



FACULTAD DE INGENIERÍA

PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Formulación de un test de hidrotratamiento de aceites vegetales

**TESIS**

Para optar el título de Tecnología en Procesos Químicos Industriales

**AUTOR**

Guerrero Macías, María Paula

**ASESOR**

Martínez Saavedra, Jose Mateo

**Bogotá D.C. 07 de junio del 2023**

# TABLA DE CONTENIDO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>3</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS .....</b>	<b>4</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>6</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>7</b>
<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>10</b>
OBJETIVOS GENERALES .....	10
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	10
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN GENERAL.....</b>	<b>11</b>
<b>1    CONTEXTO ENERGÉTICO .....</b>	<b>11</b>
<b>2    HIDROTRATAMIENTO (HDT).....</b>	<b>12</b>
2.1    CONDICIONES TÉCNICO-OPERATIVAS.....	13
2.1.1    Catalizadores .....	14
2.1.2    Temperatura.....	15
2.1.3    Presión de hidrógeno .....	17
2.1.4    Relación molar H <sub>2</sub> /Aceite .....	19
2.2    PROTOCOLO EXPERIMENTAL.....	21
2.2.1    Activación del catalizador .....	21
2.2.2    Identificaciones fenómenos de transporte .....	21
<b>3    DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....</b>	<b>24</b>
<b>CAPÍTULO II. DISEÑO EXPERIMENTAL DE TEST DE REACCIÓN HETEROGÉNEA .....</b>	<b>27</b>
<b>4    FENÓMENOS DE TRANSPORTE DE MASA EXTRA-PARTÍCULA EN REACCIONES CATALÍTICAS.....</b>	<b>27</b>
4.1    TEST DE MASA DEL CATALIZADOR .....	28
4.2    TEST DE TAMAÑO DE PARTÍCULA .....	28
4.3    TEST DE VELOCIDAD DE AGITACIÓN .....	28

<b>5 ANTECEDENTES DE ESTUDIOS PREVISTOS SOBRE EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS EMPLEADOS EN TEST CATALÍTICOS.....</b>	<b>29</b>
<b>CAPÍTULO III. DISEÑO EXPERIMENTAL PARA UN TEST CATALÍTICO DE HDT.....</b>	<b>31</b>
<b>6 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA UN TEST CATALÍTICO DE HDT USANDO BLOQUES .....</b>	<b>31</b>
<b>7 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA UN TEST CATALÍTICO DE HDT USANDO UN DISEÑO FACTORIAL .....</b>	<b>33</b>
<b>8 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA UN TEST CATALÍTICO DE HDT USANDO SUPERFICIE RESPUESTA.....</b>	<b>37</b>
<b>9 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO III .....</b>	<b>37</b>
<b>CAPÍTULO IV. PROPUESTA DE TEST CATALÍTICO DE HDT DE ACEITES VEGETALES.....</b>	<b>38</b>
<b>10 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO .....</b>	<b>38</b>
10.1 DATOS EXPERIMENTALES DE LA UTILIZACIÓN DE REACTORES BATCH PARA EL ESTUDIO DE REACCIONES DE HDT .....	39
<b>11 PRESUPUESTO Y CRONOGRAMA SEGÚN EL MODELO DE EXPERIMENTOS.....</b>	<b>40</b>
<b>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS .....</b>	<b>42</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>44</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Consumo energético en el mundo .....	11
Figura 2. Producción de biocombustibles, etanol y biodiésel 2019-2020, Revisión estadística de la Energía Mundial 2021.....	12
Figura 3. Trayectoria de reacción para el HDT de triglicéridos .....	13
Figura 4. Efecto de la temperatura en el HDT.....	16
Figura 5. Efecto de la presión de H <sub>2</sub> .....	18
Figura 6. Efecto de la relación H <sub>2</sub> /aceite .....	20
Figura 7. Procedimiento de activación .....	21
Figura 8. Procedimiento de los fenómenos de masa. ....	22
Figura 9. Curva del logaritmo natural de la constante cinética en función de la inversa de la temperatura para el HDT catalítico .....	23
Figura 10. Pasos de reacción en catálisis heterogénea. ....	28
Figura 11. Diagrama de los diferentes tipos de test vs la conversión .....	29
Figura 12. P&ID del reactor Batch.....	38

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Constantes globales de velocidad de reacción que representan los catalizadores en el HDT a diferentes temperaturas. ....	23
Tabla 2. Pauta de selección de diseño .....	26
Tabla 3. Denominación del factor respecto al catalizador.....	31
Tabla 4. Matriz del test de HDT usando un modelo de bloques. ....	32
Tabla 5. Determinación de bloqueo- Análisis ANOVA.....	33
Tabla 6. Factores y dominio experimental. ....	34
Tabla 7. Matriz de diseño. Plan de experimentación y respuestas observadas. ....	34
Tabla 8. Determinación en la interacción de los factores- Análisis ANOVA.....	36
Tabla 9. Piezas necesarias para el reactor batch.....	39
Tabla 10. Costos para la elaboración del HDT .....	41

## RESUMEN

La demanda de energía está aumentando constantemente, lo cual conlleva a que la extracción y comercialización del petróleo sean cada vez más costosas debido a su escasez [1, 2]. Esto ha generado preocupación en las industrias energéticas, quienes han empezado a implementar nuevas formas para producir combustible como son Ecopetrol, Canacol, GeoPark y Parex las cuales actualmente buscan el integrar la energía limpia en los procesos de producción de crudo y gas en sus tareas [3, 4]. Una alternativa es el proceso de hidrotratamiento de aceites vegetales o HDT el cual produce biodiésel, biokeroseno, y biogás a partir de aceites vegetales. Este proceso aún se encuentra en etapa de desarrollo y requiere de mayor investigación entre el catalizador y las condiciones de proceso [5, 6]. Este trabajo presenta el diseño experimental para estudiar el efecto catalítico del galio en el HDT de aceite de palma. Se empleó el diseño experimental por bloques para definir las variables más relevantes durante los test de experimentación, teniendo en cuenta las propiedades catalíticas. El diseño de experimentos propone realizar un total de 40 corridas experimentales divididas en: 5 experimentos para la calibración de condiciones iniciales, 15 experimentos para determinar limitaciones de velocidad de reacción por transporte de masa, y 20 para determinar el efecto del galio en el HDT. El diseño pretende usar cuatro catalizadores de Pt – Ga /  $\gamma$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los cuales tienen la misma composición de platino (1% p/p) y varían en la composición de galio (0, 0,1, 0,3 y 0,5 %p/p) esto se hace con el fin de comparar el rendimiento con cada uno de estos catalizadores. Estos se probarán en un rango de temperaturas entre 250 °C y 350 °C, 50 bar de presión de hidrógeno en un reactor Batch. También al formular el test de HDT para aceites vegetales se permitió identificar las variables independientes y dependientes relacionadas con los fenómenos de transporte de masa extra-partícula, y con la actividad catalítica para la planificación del diseño de experimentos. Además, permitió conocer y establecer las condiciones técnico-operativas del HDT.

