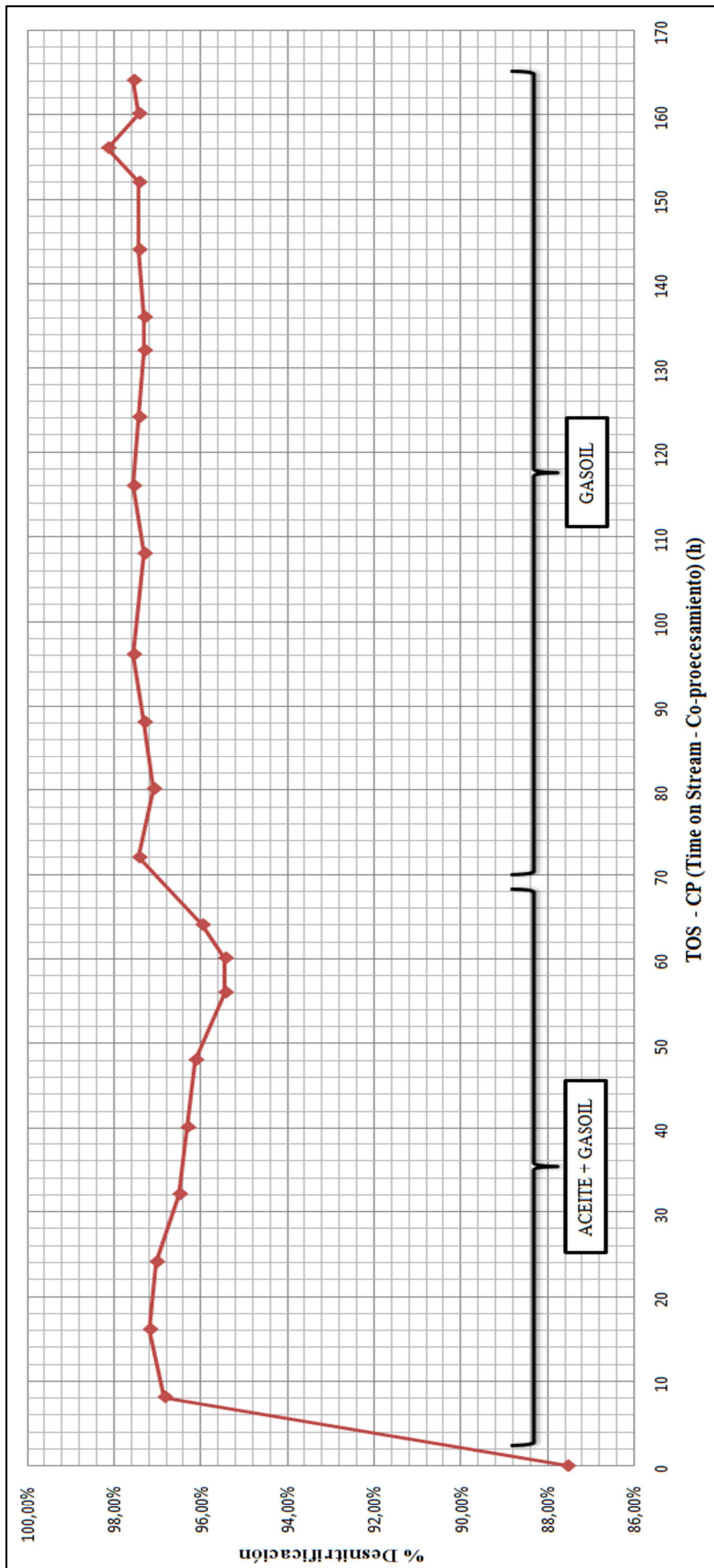


Figura 4.11. Porcentaje de desnitrificación del gasoil producto durante el co-procesamiento de aceite de fritura y el blanco

