

Algunos aspectos de producción de diésel verde a partir de materias primas de segunda generación y la tecnología del hidrotratamiento

Some aspects on the production of green diesel from second generation feedstocks and the hydrotreating technology

Balan-Chan, R. M.^a, Elizalde-Martínez, I.^b

^a Universidad Autónoma de Yucatán, Facultad de Ingeniería Química, Periférico Norte Kilómetro 33.5, C.P. 97203, Mérida, Yucatán.

^b Instituto Politécnico Nacional, Centro Mexicano para Producción más Limpia, Av. Acueducto S/N, La Laguna-Ticomán, Gustavo A Madero. C.P. 07340, Ciudad de México.
e-mail: robertobalam1992@gmail.com; ielizaldem@gmail.com

Innovación tecnológica: Caracterización de la tecnología del diésel verde.

Área de aplicación industrial: Centros de investigación e institutos relacionados a energías limpias.

Recibido: 12 Septiembre 2017.

Aceptado: 14 Febrero 2018.

Abstract

The current status and perspectives of green diesel production by means of hydrotreatment of second-generation vegetable oil are reported. Aspects such as available technologies to produce green diesel, typical hydrotreatment reaction conditions, raw materials, types of catalysts, reaction kinetics and also normative issues are shown regarding green diesel in order to attain the same quality of such biofuel in comparison with fossil fuel.

Keywords: green diesel, hydrodeoxygenation, decarbonylation/decarboxylation, operation conditions, second generation raw matter.

Resumen

En este trabajo se reporta el estado actual y perspectivas de la tecnología de producción de diésel verde a través del hidrotratamiento de aceites vegetales de segunda generación. Se muestran los aspectos relacionados con las tecnologías disponibles para la producción del diésel verde, las condiciones de operación típicas del hidrotratamiento, materias primas, tipos de catalizador, cinéticas de reacción, así como aspectos normativos del biocombustible para alcanzar la misma calidad en comparación con el diésel fósil.

Palabras clave: diésel verde, hidrodesoxigenación, descarboxilación/decarbonilación, condiciones de operación, materia prima de segunda generación.

1. Introducción

En la actualidad el uso de fuentes de energía se ha vuelto algo indispensable para el ser humano. De toda la energía consumida gran parte proviene de fuentes fósiles, es decir recursos no renovables. En México la producción de energía se distribuye de forma similar al promedio mundial, ver figura 1. Se sabe que las fuentes fósiles de energía no son amigables con el ambiente. Por tal motivo, se han buscado otras fuentes como los biocombustibles que tienen como objetivo reducir las emisiones al medio ambiente considerando todo su ciclo de vida. Hay que destacar que las energías renovables no necesariamente son biocombustibles, pero sí se puede decir que los biocombustibles son energías renovables. El término renovable se refiere a un concepto general que puede abarcar otros métodos de generación de energía, tal como eólica, hidroeléctrica, geotérmica y hasta los mismos biocombustibles [1]. Entre los diversos tipos de biocombustibles que existen hoy día, se tienen [2] y [3]:

- Biocombustibles sólidos
 - Leña, pellets, briquetas, bagazo
- Biocombustibles líquidos
 - Biodiésel

- Bioetanol
 - Diésel verde
 - Otros
 - Biocombustibles gaseosos
 - Biogás
 - Biohidrógeno
- Fósiles
- Renovables (Bagazo, Geotérmica, Eólica, Fotovoltaica, Biogás y Hidroeléctrica)
- Otras Limpias (Nuclear, Congelación Eficiente, Frenos Regenerativos y Licor Negro)

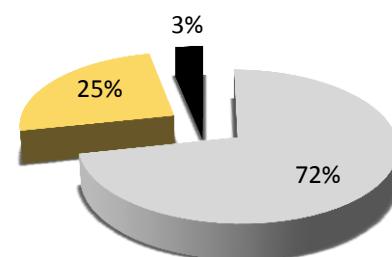


Figura 1. Generación de energía en México (en MW).
Reporte de Avance de Energías del primer semestre 2016, SENER, [1].

Otro aspecto a destacar en la figura 1, es señalar que los biocombustibles al parecer no tienen impacto en la generación de energía,

pero no es así. Por un lado, la generación de energía es para uso de servicios principales (industria, luz, computadoras, celulares, etc.). Por otro lado, la mayoría de los biocombustibles son dirigidos al sector de transporte terrestre y aeronáutico, principalmente los de tipo líquido.

Uno de los problemas que muestra cualquier biocombustible en la actualidad, es la obtención de su materia prima. Entre las alternativas que hay, es optar por la segunda generación, la cual está constituida entre otras por derivados de animales y plantas. Dicho material comprende alrededor del 50 % de biomasa existente en el mundo y se estima una producción anual entre el 10 a 50 millones de toneladas [4].

Este trabajo se centra en el diésel verde, conocido igual como Diésel Renovable o BTL (del inglés “Biomass To Liquid”) abarcando algunos aspectos conceptuales, técnicos y así como su elaboración a partir de la etapa del hidrotratamiento. Este biocombustible está conformado por una mezcla de hidrocarburos, siendo químicamente similar al diésel fósil, pero sin algunos contaminantes de mucho impacto (compuestos orgánicos e inorgánicos con azufre). Los BTL provienen de materia orgánica transformada mediante algunas tecnologías y al igual que el biodiésel pretende reemplazar al diésel fósil de forma parcial en el corto plazo y en un futuro lejano, incrementar su participación [5].