**Palabras clave:** Catálisis heterogénea, Diseño de experimentos, Hidrotratamiento, Reactor Batch.

## ABSTRACT

The demand for energy is constantly increasing, which makes oil extraction and commercialization more and more expensive due to its scarcity [1, 2]. This has generated concern in the energy industries, which have begun to implement new ways to produce fuel, such as Ecopetrol, Canacol, Geopark and Parex, which are currently seeking to integrate clean energy in their crude oil and gas production processes [3, 4]. One alternative is the vegetable oil hydrotreating process or HDT which produces biodiesel, biokerosene, and biogas from vegetable oils. This process is still in the development stage and requires further investigation between catalyst and process conditions [5, 6]. This work presents the experimental design to study the catalytic effect of gallium on palm oil HDT. The block experimental design was used to define the most relevant variables during the experimental tests, considering the catalytic properties. The design of experiments proposes to perform a total of forty experimental runs divided into: five experiments for the calibration of initial conditions, fifteen experiments to determine reaction rate limitations by mass transport, and twenty to determine the effect of gallium on HDT. The design intends to use four Pt – Ga /  $\gamma$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts which have the same platinum composition (1% w/w) and vary in gallium composition (0, 0.1, 0.3 and 0.5 % w/w) this is done to compare performance with each of these catalysts. These will be evaluated in a temperature range between 250 °C and 350 °C, fifty bar hydrogen pressure in a Batch reactor. Also, by formulating the HDT test for vegetable oils it was possible to identify the independent and dependent variables related to the extra-particle mass transport phenomena, and to the catalytic activity for the planning of the design of experiments. In addition, it allowed knowing and establishing the technical-operational conditions of the HDT.

**Keywords:** Heterogeneous catalysis, Design of experiments, Hydrotreatment, Batch reactor.

# INTRODUCCIÓN

La producción de combustibles y sus derivados emiten grandes cantidades de gases, contaminantes y de efecto invernadero a la atmósfera, contribuyendo al cambio climático. Tales emisiones de gases contaminantes han generado una preocupación en la industria energética, por lo que se han implementado estrategias y estudios para producir combustibles más limpios, sostenibles y renovables [7, 8]. Una de las alternativas fundamentales de la producción de combustibles desde el punto de vista técnico, económico y ambiental, que requiere de mayor investigación tecnológica, es el hidrotratamiento de aceites vegetales o HDT [9]. El HDT se realiza en una refinería de petróleo con el fin de producir combustibles con materias primas de alta calidad reduciendo el contenido de varios contaminantes altamente tóxicos como son el azufre, los aromáticos y los metales pesados [10, 11]. Por ejemplo, altos contenidos de oxígeno en el combustible pueden llegar a corroer el motor y altos contenidos de azufre pueden envenenar el catalizador [12].

Para investigar la producción del biocombustible a partir del HDT de aceites vegetales, es necesario contar con un diseño de experimentos. El diseño de experimentos permite comparar el desempeño de la producción, mediante el estudio de las variables más influyentes en el proceso. Por esto, este trabajo presenta la formulación de un test de HDT de aceites vegetales a escala laboratorio en un reactor Batch con el fin de comparar la actividad catalítica de catalizadores basados en Pt-Ga/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado por un diseño de experimentos. Los catalizadores que se desean estudiar tienen la misma composición de platino (1 %p/p) y varían en la composición de galio (0.1, 0.3, y 0.5 %p/p de Ga), ya que se desea conocer el efecto del galio en la reacción.

Los capítulos en los que se divide este trabajo para llevar a cabo la formulación del test de HDT para aceites vegetales, se describen a continuación:

En el capítulo 1, se expresa una breve introducción sobre la demanda energética, posteriormente se explica el hidrotratamiento y el proceso en la reacción de este. También se presenta el balance de materia para un reactor Batch considerando los fenómenos de transporte y una revisión bibliográfica sobre las condiciones técnico-operativas, en las cuales se consideraron 4 factores limitantes: el catalizador, la temperatura, la presión de hidrógeno

y la relación molar  $H_2$ /aceite. Finalmente, se describe los diferentes modelos de diseños de experimentos a escala laboratorio para la formulación del test catalítico de HDT.

En el capítulo 2 se divide en dos secciones: fenómenos de transporte de masa extra-partícula y la revisión bibliográfica de los modelos de diseños de experimento utilizados en test catalíticos. En la primera sección se encuentran los pasos de reacción del HDT de aceites vegetales y cómo evaluar si la reacción presenta limitaciones por transporte extra-partícula debido a que la reacción es trifásica, es importante garantizar que el transporte de los reactivos entre fases no limita la reacción química. Para ello se consideraron 3 tests de reacción; i) Test de masa del catalizador, ii) Test de tamaño de partícula y iii) Test de velocidad de agitación. En la segunda sección se encuentran algunos estudios donde aplicaban el diseño de experimentos a la planeación de test catalíticos, donde utilizan diseños factoriales y metodología superficie de respuesta, modelos matemáticos semiempíricos en régimen dinámico, entre otros.

El capítulo 3 describe la formulación de diseños experimentales aplicados a un test catalítico de HDT para determinar el efecto del galio en la reacción. En esta sección se formulan los diseños experimentales usando método de bloques, factorial y método superficie respuesta. También muestra el análisis ANOVA para el método de bloques y el método factorial, el cual compara las varianzas entre las medias de diferentes factores para conocer su impacto en la variable de respuesta.

El capítulo 4 propone dos diseños experimentales de una prueba catalítica para determinar el efecto del galio en la reacción de HDT. Esta sección contiene una descripción del reactor Batch disponible en la Universidad ECCI, muestra el protocolo experimental para llevar a cabo la reacción, y los cálculos requeridos para calcular la energía de activación y el Turn Over Frequency - TOF de los resultados del experimento, los cuales son las variables de respuesta. Finalmente, se muestra un análisis de resultados en el cual se demuestra los reactivos a utilizar y los costos de operación para los modelos experimentales por bloques, factorial y método superficie respuesta, además de los 3 test de reacción para verificación de limitaciones por fenómenos de transporte.

En el último capítulo se presentan las conclusiones y observaciones encontradas respecto a los resultados bibliográficos y las respuestas según los modelos experimentales en el

hidrotratamiento de aceites vegetales, teniendo en cuenta el efecto de la conversión según el tipo de catalizador.