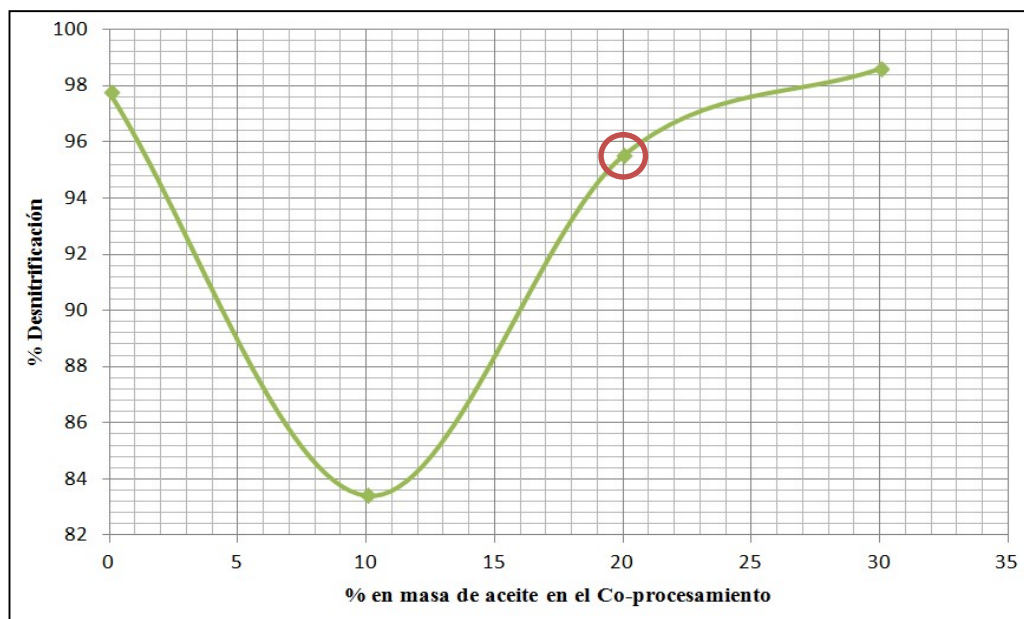


Figura 4.12. Tendencia de la HDN en función del % en masa del aceite en el co-procesado

En ella, puede observarse que cuando se realiza un co-procesamiento de aceite de fritura con gasoil, si bien es cierto que, inicialmente, con una concentración baja de aceite en la carga, se produce una disminución de la capacidad desnitrificadora del catalizador, según se va aumentando el porcentaje de aceite, esta tendencia presenta un punto de inflexión, pasando a mejorar la capacidad de eliminación del nitrógeno del gasoil producto, encontrándose el valor obtenido en este trabajo dentro de esta tendencia.

Por tanto, un segundo efecto observado es que, el co-procesamiento de aceite de fritura no disminuyó la capacidad desulfuradora del catalizador de manera plausible, pero si su capacidad desnitrificadora, de manera muy leve, que se corrigió una vez cambiada la carga a gasoil SRGO puro.

4.2.2 Análisis detallados de los productos formados durante el hidrotreatment del aceite vegetal de fritura

Aunque la formación de n-parafinas queda patente en los cambios que experimenta el gasoil desulfurado, a través de un análisis cromatográfico, pueden determinarse las n-parafinas que tiene el gasoil producto cuando se co-procesa aceite y en el blanco. Los resultados de estos análisis se muestran en la Figura 4.13.