El diésel verde está constituido por hidrocarburos alifáticos de alto peso molecular, una estructura molecular que contrasta con la del biodiesel, que es un metil éster. Debido a esta diferencia estructural, el diésel verde es un producto superior con un número de cetano mayor (entre 80 y 90), más alto que el diésel de ultrabajo azufre (ULSD). A diferencia del biodiesel, tiene mejores de propiedades de flujo en frío (punto de nube, CFPP y punto de fluidez) [6].

Otras ventajas potenciales del uso de los BTL considerando su masificación y las políticas públicas actuales, son un empuje al desarrollo económico del campo, de donde se extrae la materia prima, así como los beneficios sociales a la población.

En los últimos años en México se ha visto la necesidad de producir el diésel verde a través de las materias primas de segunda generación, es decir, cultivos que no son aptos para el consumo humano. En el caso de los procesos patentados, se ha optado por las grasas de aceites vegetales que provengan de cultivos de este tipo o de aceites residuales comestibles. Algunas de las tecnologías de referencia han sido desarrolladas por ConocoPhillips, Toyo Motor Corporation y Hino Mortor [7].

2. Desarrollo

Durante el presente trabajo se consultaron varias fuentes de información, así como artículos científicos, revistas de divulgación y tesis, con la intención de abarcar mucha de la información que fuera pertinente al trabajo. Posteriormente con base a la información recabada, se realizó una síntesis con la finalidad de reportar lo más destacado y pertinente para el sector de biocombustibles. La base de datos de CONRICyT a la cual tiene acceso el Instituto Politécnico Nacional facilitó las consultas de varios artículos de investigación en el tema.

Características de biodiesel, diésel y diésel verde

El término diésel verde ha sido fuente de confusión, debido a que aún hay personas que lo relaciona estrechamente con el biodiesel. A continuación, se presenta una tabla comparativa en donde se cuantifica las diferencias con el biodiésel y con el diésel fósil [8].

Tabla 1. Características típicas del diésel y sus sustitutos renovables.

Parámetros	Unidades	Diésel (ULSD)	Biodiesel (FAME)	Diésel verde
Densidad	Kg/m ³	840	880	780
Contenido en oxígeno	% m/m	0	11	0
Contenido de parafinas	% m/m	67.8	0	100
Contenido de azufre	mg/kg	<10	<1	<1
Poder calorífico	MJ/kg	43	38	44
Índice de cetano	%	40	50-65	70-90
Punto de enturbiamiento	°C	-5	-5 a 15	-20 a 20
Emisiones de NOx	Frente al diésel	-	+10 %	-10 %
Emisiones de CO₂	Kg/MJ	0.08	0.06	0.4

Nota: En la parte de “Emisiones de NOx” los signos representa que tanto de exceso (+) o reducción (-) se tiene con base a las emisiones del diésel fósil.



Figura 2. Comparación de los términos.

El diésel verde tiene un índice de cetano (capacidad de ignición en un determinado periodo de tiempo) más alto en comparación al diésel fósil y el biodiesel. La razón se debe a no contener oxígeno en sus moléculas, además que presenta mayor poder calorífico. Otra característica que posee es un bajo punto de enturbiamiento, por lo cual es capaz de trabajar sin la formación un fluido turbio evitando asimismo el taponamiento del ducto o filtro. Sin embargo, muestra como desventaja una mayor emisión de dióxido de carbono, dañando un poco más al ecosistema en comparación con el biodiesel.

Descripción del sistema

El diésel verde es una mezcla de n-parafinas, la cual contiene átomos de carbono distribuido de una manera aleatoria dependiendo del tipo de

ácido graso o triglicérido (derivado de la lignocelulosa) que provenga la materia prima. Por ejemplo, en el caso que la materia prima tenga mayor proporción de ácido esteárico, la n-parafina que abundará al final del proceso será el heptadecano [3]. De manera general se ha encontrado en la literatura que la mayor proporción de moléculas está entre el heptadecano-octadecano [9], ello debido al tipo de precursores más estudiados.

El principal uso del diésel verde es como fuente de energía para los transportes terrestres (automóviles y camiones), pero de la misma forma se pretende usarlo en los aviones. La compañía Boeing es una de las que ha optado por el empleo del diésel verde desde el 2014. No se utiliza directamente sino como un intermediario, que después de procesos de hidrodesintegración e isomerización alcanza las especificaciones de la bioturbosina [10].

Así como esta compañía, existen otras que producen y utilizan el diésel verde. Tal es el caso de Honeywell up, quien lo obtiene a partir del proceso Ecofining. Una de las ventajas del diésel verde sobre el biodiesel es su capacidad de mezcla en carca del 100 % con el de origen fósil [11] sin problemas.

Materia Prima

El diésel verde se genera a partir de triglicérido e hidrogeno. A continuación, se mencionan algunas materias primas que son fuente de triglicéridos, ver tabla 2[9].

Tabla 2. Materias primas del diésel verde a partir del hidrotratamiento [9].

Aceite vegetal	Grasa de animales	Aceites usados
Soja, semilla de algodón, palma, cacahuate, colza, girasol, coco, piñón mexicano, microalgas, entre otras.	Sebo	Aceite usado de freidora, grasa de café

Tabla 3. Composición de ácidos grasos de algunos aceites vegetales [7].