## **OBJETIVOS**

### Objetivos Generales

Diseñar un test de reacción de HDT para estudiar catalizadores heterogéneos aplicando un diseño de experimentos.

### Objetivos específicos

- Identificar las condiciones de operación para el HDT de aceites vegetales, mediante la revisión del estado del arte.
- Escoger el modelo de diseño de experimentos más adecuado para el test catalítico de HDT
- Determinar un test catalítico para el HDT de aceites vegetales soportado en un diseño experimental

# CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN GENERAL

## 1 CONTEXTO ENERGÉTICO

El panorama energético mundial de la actualidad se caracteriza por la reunión de esfuerzos por implementar nuevas formas de energía que mitiguen las emisiones de gases de efecto invernadero [13]. Al mismo tiempo, la demanda energética continua en incremento, debido al aumento poblacional y las nuevas industrias emergentes que también demandan energía. Por estas razones, a pesar de las iniciativas para reemplazar la energía proveniente del petróleo, esta sigue supliendo el 33% del consumo mundial [14].

Desde hace más de 15 años en el mundo se habla del proceso de transición energética, el cual busca reemplazar las energías provenientes de fuentes no renovables por energías de fuentes renovables. Sin embargo, esto implica reemplazar todas las tecnologías actuales que funcionan a partir de combustibles fósiles, por lo que aún dependeremos del crudo de petróleo al menos por los siguientes 100 años [15].

En el año 2018 alcanzo un equivalente de 13 800 millones de toneladas de crudo según un informe de la energética británica British Petroleum (BP) de los cuales aumento un 2,9%, este consumo se trata del mayor aumento anual en la demanda de energía además de que se registraron varias variaciones en el consumo de energía entre los años 2017 y 2018 como se ve en la Figura 1 [16, 17].

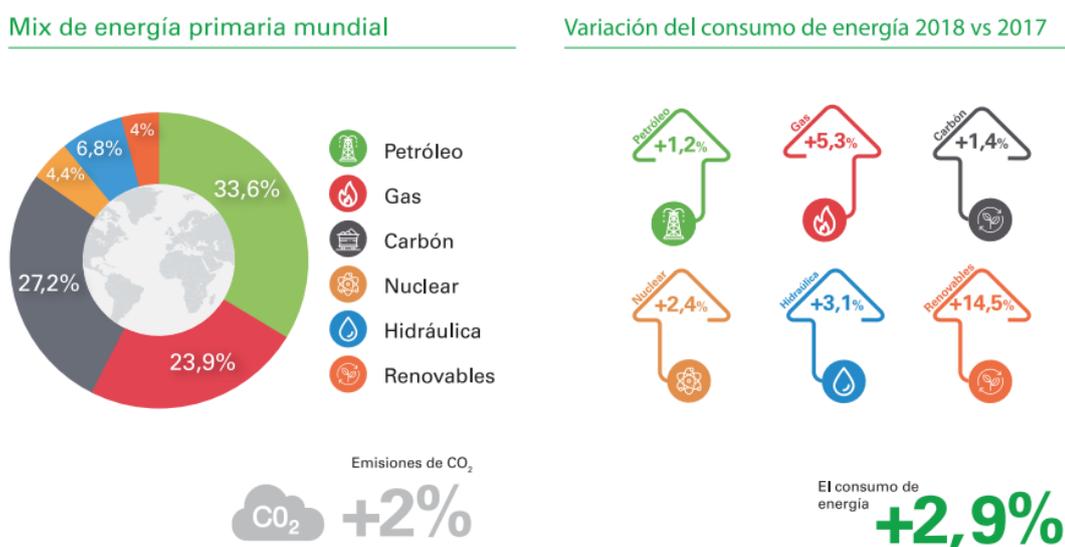


Figura 1. Consumo energético en el mundo [17].

Sin embargo, con la pandemia del COVID-19 se vio afectada la industria de la extracción de petróleo y su refinación, por ejemplo, en Colombia, la producción de barriles de petróleo (bdp) disminuyó en un 11,8% del año 2019 al 2020. Las energías de fuentes renovables, como la eólica y la solar, crecieron su demanda durante los años 2019 al 2020, donde tienen como crecimientos de 18% y 36% respectivamente [18, 19]. Respecto a los biocombustibles, estos presentaron un aumento progresivo durante la última década, teniendo una pequeña caída en el 2020, como muestra la Figura 2 según una revisión estadística de la Energía Mundial 2021.

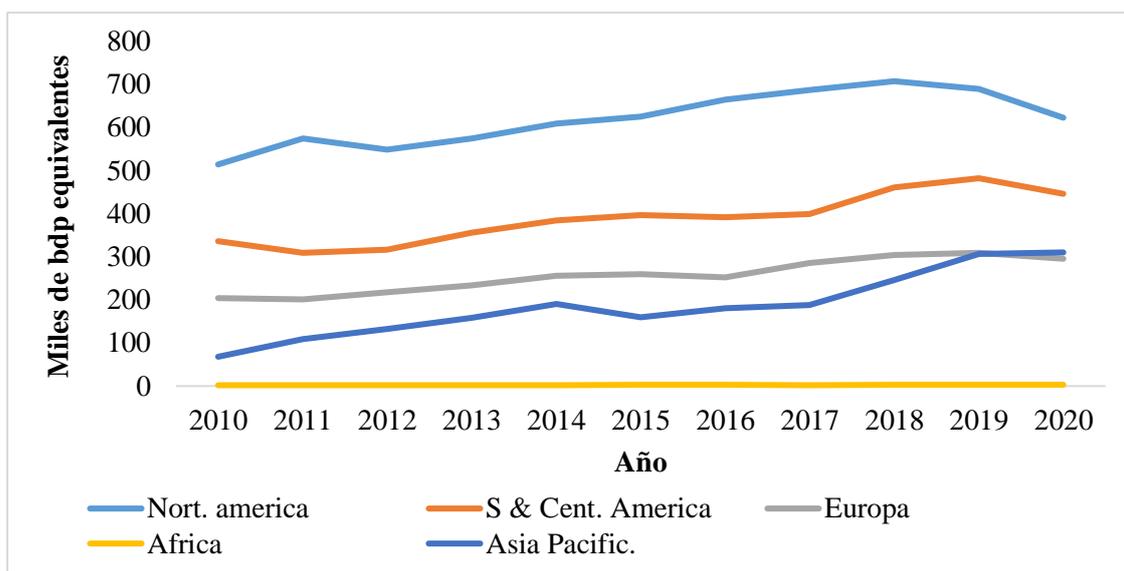


Figura 2. Producción de biocombustibles, etanol y biodiésel 2019-2020, Revisión estadística de la Energía Mundial 2021 [13].