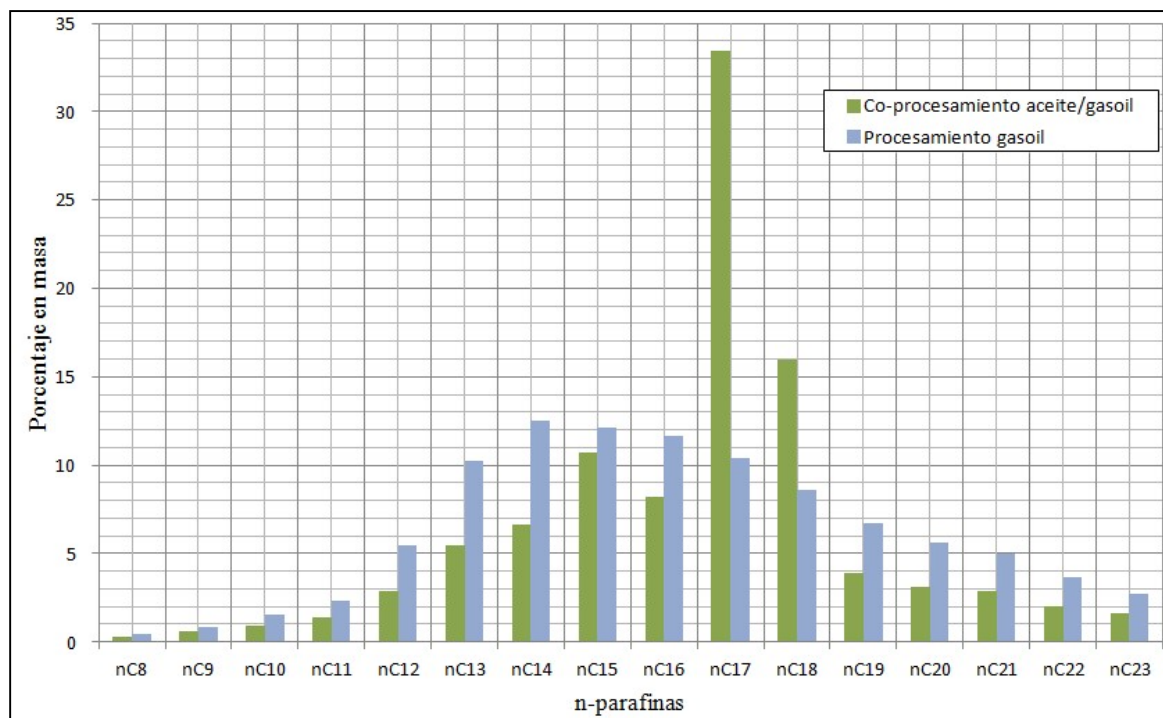


Figura 4.13. n-parafinas durante el co-procesamiento de aceite y el blanco

Estudiando la Figura, se puede apreciar que han aumentado de forma significativa las n-parafinas de 17 y 18 carbonos en el gasoil producto obtenido durante el co-procesamiento, fruto de las reacciones de hidrotratamiento de los glicéridos (mono/di/tri) del aceite. A partir de los datos obtenidos de este análisis, puede determinarse también la proporción de las reacciones químicas a través de las cuales el aceite reacciona según se explicó en la Figura 4.3 y en la introducción del Trabajo.

Considerando que el hidrotratamiento de los glicéridos da lugar a n-parafinas de entre 15 y 18 carbonos (Tabla 1.2), podría determinarse el porcentaje de n-parafinas que se han formado siguiendo el camino de la Hidrodeoxigenación (HDO), para lo que podría utilizarse la siguiente expresión:

$$\text{HDO (\%)} = \frac{\Delta nC_{16} + \Delta nC_{18}}{\Delta nC_{15} + \Delta nC_{16} + \Delta nC_{17} + \Delta nC_{18}} \times 100$$

donde:

- $\Delta nC_{16} + \Delta nC_{18}$ son las n-parafinas formadas siguiendo el camino de la Hidrodeoxigenación.
- $\Delta nC_{15} + \Delta nC_{16} + \Delta nC_{17} + \Delta nC_{18}$ son las n-parafinas totales formadas debido al hidrotratamiento del aceite.

De forma análoga, se puede determinar el porcentaje de las n-parafinas que siguen la ruta de la Descarboxilación y Descarboxilación, HDC, (figura 4.3), pero esta vez teniendo en cuenta las n-parafinas que tienen un número impar de carbonos en su cadena. La expresión quedaría de la siguiente forma:

$$\text{HDC (\%)} = \frac{\Delta nC_{15} + \Delta nC_{17}}{\Delta nC_{15} + \Delta nC_{16} + \Delta nC_{17} + \Delta nC_{18}} \times 100$$

Donde:

- $\Delta nC_{15} + \Delta nC_{17}$ son las n-parafinas formadas siguiendo el camino de la Descarboxilación y/o Descarboxilación.
- $\Delta nC_{15} + \Delta nC_{16} + \Delta nC_{17} + \Delta nC_{18}$ son las n-parafinas totales formadas debido al hidrotratamiento del aceite.