Composición de ácidos grasos en peso %					
Ácidos grasos	Estructura	Piñón mexicano	Palma	Girasol	Soja
Mirístico	C14:0	-	2.50	-	-
Palmítico	C16:0	15.90	40.80	6.50	11.50
Palmitoleico	C16:1	0.90	-	0.20	-
Esteárico	C18:0	6.90	3.60	5.80	4.00
Oleico	C:18:1	41.10	45.20	27.00	24.50
Linoleico	C:18:2	34.70	7.90	60.00	53.00
Linolénico	C18:3	0.30	-	0.20	7.00
Araquidónico	C20:0	-	-	0.30	-
Eicosenoico	C:20:1	0.20	-	-	-
Total		100	100	100	100

Nota: *C_nm* describe al ácido graso con *n* átomos de carbonos y *m* los enlaces dobles.

De todas las materias primas mencionadas anteriormente, las más utilizadas son los aceites derivados de vegetales tanto vírgenes como gastados de cocina. La mayor parte contienen cadenas de carbono en promedio con 18 átomos. En la tabla 3 se presenta la composición de algunos de estos aceites.

Segunda generación de biocombustibles

La segunda generación se encuentra constituida de materias primas de residuos de biomasa, tales como las maderas, residuos forestales o aceites de cocina gastados, igualmente se puede incluir aquellos aceites no comestibles (piñón mexicano tóxico, higuerilla, etc.) [12]. Principalmente son conocidos por ser lignocelulósicos, es decir, contienen una sustancia compuesta por celulosa, lignina y hemicelulosa; el porcentaje de cada uno de esto dependerá de la materia prima que provenga. Uno de los problemas que presentan los lignocelulósicos es que deben dar un tratamiento previo, ya que, dentro de la lignina, el cual es un material duro, se encuentra la celulosa y hemicelulosa, que es el material aprovechable.

En su forma directa los lignocelulósicos no forman al diésel renovable, sino que se tiene que dar ciertos tratamientos previos, con el objetivo de conseguir los triglicéridos y bioaceites. Algunos de estos tratamientos son la despolimerización térmica y la pirolisis; ambos son procesos que se realizan a temperaturas elevadas. Una vez terminada la etapa, se procede a seleccionar el método de su preferencia en la obtención de este biocombustible [13].

La segunda generación de biocombustibles ha sido un tema de discusión en sectores académicos y científicos, cuestionando los perjuicios ambientales y la competencia con los cultivos alimentarios; es decir las emisiones durante todo el proceso (desde obtener el sector de la materia prima al producto deseado) y el área de cultivo que es compartido con sector alimentario. Pero actualmente se conoce que esta segunda generación trae ventajas con respecto a los de la primera [14]:

- Menores impactos ambientales, debido a que en una misma cosecha se puede destinar al grano alimentario y los residuos de biomasa.
- Un mayor rendimiento en combustible o energía por hectárea, debido a que es

posible aprovechar el total de la biomasa.

- El potencial encerrado en el aprovechamiento de una vasta gama de materia prima, y en particular, de residuos o desechos como paja o madera y otros residuos de biomasa.
- La posibilidad de "diseñar" combustibles sintéticos a fin de optimizarlos en cuanto a su eficiencia energética.
- Bajo nivel de emisiones, NOx, SOx, COx.

3 Tecnología y reacciones

El diésel renovable, ha demostrado mucho interés en diversas instituciones de investigación, por lo que se han elaborado diversos experimentos variando los parámetros (tipo de reactor, temperatura, presión, catalizador, etc.) con la intención de encontrar una alternativa rentable para su elaboración a escala industrial. A continuación, se hará mención de las investigaciones con más detalles acerca de este biocombustible.

Hidrodesoxigenación

Las patentes U.S N°4 992,605 y U.S N°5, 705,722, ver tabla 5, [15] y [16] describen el proceso de hidrodesoxigenación de aceites

vegetales. La primera señala una relación de la temperatura con diversas materias primas con la finalidad de obtener parafinas $C_{15} - C_{18}$, mientras la segunda hace mención de que una mezcla de aceite de resinas (aceite vegetal o grasa animal) que presenta un mayor rendimiento en comparación a una materia prima única. Incluso este proceso tiene rendimientos muy altos y números de cetano considerables [3].

Descarboxilación

Hay varios beneficios de descarboxilación sobre hidrodesoxigenación. La primera es que descarboxilación requiere hidrógeno sólo para saturar olefinas, mientras que la hidrogenación usa hidrógeno no sólo para saturar olefinas, sino también para eliminar el oxígeno como agua. Por lo tanto, el consumo de hidrógeno es menor para la reacción de descarboxilación. Lo que se traduce a menor cantidad de materia prima usada y se lleva a cabo a presiones menores de este reactivo.

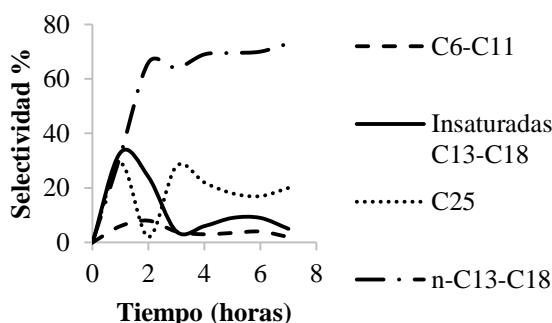
Durante su trabajo de tesis Elvan Sari reportó dos procesos de este tipo, el cual uno de sus objetivos era evaluar la conversión lograda a través de diversas condiciones de operación, ver tabla 6. Siendo la segunda la más efectiva durante un periodo de tiempo de 7 horas, ver figura 3 [3].

Tabla 5. Procesos a través de la hidrodesoxigenación [3].