## 2 HIDROTRATAMIENTO (HDT)

El HDT es un proceso que somete hidrocarburos, aceites vegetales o grasas animales a altas temperaturas y presiones de hidrógeno con el fin de remover hetero átomos presentes en los hidrocarburos (i.e. oxígeno, azufre, nitrógeno y metales pesados), mediante el uso de un catalizador heterogéneo por lo que permite el transformar aceites vegetales y grasas animales en biocombustibles líquidos además de mejorar las especificaciones de combustibles líquidos provenientes del petróleo [20].

La reacción inicia con la saturación de los dobles enlaces C=C presentes en los triglicéridos mediante la incorporación del hidrógeno. Luego se produce la ruptura de los enlaces C-O, obteniendo monoglicéridos, diglicéridos, ácidos carboxílicos y ceras [20]. Posteriormente, para la eliminación del oxígeno se encuentran 3 vías: hidro-desoxigenación (HDO), hidro-

descarbonilación (DCO) e hidro-descarboxilación (DCO<sub>2</sub>) [20]. Dependiendo del mecanismo de eliminación de oxígeno se pueden obtener hidrocarburos n-octadecano y n-heptadecano, además de subproductos como propano (procedente de la ruptura de la molécula glicerol), agua (procedente del HDO), dióxido de carbono y monóxido de carbono (procedente del DCO y DCO<sub>2</sub>) [21].

Después, encontramos las reacciones de cracking e isomerización las cuales requieren de una fase ácida (i.e. zeolitas, alúmina, silicatos, etc.) como se muestra en la Figura 3, reacciones que ocurren entre 360-420 °C [21].

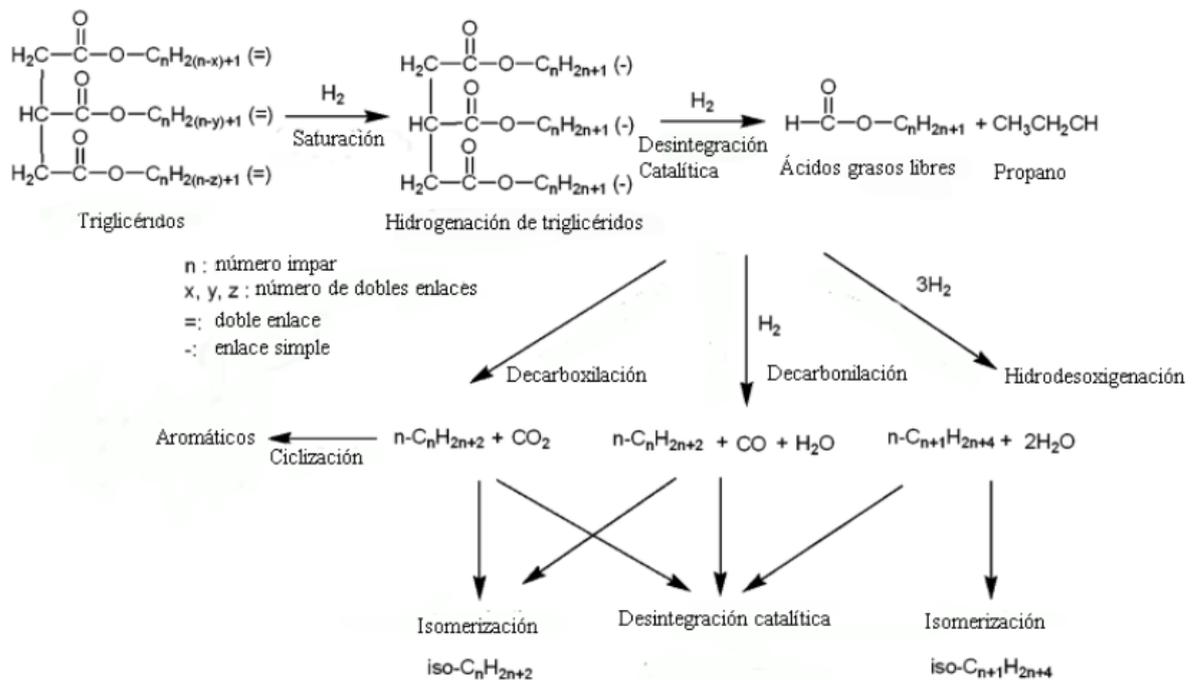


Figura 3. Trayectoria de reacción para el HDT de triglicéridos [20].

## 2.1 Condiciones técnico-operativas

El éxito del diseño de un reactor catalítico radica principalmente en la fiabilidad de los parámetros determinados experimentalmente, dado que es preciso recopilar datos de laboratorio significativos, con montajes experimentales adecuados y de acuerdo con experimentos cinéticos cuidadosamente planeados [22]. Por esto, al explorar en varias publicaciones cuáles variables tienen efectos sobre el HDT en un reactor batch se encuentran: catalizadores, temperatura, presión de hidrógeno y relación molar de H<sub>2</sub>/aceite. Estos parámetros alteran las vías de reacción en el proceso de HDT. Por este motivo, a

continuación, se describirán las principales variables que tienen en el HDT, los cuales estarán representados en el test [23].

### 2.1.1 Catalizadores

En los últimos años, se ha investigado el efecto del catalizador en el HDT de aceites vegetales con el propósito de mejorar las propiedades de este, además de su desempeño en las reacciones de HDO, DCO y DCO<sub>2</sub> con el fin de obtener un producto con propiedades similares a las del diésel producido por el petróleo.

Los catalizadores de HDT catalítico poseen doble funcionalidad, es decir que poseen dos sitios activos según Heinemann, Davis y Mills, puesto que en la superficie del catalizador se encuentran los sitios metálicos (proporciona la capacidad de hidrogenación/deshidrogenación) y los sitios ácidos (proporciona una desintegración catalítica y de isomerización) [24]. También se encontró que según Ancheyta y colaboradores [25] mencionan que las propiedades estructurales del soporte son clave para garantizar una alta actividad catalítica, tales propiedades se encuentran en el área superficial y una estructura porosa. Por tal razón, Ancheyta hace una recopilación de trabajos donde llevan a cabo el HDT con catalizadores comerciales con sitios ácidos como  $\gamma - Al_2O_3$ , donde algunos estaban mezclados con pequeñas cantidades de sílice ( $SiO_2$ ) o dopados con fósforo ( $P$ ). Además de algunos soportes microporosos como el carbón y la zeolita, las cuales tienen una alta área superficial [25].