Los resultados obtenidos muestran que el 23% de las n-parafinas procedentes del aceite vegetal se han formado siguiendo el camino de la hidroxigenación, mientras que el 77% restante, lo ha hecho siguiendo el camino de la descarboxilación/descarboxilación.

La relación obtenida para la formación de n-parafinas está acorde a lo encontrado en la bibliografía (R. Tiwari et al., 2011 y M. Al-Sabawi et al., 2012), que describen que los catalizadores de NiMo/Al₂O₃, en condiciones de alta temperatura y con un porcentaje alto de aceite en el co-procesamiento, favorecen las reacciones de descarboxilación/descarboxilación, HDC, frente a las de hidroxigenación, HDO.

Como tanto la reacción de descarboxilación como la de descarboxilación, dan lugar a la formación de n-parafinas de 15/17 carbonos, no puede determinarse la relación entre ambas reacciones, a menos que se estudien los productos gaseosos que tienen lugar durante el hidrotratamiento del aceite vegetal. Por ello, otro aspecto de gran importancia que se debe tener en cuenta durante el co-procesamiento de aceite de fritura con gasoil, es la formación de gases ligeros como propano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, etc., asociados a las reacciones de hidrotratamiento del aceite.

En la Tabla 4.5 se muestra la composición del gas producido en las dos etapas relevantes del experimento, con y sin co-procesamiento de aceite.

Tabla 4.5. Composición del gas de salida de la planta piloto durante el co-procesamiento y el blanco

Análisis de gases de salida (% en volumen)	Gasoil Puro (blanco)	Co-procesamiento aceite/gasoil
Hidrógeno - H ₂	99,55	97,65
Propano - C ₃ H ₈	0,04	0,46
Monóxido de carbono - CO	0,00	0,54
Dióxido de carbono - CO ₂	0,08	0,15
Metano - CH ₄	0,08	0,34
Otros gases	0,25	0,86

Como se puede observar, durante el co-procesamiento de aceite vegetal la composición de los gases de salida ha cambiado, aumentando los gases ligeros asociados al hidrotreamiento del aceite, como son: Propano, formado a partir de la liberación de los ácidos grasos de la cadena del triglicérido, y dióxido y monóxido de carbono, fruto de las reacciones de Descarboxilación y Descarbonilación.

Este aumento de gases ligeros hace que el co-procesamiento tenga un mayor valor añadido, ya que aumentaría la producción de GLP (Gases Licuados del Petróleo) en el efluente de gases de la planta. Estos resultados concuerdan con lo que esperados de las reacciones de hidrotreamiento del aceite y con lo observado en la bibliografía (S. Bezergianni, A. Dimitriadis, 2013).

A partir de la composición de los gases de salida de la unidad, se puede tener una idea aproximada de la relación entre las reacciones de Descarboxilación y Descarbonilación asociadas al hidrotreamiento del aceite. Comparando dicha composición de los productos obtenidos del co-procesamiento y del blanco, se encuentra que la relación molar CO/CO₂ debida a la presencia del aceite es de ≈ 7 , por lo que las reacciones de Descarbonilación se han producido en mayor medida que las de Descarboxilación, comportamiento también observado en la bibliografía cuando se realiza un co-procesado de aceite en planta piloto (S. Bezergianni, et al., 2014).

Con respecto al resto de los gases observados, cabe destacar su aumento generalizado, pudiendo estar asociado al incremento de temperaturas en la parte superior del lecho catalítico cuando se co-procesó aceite de fritura.