Parámetros	Patente No. 4992605	Patente No. 5705722
Temperatura	350-450 ° C	370°C
Presión	4.68-15,2 Mpa	8.3 MPa
Velocidad espacial del líquido	0.5- 5 hr-1	0.5- 5 hr-1
Catalizador	Co/Mo y Ni/Mo	Ni-Mo/Al con SiC
Materia prima	Canola, girasol, soja y colza	Aceite pino, mezclado con otros (canola, girasol, palma, etc.)

Tabla 6 Procesos a través de la descarboxilación [3].

Parámetros	Proceso 1	Proceso 2
Temperatura	300 °C	300 °C
Presión	1.7 Mpa	1.5 Mpa
Tipo de reactor	Semi-batch	Semi-batch
Catalizador	5 % paladio con carbón activado	5 % paladio con carbón activado
Materia prima	Principalmente de ácido esteárico, estearato de etilo o triestearina (aceite vegetal y grasas de animales)	7 % de aceite desgastado en dodecano (solvente)
Condiciones del hidrógeno	95 % de argón y 5 % de hidrógeno	90 % de argón 10 % de hidrógeno, flujo de 60 ml/ min
Conversión	62 %	90 %

**Figura 3.** Presencia de parafinas al cabo de 7 horas [3].

Otras tecnologías

En la actualidad hay otras tecnologías, que se optan en la obtención de este biocombustible, debido a que existe un mercado potencial dentro de las compañías relacionadas con el petróleo y en su interés de prolongar la vida de sus propios combustibles fósiles [7].

Tabla 7. Algunas tecnologías del diésel verde [7].

Tecnología	Reacciones	Materia prima	Producto
Neste Oil (NExBTL):	Hidrotratamiento	Aceite de palma y grasas desgastadas de animales	Diésel verde
UOP/ Eni-Ecofining:	Deoxigenación e isomerización	Triglicéridos y ácidos grasos libres	Diésel verde y Jet Full
Valero Energy Corporation	Deoxigenación e isomerización	Aceite de cocina y grasas animales	Diésel verde

El concepto de diseño de cada uno de estos procesos es muy parecido: se inician desde un pretratamiento a los aceites, eliminando impurezas, luego de pasar al reactor y finalmente al separador. [17].

Otro avance elaborado fue un estudio en Serbia, donde comparaban otras tecnologías del diésel verde frente al biodiesel, con la finalidad de evaluar las condiciones rentables. Su resultado indicaba que una planta hidrotratamiento incorporado a una refinería, sería la mejor opción con respecto a una de biodiésel, ver figura 4 y tabla 8, [18].

Tabla 8 Condiciones de operación [18].

Parámetros	Rango o especificaciones
Temperatura	390 °C
Presión	13.8 MPa
Tipo de reactor	Reactor de Hidrogenación catalítica
Catalizador	Catalizador comercial Co/ Mo en alúmina
Materia prima	Aceites vegetales utilizado, 12500 Kg/h
Condiciones del hidrógeno	1350 Kg/h
Conversión lograda	96 % en peso

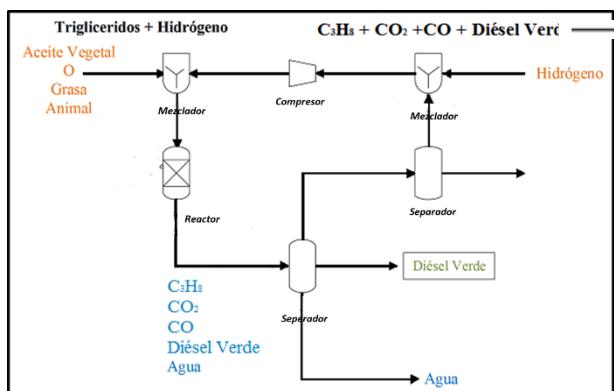


Figura 6. Diagrama de flujo [4, 19].

Es posible que dentro del sistema se sigan otras rutas de reacción simultáneamente, tal como lo reporta Murata [20], quien consiguió obtener diésel verde con una conversión de 83.8 % molar a través hidrodeoxigenación, descarboxilación y decarbonilación. Las condiciones de operación que manejo fueron 6.5 MPa, 270 °C, Pt/H-ZSM-5 y aceite de piñón mexicano por medio de un reactor batch trabajando 12 horas. Su objetivo era conocer

una relación aceite/catalizador junto con la modificación del catalizador hasta tener un resultado viable en términos de combustible.

Catalizadores para hidrotratamiento

Para obtener el catalizador ideal durante el hidrotratamiento es necesario conocer toda la información acerca de las reacciones particulares que se efectúan. Siendo lo anterior un reto muy grande, algunos investigadores han decidido tomar catalizadores existentes y acoplarlos en el proceso de su interés. Tal es el caso de los sulfuros de metales de transición (níquel, cobalto y molibdeno) que han sido efectivos en proceso de hidrodesulfuración, hidrodenitrogenación y hidrodeoxigenación [21]. Además de esto, es necesario tener un soporte para mantenerlo sobre el catalizador en la superficie activa. Los soportes más usados son la alúmina, el carbón activado y la sílice [3].

Tabla 9. Diferentes catalizadores en la reacción de hidrodeoxigenación [21].

Catalizador del sistema			Condiciones de operación		
Alimentación	Metales activos	Soporte	Conversión molar (%)	Temperatura (°C)	Presión de H ₂ (MPa)
Aceite de piñón mexicano	Co-Mo	Al ₂ O ₃	99	360	8
Aceite de hoja de soja	Pt, Ni, Co-Mo	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃	95	400	9.2
Ácido propanoico	Ru, Ru-Mo	ZrO ₂	95	210	6.4
Bioaceite	Ni	ZSM-5, Al ₂ O ₃	92	240	4
Metil éster	Ni, Co	SBA-15, AL-SBA-15	98	340	3

Tabla 10. Diferentes catalizadores en la reacción de descarboxilación/descarbonilación. [21], [22] y [23].