Los metales activos típicos para catalizadores de HDT de combustibles de petróleo son basados en sulfato de molibdeno ( $Mo$ ) o tungsteno ( $W$ ), impregnados de metales promotores como el cobalto ( $Co$ ) o níquel ( $Ni$ ) que mejoran la actividad catalítica [25]. Estos catalizadores sulfatados también han sido usados en aceites vegetales, sin embargo, no se consideran una alternativa viable, ya que implican contaminar los aceites vegetales carentes de azufre, con azufre. A nivel laboratorio, muchos han usado metales nobles tales como platino ( $Pt$ ), paladio ( $Pd$ ), Iridio ( $Ir$ ), Galio ( $Ga$ ) y aleaciones mesoscópicas de estas. Sin embargo, el uso de metales preciosos a nivel industrial podría poner en riesgo la viabilidad del proceso a nivel industrial, además de que algunos de estos metales alcanzan a tener un costo total de \$260.000 COP, como es el caso del Galio por 50 gramos al 99% [25, 26].

### 2.1.2 Temperatura

La temperatura de reacción se ha identificado como uno de los parámetros más críticos del HDT, desde que afecta la velocidad de desactivación y la actividad catalítica del catalizador y, por lo tanto, el tiempo de vida del catalizador [22]. Srifa et al. [25] realizó el HDT variando la temperatura en un rango de 270-420 °C, a presión de H<sub>2</sub> constante de 50 bar, con un tiempo espacial (LHSV) de 1 h<sup>-1</sup> y 1000 (Ncm<sup>3</sup>/Ncm<sup>3</sup>) de H<sub>2</sub>/aceite. Srifa et al. en la Figura 4a encontró que a temperaturas bajas (270 °C) las conversiones y producción de combustible también son bajas, mientras a altas temperaturas (400 °C) se alcanzaba el 100% de conversión. Respecto a la producción de combustibles líquidos, su rendimiento a 200 °C fue del 38,8% mientras a temperaturas superiores a los 400 °C el rendimiento hacia combustibles líquidos alcanzó un máximo del 88.8%.

La Figura 4b representa la selectividad durante el experimento donde se encontró que predomina el HDO con gran diferencia al DCO/DCO<sub>2</sub>, ya que el DCO/DCO<sub>2</sub> aumenta del 4,6% al 16,8% en las temperaturas de 270 a 300 °C. En cambio, el HDO aumenta a gran medida de 21.9% a 74.9% en el mismo rango de temperaturas. A temperaturas superiores de los 330 °C se encuentran la disminución en el rendimiento de DCO/DCO<sub>2</sub> y el pico más alto de producción de HDO [23].

La Figura 4c muestra la selectividad hacia hidrocarburos de distinto tamaño molecular. La figura muestra un aumento en la producción de CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> en el rango de temperatura de 270 a 420 °C, mientras a 360 °C el rendimiento de CO y CO<sub>2</sub> disminuye al tiempo en que el rendimiento de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> aumenta [23].

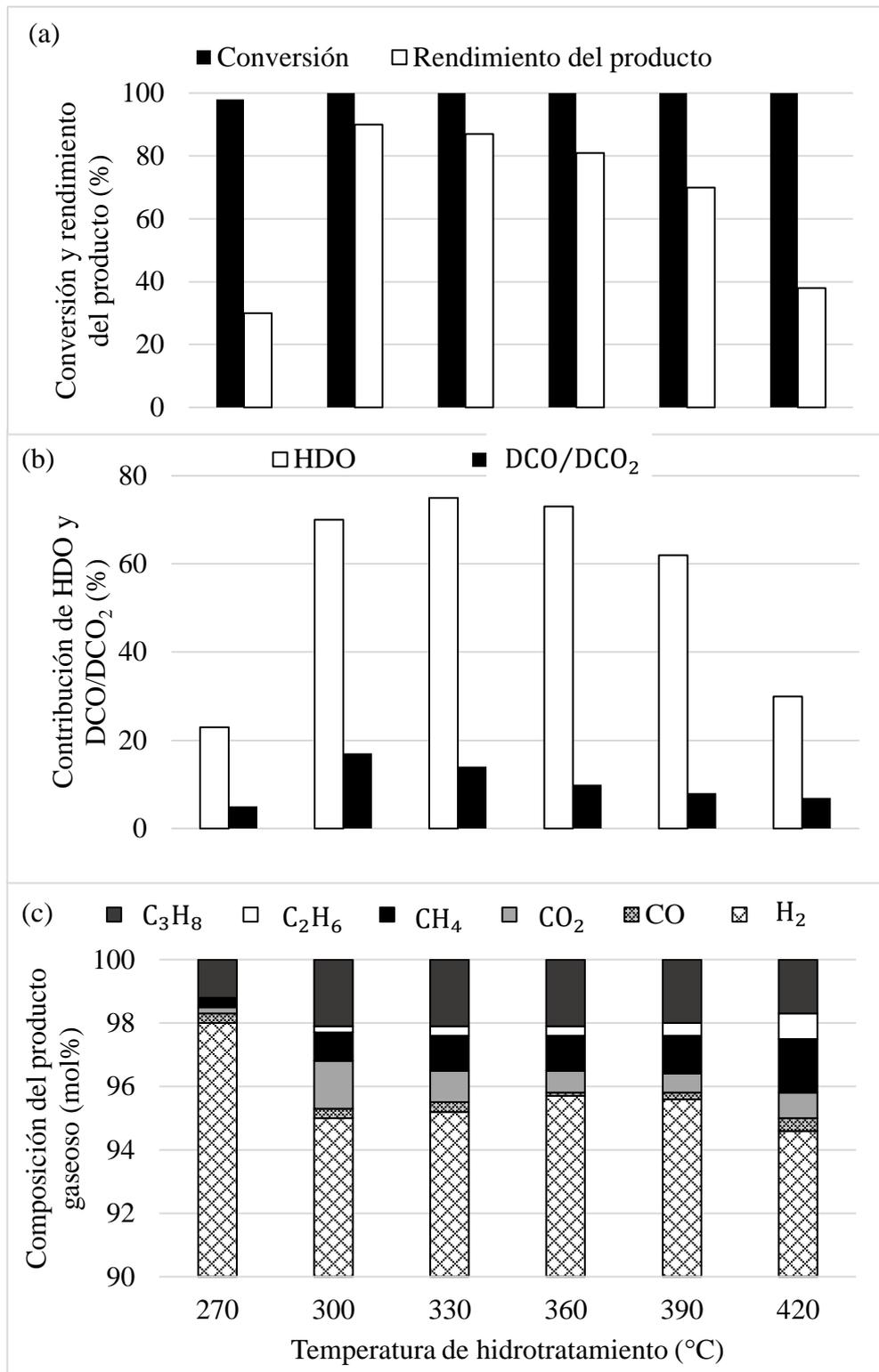


Figura 4. Efecto de la temperatura en el HDT [23].