Por tanto, podría decirse que los principales productos formados como consecuencia del co-procesamiento de aceite vegetal consisten en las n-parafinas y en gases ligeros tales como propano y metano, lo que desde el punto de vista industrial implicaría que se obtendría un biocombustible de carácter parafínico, que se integraría perfectamente con el gasoil desulfurado producto, mejorando su densidad e índice de cetano, así como un gas efluente de la unidad con una mayor concentración de gases, con valor añadido desde el punto de vista energético.

Capítulo 5. Conclusiones

A partir del estudio del co-procesamiento catalítico de aceite de fritura con gasoil en una planta piloto de hidrodesulfuración, se han llegado a las siguientes conclusiones:

1. La temperatura de la parte superior del lecho catalítico del reactor aumenta durante el co-procesamiento de aceite de fritura y gasoil, debido a la exotermicidad de las reacciones de hidrotratamiento del aceite frito.
2. En las condiciones de reacción se consigue, prácticamente, la conversión completa de los triglicéridos del aceite en n-parafinas, así como la eliminación de la mayor parte del azufre que tiene el gasoil (99,7-99,8%), lo que demuestra la viabilidad del uso de catalizadores comerciales de NiMo/Al₂O₃ en un co-procesamiento de aceite con gasoil.
3. La incorporación de aceite a la carga de gasoil a la planta piloto no produce un efecto relevante sobre la capacidad desulfuradora del catalizador. Sin embargo, sí tiene un efecto de ligera disminución sobre su capacidad desnitrificadora.
4. Los efectos del co-procesado sobre la exotermicidad de las reacciones y la capacidad desnitrificadora del catalizador, desaparecen a una vez se cambia la carga de la planta a solo gasoil, siendo indicativo de que no quedan efectos remanentes del aceite en el catalizador.
5. Los principales productos y subproductos obtenidos, además del gasoil desulfurado, son principalmente n-parafinas, con un número de carbonos entre 15 y 18, y gases ligeros tales como CO₂, CO y propano.
6. En las condiciones del estudio, el catalizador de NiMo/Al₂O₃ favorece las reacciones de HDC (descarboxilación/descarbonilación) en detrimento de las de HDO (hidrodeoxigenación), lo que implica un menor consumo de hidrógeno extra debido al procesamiento del aceite.
7. El incremento de n-parafinas en el gasoil desulfurado producto, da lugar a una reducción de su densidad y a un incremento significativo del índice de cetano, lo que indica una mejora de calidad, en términos de auto-ignición, del gasoil obtenido en el co-procesamiento. La obtención de propano, por su parte, aumenta el valor añadido de los biocombustibles gaseosos.

8. Los resultados de este trabajo confirman la viabilidad técnica del proceso de co-procesamiento de aceite de fritura con gasoil en unidades de desulfuración convencionales.

From the study of catalytic co-processing of waste cooking oil with diesel oil in a Hydrodesulphurization pilot plant, the following conclusions have been reached:

1. The temperature of the top part of the catalytic bed increases during the co-processing of vegetable cooking oil and diesel oil, due to the exothermicity of the hydrotreating of the frying oil.
2. In the reactions conditions used, practically the complete conversion of the triglycerides of the vegetable oil is obtained, as well as the elimination of most of the sulphur that the diesel oil has (99,7-99,8), which demonstrates the feasibility of the use of commercial catalysts of NiMo/Al₂O₃ in a co-processing of oil with diesel oil.
3. The addition of vegetable cooking oil to the load of diesel oil to the pilot plant does not produce a relevant effect over the desulfurization capacity of the catalysts. However, it has the effect of a slight decrease in his denitrification capacity.
4. The effects of the co-processing on the exothermicity of the reactions and the denitrification capacity of the catalyst disappear once the load of the plant changes to only diesel oil, being indicative of the fact that there are no remaining effects of the vegetable oil on the catalyst.
5. The main products and by-products obtained, besides the desulfurized diesel oil, are principally n-paraffins with a number of carbons between 15 and 18, and light gases such as CO₂, CO and propane.
6. In the conditions of the study, the catalyst of NiMo/Al₂O₃ favours HDS reactions (Decarboxylation/Decarbonilation) to the detriment of HDO reactions (Hydrodeoxygenation), which implies lower extra hydrogen consumption due to the vegetable oil.
7. The increase of n-paraffins in the product desulfurized diesel oil produces a reduction of its density and a significant increase of the cetane index, which is related to a quality improvement, in terms of auto-ignition, of the diesel oil obtained in the co-processing. The production of propane, in turn, increases the added value of gaseous biofuels.