Catalizador del sistema			Condiciones de operación		
Alimentación	Metales activos	Soporte	Conversión molar (%)	Temperatura (°C)	Presión de H ₂ (MPa)
Aceite de caucho	Pd	Carbón activado	90	375	4
Ácidos grasos libres	Pd	Nanocompuesto de Sílice carbono/Si-C-4	87	300	1.5
Ácido Oleico	Pd	Zeolita 5 A	98.74	320	-

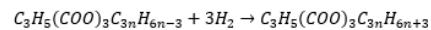
Las tablas 9 y 10 son algunos de los tipos de catalizadores usados en el hidrotratamiento a partir de sus reacciones de este sistema.

Rutas de reacción y sus etapas principales

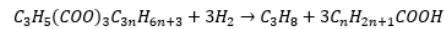
El diésel renovable se obtiene principalmente a partir de los triglicéridos y de moléculas de hidrógeno. Los subproductos que se generan son gases como propano, agua, dióxido de carbono y monóxido de carbono. A continuación, se resumen de los pasos que se siguen durante el proceso a 300-400 °C y 50-80 bares:

- Saturación del triglicérido.** Se hidrogena la molécula de triglicérido proveniente del aceite, eliminando así las insaturaciones de los ácidos grados; únicamente es válida en los triglicéridos insaturados.
- Rotura del triglicérido.** Se rompe los enlaces de los triglicéridos formando moléculas de propano y 3 ácidos carboxílicos como producto intermedio de reacción.
- Formación de la n-parafina.** Estos ácidos carboxílicos empiezan a reaccionar con el hidrógeno, separando el oxígeno de la cadena en forma de CO_2 , CO y/o H_2O , dando como resultado la formación de n-parafina lineal.

Etapa 1. Saturación del triglicérido

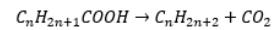


Etapa 2. Rotura del triglicérido

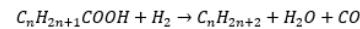


Etapa 3. Formación de n-parafinas

Subetapa 3.1 Descarboxilación



Subetapa 3.2 Descarbonilación



Subetapa 3.3 Hidrodesoxigenación

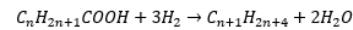


Figura 5. Ruta de reacción del hidrotratamiento, para triglicéridos insaturado [24]. Nota: n significa el número de ácido graso.

3.1 Hidrodesoxigenación (HDO): Hay una producción de dos moléculas de agua por cada n -parafina creada, conservando el mismo número de carbonos que el ácido graso original. Es la ruta que mayor consumo de hidrógeno demanda.

3.2 Descarboxilación: Se caracteriza esta etapa por la producción de CO_2 por cada molécula de n -parafina formada y dando lugar a un acortamiento de la cadena de la misma, teniendo un número impar de carbonos en su estructura.

3.3 Descarbonilación: Se obtiene una molécula de monóxido de carbono y otra de agua por cada molécula de n -parafina formada. Al igual que con la descarboxilación, se forma un acortamiento de la cadena del ácido graso que originó dicha parafina.

De acuerdo a las condiciones de operación durante el proceso, tanto el aceite como el catalizador empleado pueden variar. De esta manera, cuando se hidroprocesa aceite vegetal puro, se favorece la hidrodesoxigenación en condiciones de altas presiones y temperaturas moderadas, dando lugar a un aumento del consumo de hidrógeno. En caso contrario, a

temperaturas altas se favorecen las reacciones de descarboxilación y descarbonilación, donde el consumo de hidrógeno se reduce. Estas rutas de reacción igual influyen al producto final, ya que, si se analiza la tabla 8 y figura 5, se observa que la mayor parte de los ácidos grasos posee un número par de carbonos y al momento de efectuarse la reacción el número se convierte en impar (sin contabilizar el grupo carboxilo, COOH), dando como resultado lo que se muestra en la tabla 11.

Tabla 11. Secuencia de átomos de carbono dependiendo la reacción [17].

Ruta de reacción	Número de átomos de carbono
Hidrodesoxigenación	Par
Descarboxilación/Descarbonilación	Impar

En la actualidad las investigaciones se enfocan a una ruta de las dos mencionados en tabla 11, por tal motivo no se cuenta con datos de ambas al mismo tiempo, sino por separado [24].

Una ruta alternativa es a partir de materiales lignocelulósicos mediante su gasificación y luego, por medio del proceso Fischer-Tropsch generar cadenas de peso molecular alto, comparable con los del diésel fósil y renovable. Este proceso no es muy común y podría resultar costoso en la actualidad, pero aun así se continúa la investigación de este método, donde los catalizadores más viables son de hierro a altas temperaturas, o cobalto, con relaciones H₂/CO altas [19], [13] y [25].

Como se puede ver en la figura 6 la lignocelulosa tiene que pasar una etapa previa antes de ir al proceso principal. La pirolisis/despolimerización térmica se refiere a fragmentar la molécula de carbono en pequeños segmentos a altas temperaturas. Mientras la gasificación es proceso similar con la intención de formar el gas de síntesis. Por lo tanto, la lignocelulosa resulta fundamental en algunos procesos, en la obtención de diésel verde, por su facilidad de convertirse en otras materias primas.