### 2.1.3 Presión de hidrógeno

La presión de hidrógeno es una variable para tener en cuenta en la reacción de HDT de aceites vegetales, puesto que puede afectar las reacciones de desoxigenación, isomerización y craqueo catalítico ya que la presión está directamente relacionada con el efecto de la composición del gas de recirculación y la relación hidrógeno/hidrocarburo [22]. Por lo tanto, Srifa et al. [23] lleva a cabo el HDT a una temperatura constante de 300 °C mientras variaba la presión de 15 a 80 bar, con un tiempo espacial (LHSV) de 1 h<sup>-1</sup> y 1000 (Ncm<sup>3</sup>/Ncm<sup>3</sup>) de H<sub>2</sub>/aceite.

En la Figura 5a muestra que la presión de hidrógeno no obtuvo efecto en la conversión de triglicéridos ya que es constante. Sin embargo, el rendimiento del producto aumenta ligeramente al aumentar la presión hasta llegar a un valor de 95,2%. Dado que la presión de H<sub>2</sub> es función de la adsorción de hidrógeno en los sitios activos del catalizador, se concluyó que, al aumentar la presión, la adsorción y la solubilidad del hidrógeno a lo largo de la superficie del catalizador aumenta [23].

En la Figura 5b, se encuentra que, al aumentar la presión, la actividad de HDO mejora de un 67.8% a 78.1%. Sin embargo, disminuye ligeramente la actividad de DCO/DCO<sub>2</sub> del 20.1% al 16.3% por lo que se puede deducir que la ruta de HDO es más favorable debido a la mayor cantidad de hidrógeno en los sitios activos del catalizador [23].

Por último, en la Figura 5c se observa grandes cantidades de CO y CO<sub>2</sub> a presiones menores de 30 bar, en cambio, al tener presiones de 50-80 bar se encuentra una disminución del CO y CO<sub>2</sub>, y un aumento en el compuesto de CH<sub>4</sub>. El rendimiento de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> se mantiene constante con la presión, mientras el rendimiento de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> aumenta ligeramente [23].

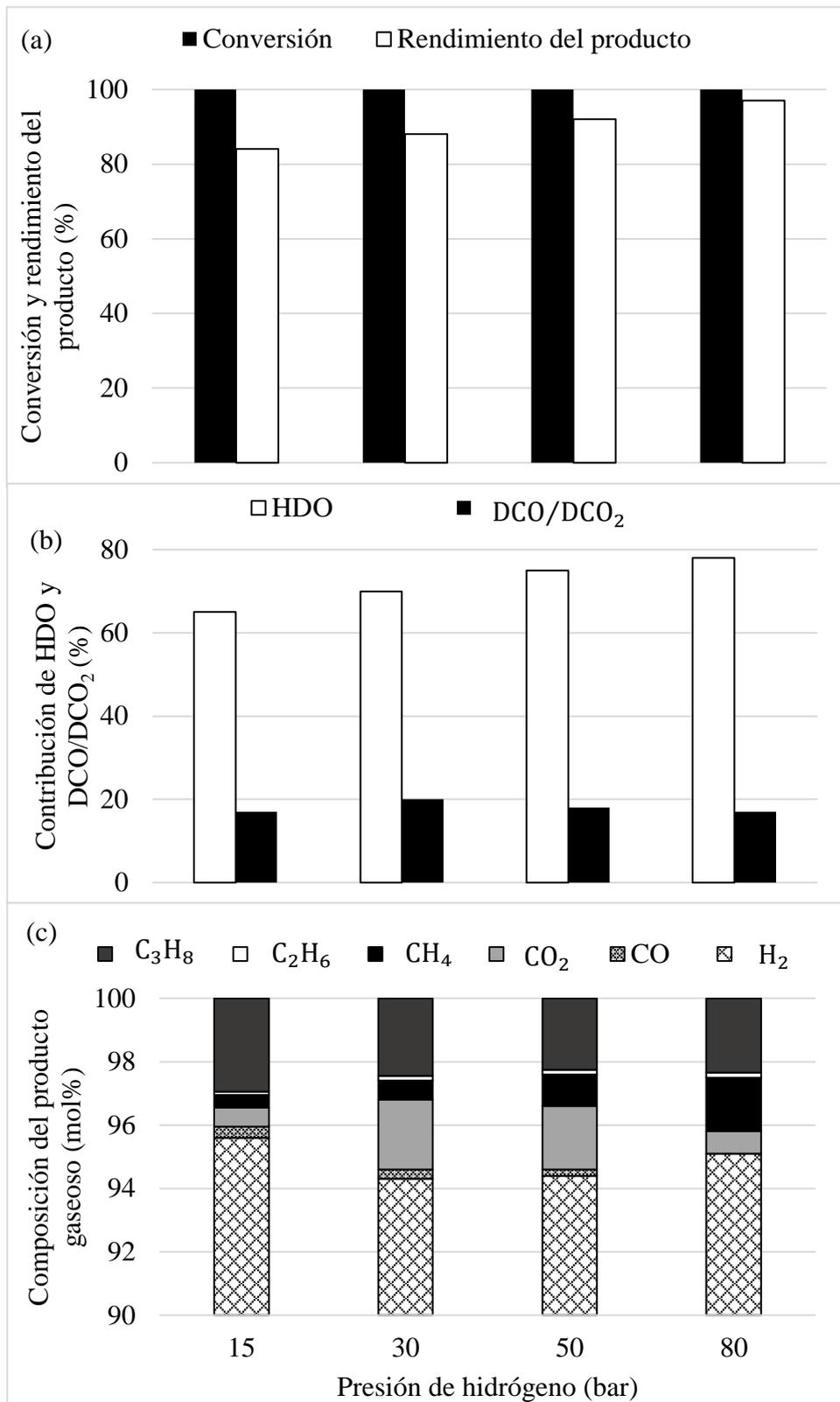


Figura 5. Efecto de la presión de H<sub>2</sub> [23].

#### 2.1.4 Relación molar H<sub>2</sub>/Aceite

La relación molar de hidrógeno y aceite define la relación entre la alimentación de hidrógeno y la alimentación líquida, este parámetro influye la hidrogenación, la desoxigenación y la eficiencia de craqueo [22]. Srifa y colaboradores [23] lleva a cabo el HDT a una temperatura constante de 300 °C y una presión de 50 bar mientras variaba la relación molar H<sub>2</sub>/Aceite en el rango 250 a 2000 N(cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>).