8. The results of this work confirm the technical feasibility of the process of co-processing of cooking oil with diesel oil, in the desulfurization conventional units.

Capítulo 6. Bibliografía

- Al-Sabawi M., Chen J. *Hydroprocessing of Biomass-Derived Oils and Their Blends with Petroleum Feedstocks: A Review*. Energy & Fuels 2012; 26:5373-5399.
- Bezergianni S., Dimitriadis A. *Comparison between different types of renewable diesel*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2013; 21:110-116.
- Bezergianni S., Dimitriadis A. *Temperature effect on co-hydroprocessing of heavy gas oil-waste cooking oil mixtures for hybrid diesel production*. Fuel 2013; 103:579-584.
- Bezergianni S., Dimitriadis A., Chrysikou L.P. *Quality and sustainability comparison of one- vs. two-step catalytic hydroprocessing of waste cooking oil*. Fuel 2014; 118:300-307.
- Bezergianni S., Dimitriadis A., Kalogianni A., Pilavachi P.A. *Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part I: Effect of temperature on products yields and heteroatom removal*. Bioresource Technology 2010; 101:6651-6656.
- Bezergianni S., Dimitriadis A., Kalogianni A., Pilavachi P.A. *Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part II: Effect of temperature on hydrocarbon composition*. Bioresource Technology 2010; 101:7658-7660.
- Bezergianni S., Dimitriadis A., Karonis D. *Diesel decarbonization via effective catalytic Co-hydroprocessing of residual lipids with gas-oil*. Fuel 2014; 136:366-373.
- Bezergianni S., Dimitriadis A., Meletidis G. *Effectiveness of CoMo and NiMo catalysts on co-hydroprocessing of heavy atmospheric gas oil-waste cooking oil mixtures*. Fuel 2014; 125:129-136.
- De Paz-Carmona H., Brito-Alayón A., Macías Hernández J.J., Larraz R., Frontela J. *Hidrotratamiento catalítico de aceites de fritura vegetal en la refinería de Tenerife*. Actas del congreso SECAT 2014.
- De Paz-Carmona H., Romero-Vazquez M.A., Frontela-Delgado J., Macías-Hernández J.J., Brito-Alayón A. *Co-procesamiento catalítico de aceite de fritura vegetal y gasoil*. Industria Química 2015; 24: 62-69.
- Dir. 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009.

- Donnis B., Egeberg R.G., Blom P., Knudsen K.G. *Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes*. Topics in Catalysis 2009; 52:229-240.
- Encinar J.M., González J.F., Rodríguez A. *Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the Biodiesel*. Industrial & Engineering Chemistry Research 2005; 44:5499-5549.
- Furimsky E., Massoth F. E. *Deactivation of hydroprocessing catalysts*. Catalysis Today 1999; 52:381-495.
- Guzman A., Torres J.E., Prada L.P., Nuñez M.L. *Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale*. Catalysis Today 2010; 156:38-43.
- Hoekman S.K., Broch A., Robbins C., Cenicerros E., Natarajan M. *Review of biodiesel composition, properties, and specifications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012; 16:143-169.
- Holmgren J., Gosling C., Mariangeli R., Marker T., Faraci G., Perego C. *New developments in renewable fuels offer more choices*. Hydrocarbon Processing 2007; 129: 67-71
- Kim S.K., Han J.Y., Lee H., Yum T., Kim Y., Kim J. *Production of renewable diesel via catalytic deoxygenation of natural triglycerides: Comprehensive understanding of reaction intermediates and hydrocarbons*. Applied Energy 2014; 116:199-205.
- Kovács S., Kasza T., Thernesz A., Horváth I.W., Hancsók J. *Fuel production by hydrotreating of triglycerides on NiMo/Al₂O₃/F catalyst*. Chemical Engineering Journal 2011; 176-177:237-243.
- Krár M., Kovács S., Kalló D., Hancsók J. *Fuel purpose hydrotreating of sunflower oil on CoMo/Al₂O₃ catalyst*. Bioresource Technology 2010; 101:9287-9293.
- Kubicka D., Horáček J. *Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils*. Applied Catalysis A: General 2011; 394:9-17.
- Kubicka D., Kaluza L. *Deoxygenation of vegetable oils over sulfide Ni, Mo and NiMo catalysts*. Applied Catalysis A: General 2010; 372:199-208.