Cinética

Al ser un biocombustible no muy conocido en comparación del biodiesel, no hay mucha información acerca de la cinética de reacción completa del diésel verde a partir del hidrotratamiento de aceites vegetales. Sin embargo, se han reportado avances sobre la tercera etapa, que es la formación de la *n*-parafina, subetapa 3.3.

Durante un estudio realizado por el Tecnológico de India Hyderabad, acerca de la hidrodesoxigenación del ácido esteárico, encontraron las ecuaciones cinéticas que describen al sistema en un reactor batch a 8 bar de presión de hidrógeno, temperatura 544-563 °C. Como solvente usaron C₁₂H₂₆ y catalizador de níquel y en presencia γ-Al₂O₃, SiO₂ y HZSM - 5 [26].

$$\frac{dC_{SA}}{dt} = k_1 C_{SA} Ec. (1)$$

$$\frac{dC_{HEPD}}{dt} = k_2 C_{OCTDL} Ec. (2)$$

$$\frac{dC_{OCTD}}{dt} = k_3 C_{OCTDL} Ec. (3)$$

$$\frac{dC_{PEND}}{dt} = k_4 C_{OCTDL} Ec. (4)$$

$$\frac{dC_{HEXD}}{dt} = k_5 C_{OCTDL} Ec. (5)$$

$$\frac{dC_{HEXD}}{dt} = k_1 C_{SA} - (k_2 + k_3 + k_4 + k_5) C_{OCTDL} Ec. (6)$$

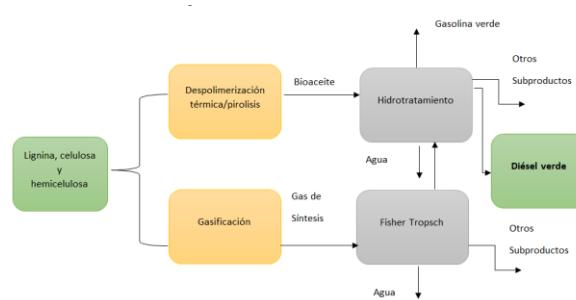


Figura 6. Métodos para la obtención del diésel verde [13].

Nomenclatura efectuada		<i>K</i>	<i>Efectuado a</i> 563 °C
<i>HEPD</i>	n-heptadecano	<i>k1</i>	3.24×10^{-04}
<i>HEXD</i>	n-hexadecano	<i>k2</i>	7.39×10^{-03}
<i>OCTD</i>	n-octadecano	<i>k3</i>	7.59×10^{-05}
<i>OCTDL</i>	1-octadecanol	<i>k4</i>	5.33×10^{-04}
<i>PEND</i>	n-pentadecano	<i>k5</i>	1.03×10^{-03}
<i>SA</i>	Ácido esteárico		

La obtención de las ecuaciones anteriores se logró mediante ciertas simplificaciones que a continuación se mencionan [26].

- Cinética de primer orden respecto a la fase líquida, debido a que el modelo es más simple y se ajustó a sus experimentos.
- La difusión molecular no fue un parámetro a considerar, como lo propuso el autor de dicho trabajo.
- Se despreció el cambio en la concentración de hidrógeno en fase gaseosa, por el exceso de cantidad usada en este caso.

Sin embargo, el modelo anterior no describió en su totalidad al sistema, lo que resulta un tema para abordar en futuras investigaciones.

Formas de eliminar los subproductos

Se ha mencionado que en el hidrotratamiento de aceites vegetales para producir diésel verde se producen algunos gases indeseados, que deben ser separados para alcanzar las especificaciones del biocombustible líquido. Una opción podría ser lavado con aminas del producto después de la despresurización, o más sencillamente aumentando la velocidad del gas de purga. En caso de que no se controle adecuadamente los gases, darán una presión parcial de hidrógeno disminuida, lo que reducirá la actividad de los catalizadores [27].

Normas

El diésel verde debe cumplir con lo descrito en la norma estándar ASTM D975 para los aceites combustibles, ver tabla 12 [28].

Tabla 12. Características del diésel verde, motores con un máximo de 500 ppm de azufre, con variaciones de velocidades y carga, Norma ASTM D 975.

Propiedades	Método ASTM	Rangos o límites
Punto de inflamabilidad	D93	52 min
Agua y sedimentación	D2709	0.050 % volumen, max
Viscosidad cinemática a 40°C	D445	1.9-4.1, mm ² /sec
Cenizas (ASH)	D482	0.01 % masa, max
Azufre	D2622	0.05 max, % masa
Corrosión	D130	No. 3 max
Número de cetano	D613	40 min
Punto de enturbiamiento	D2500	Varia
Residuo de carbono Ramsbottom en un residuo de destilación al 10% masa máx.	D524	0.35 max, mg KOH/g
Índice de cetano / aromaticidad	D976 /D1319	40 min/35 % volumen, max
Temperatura de destilación a 90°C	D86	282-338 % volumen de recuperación
Lubricidad, HFRR a 60° C	D6079	520 micras, max

Nota: HFRR (High frequency reciprocating rig) es Reciprocación de alta frecuencia.

Dentro de la Unión Europea, igualmente se han establecido los estándares (propiedades físicas y químicas) que debe cumplir el diésel, por medio de la norma EN590. Este estándar al igual que ASTM D975 señala el método que se debe aplicar a cada prueba, ver tabla 13 [29].

Tabla 13. Parámetros que deben cumplir el diésel renovable en Europa, Norma EN590.