La Figura 6a muestra el efecto de la relación molar H<sub>2</sub>/aceite en el HDT de la cual muestra un pequeño impacto en la conversión, a pesar de que el rendimiento mejora de un 45,2% a un 93,3% en el rango de 250 a 1500 N(cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>). A 2000 N(cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>) hay una reducción en el rendimiento del producto obteniendo un 90%. En esta fase el rendimiento de producción más alto se obtuvo con una proporción de H<sub>2</sub>/aceite de 1000 a 1500 N(cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>) [23].

En la Figura 6b la contribución de HDO aumentó de 32.3% al 75.3% cuando se incrementó el H<sub>2</sub>/Aceite de 250 a 1000 N(cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>). En cambio, desde 1500 a 2000 N(cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>) se mantuvo constante con un valor de 73,7%. Sin embargo, para la contribución de DCO/DCO<sub>2</sub> se encuentra que el mejor valor fue en el rango de 250 a 500 N(cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>), puesto que pasó de 12,6% a 18,9%, mientras que a 2000 N(cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>) disminuyó el DCO/DCO<sub>2</sub> al 15,5% [23].

Finalmente, en la Figura 6c muestra que el rendimiento de CO<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> disminuye al aumentar la relación H<sub>2</sub>/aceite, contrario del C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, el CH<sub>4</sub> y el CO los cuales aumentaron a medida relación H<sub>2</sub>/aceite aumenta [23].

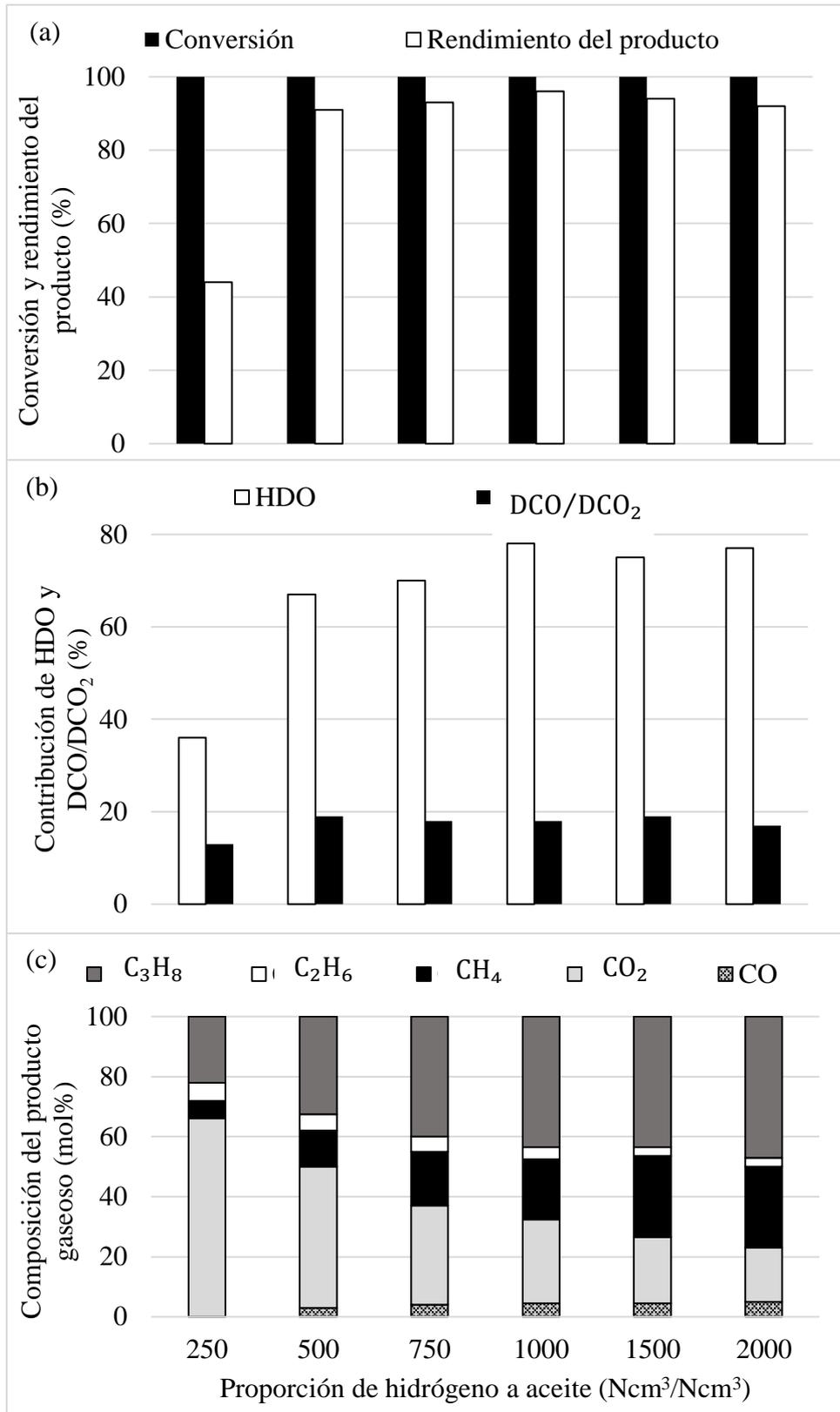


Figura 6. Efecto de la relación H<sub>2</sub>/aceite [23].

## 2.2 Protocolo experimental

### 2.2.1 Activación del catalizador

El catalizador se encuentra en fase de oxidación a condiciones ambientales, por lo que para que presente actividad durante la reacción de HDT es necesario activarlo mediante una reacción de reducción a fase metálica (Pt-Ga) en presencia de  $H_2$ . La activación se llevó a cabo in situ en el reactor Batch como se ve en la Figura 7.

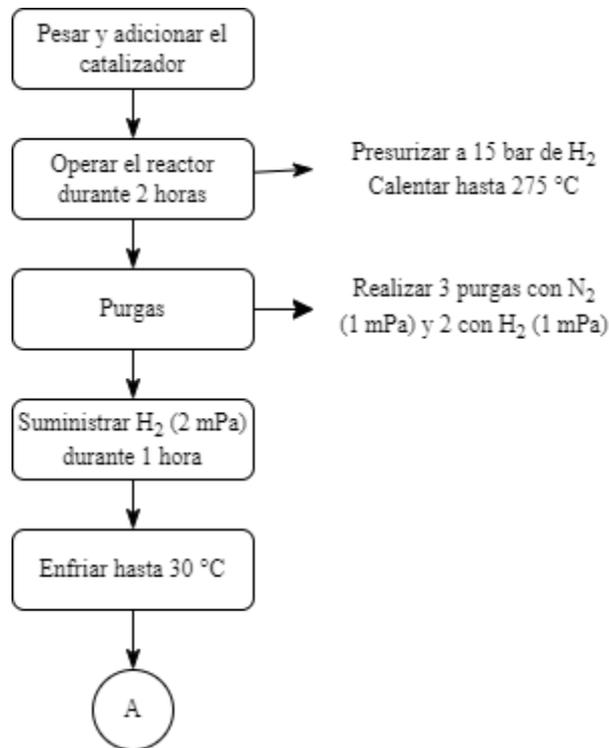


Figura 7. Procedimiento de activación [27, 28].