- Liu C., Liu J., Zhou G., Tian W., Rong L. *A cleaner process for hydrocracking of jatropha oil into green diesel*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 2013; 44:221-227.
- Liu J., Fan K., Tian W., Liu C., Rong L. *Hydroprocessing of Jatropha oil over NiMoCe/Al₂O₃ catalyst*. International Journal of Hydrogen Energy 2012; 37:17731-17737.
- Mikkonen S. *Second generation renewable diesel offers advantages*. Hydrocarbon Processing 2008; 87:63-66.
- Pimentel D., Marklein A., Toth M.A., Karpoff M.N., Paul G.S., McCormack R., Kyriazis J., Krueger T. *Food Versus Biofuels: Environmental and Economic Costs*. Human Ecology 2009; 37:1-12.
- Prabhu N., Dalai A.K., Adjaye J. *Hydrodesulphurization and hydrodenitrogenation of light gas oil using NiMo catalyst supported on functionalized mesoporous carbon*. Applied Catalysis A: General 2011;401:1-11.
- Rana B.S., Kumar R., Tiwari R., Kumar R., Joshi R.K., Garg M.O., Sinha A.K. *Transportation fuels from co-processing of waste vegetable oil and gas oil mixtures*. Biomass and Bioenergy 2013; 56:43-52.
- Romero Vazquez M.A., De Paz-Carmona H., Brito-Alayón A., Mácías-Hernández J.M., Frontela-Delgado J. *Co-procesamiento catalítico de aceite de fritura y gasoil para la obtención de biocombustibles*. Actas del congreso SECAT 2015.
- Schuit G.C.A., Gates B.C. *Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization*. AIChE Journal 1973; 19-3:417-438.
- Sotelo-Boyás, R., Trejo-Zárraga, F. y Hernández-Loyo, F., 2012, "Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels". En: Iyad Karamé, (Ed.), "Hydrogenation", Croatia, 187-216.
- Srinivasan S. *The food v. fuel debate: A nuanced view of incentive structures*. Renewable Energy 2009; 34:950-954.

- Talebian-Kiakalaieh A., Aishah N., Mazaheri H. *A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil*. Applied Energy 2013; 104:683-710.
- Tiwari R., Rana B.S., Kumar R., Verma D., Kumar R., Joshi R.K., Garg M.O, Sinha A.K. *Hydrotreating and hydrocracking catalysts for processing of waste soya-oil and refinery-oil mixtures*. Catalysis Communications 2011; 12:559-562.
- Toba M., Abe Y., Kuramochi H., Osako M., Mochizuki T., Yoshimura Y. *Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts*. Catalysis Today 2011; 164:533-537.
- Veriansyah B., Han J.Y., Kim S.K., Hong S., Kim Y.J., Lim J.S., Shu Y., Oh S., Kim J. *Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts*. Fuel 2012; 94:578-585.
- Vonortas A., Templis Ch., Papayannakos N. *Effect of Palm Oil Content on Deep Hydrodesulfurization of Gas Oil-Palm Mixtures*. Energy & Fuels 2012; 26:3856-3863.