Propiedades	Método EN	Rango
Punto de infalibilidad	EN ISO2719	> 55 °C
Viscosidad cinemática, 40 °C	EN ISO 3104	4.5-2 mm ² /s
Número de cetano	EN ISO 5165	Mínimo 51
Punto de enturbiamiento	ISO 3015	-
Contenido de azufre	EN ISO 20846 EN ISO 20847 EN ISO 20884	Máximo mg/Kg
Cenizas (ASH)	EN ISO 6245	Máximo 0.01 % (m/m)

La NOM-044-SEMARNAT-2006, señala los límites permitidos en la emisión de hidrocarburos totales, hidrocarburos no metalizados, monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), partículas ($PM_{2.5}$ y PM_{10}) y de la opacidad de humo de escapes de motores nuevos que utilizan diésel como combustible. Esta norma sería aplicable al diésel renovable, por uno de los usos mencionados anteriormente como fuente de energía de transportes terrestres [30].

4 Discusión

En general aún no se tiene mucha información acerca del diésel verde, por lo cual no se puede realizar un estudio más detallado. Es de esperar que en un futuro cercano se tengan datos más precisos, tales como los modelos cinéticos de cada uno de las etapas del hidrotratamiento. Lo anterior permitirá mostrar a las empresas que invertir en proceso de producción de diésel verde con materia prima segunda de generación (es más costoso uno de segunda que uno de primera) trae mejores beneficios a la larga como lo ha mostrado la compañía Neste Oil, la cual se dedica a esta empresa.

Dentro de los aspectos no considerados sobre el diésel verde están los grandes volúmenes de materias primas que se requieren para producir

una cantidad considerable del diésel renovable, para satisfacer al menos la demanda local. En México, la cantidad de diésel requerido ronda en los 47 millones litros diarios, con lo cual la factibilidad de cumplir con esta producción por la vía renovable no es factible en la actualidad, aunque lo poco que se pueda producir sí abona a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero.

El diésel verde pretende ser un gran avance en la sustitución paulatina del diésel fósil por su similitud con éste, a pesar que en la actualidad solo tiene dos maneras de obtenerse: Fischer-Tropsch o Hidrotratamiento. Siendo el segundo más utilizado hoy en día por su facilidad de usar condiciones de operación más estables. Independiente del proceso tecnológico es de saber que igual se está buscando el catalizador óptimo, debido a que muchos experimentos usan el paladio por su alta eficiencia el cual en cambio tiene un elevado costo.

5 Conclusiones

No hay muchos países que consideren el diésel verde dentro de su matriz energética nacional, pero debido al potencial tanto técnico de su obtención a través del hidrotratamiento, que es una tecnología madura en nuestro país, así como la disponibilidad de materia prima en México, es factible que se incorpore en los próximos años como un combustible prometedor, ya que no requiere ningún cambio en motores a diésel y además, sus propiedades fisicoquímicas son superiores al diésel fósil. Otro aspecto relevante de la producción de este biocombustible es que puede servir como detonador del desarrollo del campo y de investigaciones tecnológicas aplicadas al sector energía, que en nuestro país es un sector estratégico por lo cual tiene amplias posibilidades de ser apoyado.

6. Agradecimientos

Se le agradece a la Academia Mexicana de Ciencias, AMC y Centro Mexicano de Producción más Limpia del IPN por apoyar tanto económicamente como académicamente en la elaboración del presente trabajo a través del proyecto " Algunos aspectos de producción de diésel verde a partir de materias primas de segunda generación y la tecnología del hidrotratamiento" línea de investigación del Dr. Ignacio Elizalde Martínez.

7. Referencias

- [1] Villanueva Arcos Efraín, Avilés Castro Víctor, Hernández Ochoa Cesar Emiliano. (2016). *Reporte de Avance de Energías del primer semestre 2016*. Recuperado el 20 de agosto del 2017, de SENER, Secretaría de Energía Sitio web: <http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment>.
- [2] Salinas Callejas, Edmar; Gasca Quezada, Víctor. (Septiembre-Octubre 2009). *Los biocombustibles*. Recuperado el 20 de agosto del 2017, de El cotidiano Sitio web: <http://elcotidianoenlinea.com.mx/pdf/15709.pdf>.
- [3] Elvan Sari, (2013). *Green diesel production via catalytic hydrogenation/decarboxylation of triglycerides and fatty acids of vegetable oil and brown grease*. (Tesis de doctorado). Recuperado de http://digitalcommons.wayne.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1793&context=oa_dissertations
- [4] Bellido Díez Carolina, (2013). *Obtención de bioetanol 2g a partir de hidrolizados de paja de trigo. Fermentación conjunta de los penta y hexa carbohidratos con pichia stipitis*, (Tesis de Doctorado). Universidad de Valladolid, España.
- [5] Sandoval Georgina. (2010). *Biocombustibles avanzados en México, Estado actual y perspectiva*. México. Red Mexicana de bioenergía, AC.
- [6] Departamento de Biocombustibles. (Enero de 2012). *Diésel renovable: una nueva opción en biocombustibles*. En Entorno verde, Ecopetrol. Volumen 2. pp.257-269.
- [7] Sotelo-Boyás Rogelio, Trejo-Zárraga Fernando and Hernández-Loyo Felipe. (Octubre 2012). *Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels*. Recuperado 20 de agosto del 2017, de Intech Sitio web: <https://www.intechopen.com/books/hydrogenation/hydroconversion-of-triglycerides-into-green-liquid-fuels>.
- [8] Kalnes, Terry Marker. *Green diesel production by hydrorefining renewable feedstocks*. 20 de Agosto del 2017, de Biofuels Technol. Sitio web: <http://www.honeywell-uop.cn/wp-content/uploads/2011/01/UOP-Hydrorefining-Green-Diesel-Tech-Paper.pdf>.
- [9] S. Bagheri, (2017), *Biodiesel and green diesel production, upgrading of fats and oils from renewable sources* Green Energy and Technology
- [10] La gaceta, (2014). Avances en un biocombustible para los aviones. La gaceta, área de economía, pp 1.
- [11] Honeywell UOP. Recuperado el 19 de agosto del 2017, de <https://www.uop.com/processing-solutions/renewables/green-diesel/#biodiesel>.
- [12] Echeverri David A., Orozco Laura M., Ríos Luis A., Sánchez Lorena. (15 August 2017). *Second-generation green diesel from castor oil: Development of a new and efficient continuous-production process*. Chemical Engineering Journal, Volumen 322, pp.149-156.

- [13] Salem Holmgren Jennifer Rosa. (2010). Combustibles alternativos derivados de los productos de aceite de palma (diésel verde y productos de pirólisis). La Palmas, Volumen 31.p.p. 332-339.
- [14] Norbert Hackenberg. *Árboles, Medioambiente y Sociedad, Árboles y Los Biocombustibles de Segunda Generación*. Recuperado el 19 de agosto del 2017, de <http://www.arbolesymedioambiente.es/bios-segunda-generacion.html>.
- [15] Wayne K. Craig, Douglas W. Soveran. (1991). Patente EUA No. 4,992,605. Washington DC: Recuperado de <https://www.google.com/patents/US4992605>.
- [16] Jacques Monnier, Guy Tourigny, Douglas W. Soveran, Alfred Wong, Edmund N. Hogan, Mark Stumborg. (1998). EUA Pat. No. 5,705,722. Washington DC: <https://docs.google.com/viewer?url=patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US5705722.pdf>.
- [17] Tim J. Hilbers, Lisette M. J. Sprakel, Leon B. J. van den Enk, Bart Zaalberg, Henk van den Berg, Louis G. J. van der Ham. (2015). *Green Diesel from Hydrotreated Vegetable Oil Process Design Study*. Chemical engineering Technology, Volumen 38, pp 557-743.
- [18] Sandra B. Glisic, Jelena M. Pajnik, Aleksandar M. Orlovic. (May 2016). *Process and techno-economic analysis of green diesel production from waste vegetable oil and the comparison with ester type biodiesel* Applied Energy, Volume 170, pp 176-185.
- [19] Araujo-Ferrer, A. De Almeida, A. Zabala y A. Granados. (2013). *Uso de catalizadores en los procesos Fischer-Tropsch*". En Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol. 12, No. 2 (2013). pp. 257-269.
- [20] Murata K, Liu Y, Inaba M, Takahara I. *Production of Synthetic Diesel by Hydrotreatment of Jatropha Oils Using Pt-Re/H-ZSM-5 Catalyst*. Energy Fuels 2010; 24(4). pp. 2404-2409.
- [21] Naveenji Arun, Rajesh V. Sharma, Ajay K. Dalai. (2015, abril, 13). *Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, pp. 240-255.
- [22] Md. Zakir Hossain, Muhammad B.I. Chowdhury, Anil Kumar Jhawar, William Z. Xu, Paul A. Charpentier. (2017). *Continuous low-pressure decarboxylation of fatty acids to fuel-range hydrocarbons with in situ hydrogen production*. Recuperado el 30 de noviembre 2017, de Elsevier Sitio web: https://ac.els-cdn.com/S0016236117312000/1-s2.0-S0016236117312000-main.pdf?_tid=d3357404-d62d-11e7-8d07-00000aacb35e&acdnat=1512087985_90c799008d431e9dd7e013cc6cd62f00.
- [23] Kin Wai Cheah, Suzana Yusup, Haswin Kaur Gurdeep Singh, Yoshimitsu Uemura, Hon Loong Lam. (2017). *Journal of Environmental Management*. Recuperado el 30 de noviembre del 2017, de Elsevier Sitio web: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030147971730525X>.
- [24] De Paz Carmona H. (Septiembre 2015), *Co-procesamiento catalítico de aceite de fritura y gasoil en una planta piloto de Hidrodesulfuración de Gasoil*. (Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química Industrial), Universidad de Laguna, España.
- [25] Linstromerg, Walter W. (1979). *Hidrocarburos insaturados, olefinas y acetilenos*. En Cursos breve de química orgánica (página 92). Massachusetts, EE. UU.: Reverte.

- [26] Pankaj Kumar, Sudhakara Reddy Yenumala, Sunil K. Maity, Debaprasad Shee. (February 2014). *Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickel catalysts: Effects of supports.* Elsevier, Volumen 471, pp 28-38.
- [27] Rasmus Egeberg, Niels Michaelsen, Lars Skyum and Per Zeuthen. (Abril 2009). *Hydrotreating in the production of green diesel.* Recuperación el 20 de Agosto del 2017, de Digital Refining Sitio web: [//www.digitalrefining.com/article/1000156,Hydrotreating_in_the_production_of_green_diesel.html#.WVU4kYiGOUk](http://www.digitalrefining.com/article/1000156,Hydrotreating_in_the_production_of_green_diesel.html#.WVU4kYiGOUk).
- [28] Norma ASTM D975-17. Agencia de Estados Unidos, Departamento de defensa, Estados Unidos, 05 de enero del 2017.
- [29] EN590. Comité Europeo de Normas, Europa, 12 de marzo del 2009.
- [30] NOM-044-SEMARNAT-2006, Diario Oficial de la Federación, Ciudad de México, México, 26 de abril de 2006.