### 2.2.2 Identificaciones fenómenos de transporte

Posteriormente, para la producción del combustible se realizará el procedimiento de la Figura 8 donde este proceso se repetirá para los 3 test de verificación de limitaciones de transporte de masa extra-partícula (masa de catalizador, tamaño de partícula y velocidad de agitación), 5 veces seguidas y se hace una gráfica entre conversión vs test, en esta se demostrará cuál es el valor óptimo para su ejecución siempre y cuando el punto de reacción es el comienzo para un proceso estable.

Al definir los fenómenos de masa del catalizador, tamaño del catalizador y velocidad de agitación se hace el mismo procedimiento por 4 horas con un rango de temperaturas de 250 a 350 °C y los 4 diferentes catalizadores, después se enfría y se despresuriza, posteriormente se realizan 2 análisis de respuesta los cuales determinan la influencia en la velocidad de

reacción química según las teorías de colisión (energía de activación y TOF) como se muestran en los siguientes apartados [29].

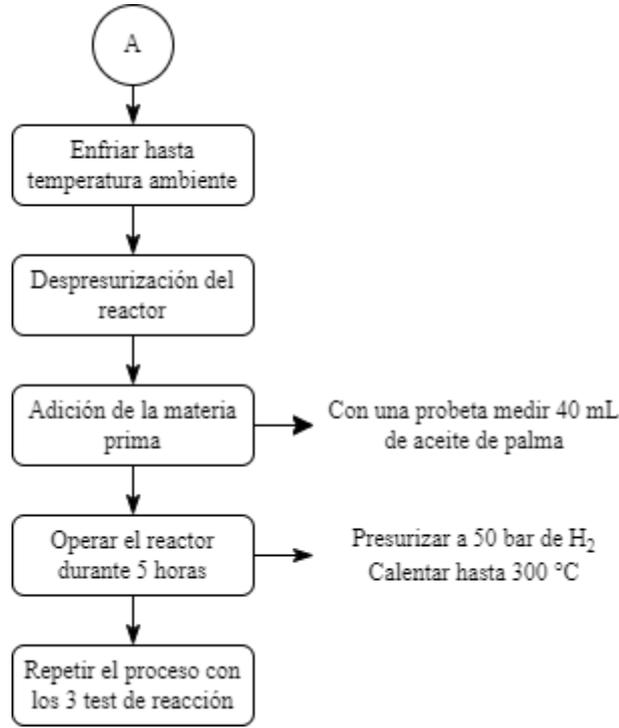


Figura 8. Procedimiento de los fenómenos de masa.

### 2.2.2.1 Análisis de la respuesta – Estimación de la energía de activación

Como los experimentos estarán realizados en un reactor Batch, se utilizaron las ecuaciones cinéticas de diseño para este tipo de reactor, como se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$r_A = k_i C_{TG} C_{H_2} \quad \text{Ecuación 2-1}$$

$$r_A = k_i C_{TG} \quad \text{Ecuación 2-2}$$

$$k_i = A_i * e^{-\frac{\epsilon_a}{R} * \frac{1}{T}} \quad \text{Ecuación 2-3}$$

$$\ln k_i = \ln A_i - \frac{\epsilon_a}{R} * \frac{1}{T} \quad \text{Ecuación 2-4}$$

$$r_A V = \frac{dN_A}{dt} \quad \text{Ecuación 2-5}$$

Las anteriores ecuaciones partieron de una serie de hipótesis de las cuales las más importantes son que no existe flujo de entrada ni salida ya que solo se cargan los reactivos y se descargan una vez la reacción finalizo, por lo tanto, se obtuvo un balance de materia como *Generación(Consumo) = -Acumulación*.

También se encontró que a partir de la Ecuación 2-2 se pueden encontrar los valores de la constante global de velocidad de reacción ( $k_i$ ) y la constante global de concentración del  $H_2$  y el triglicérido ( $C_{TG}$ ). A continuación, encontramos el modelo de Arrhenius donde se estima el valor de la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor de frecuencia ( $A_i$ ) [28].

Al aplicar el logaritmo natural a la ecuación anterior se obtiene un modelo lineal el cual al elaborar una gráfica de  $\ln k_i$  en función de  $\frac{1}{T}$  para cada uno de los catalizadores se busca la ecuación lineal como se muestra en la Figura 9 [28].

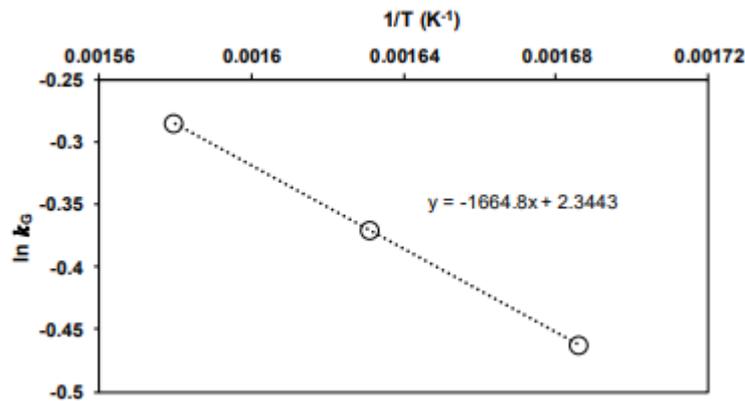


Figura 9. Curva del logaritmo natural de la constante cinética en función de la inversa de la temperatura para el HDT catalítico [28].

En la Tabla 1 se encuentra el factor de frecuencia y la energía de activación que presentan los catalizadores, de aquí se observa que el valor numérico de factor de frecuencia debe ser mayor a la energía de activación, puesto que es una forma de saber si el proceso favorece al HDT. Ya que, al tener un valor menor de energía de activación, indica que los materiales presentan de sitios activos necesarios para la adsorción del aceite, además de que estos sitios son de la calidad suficiente para llevar a cabo la transformación del aceite en producto [28].

Tabla 1. Constantes globales de velocidad de reacción que representan los catalizadores en el HDT a diferentes temperaturas.

	<b>Blanco</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
T ( $^{\circ}C$ )	$k_i [=]h^{-1}$	$k_i [=]h^{-1}$	$k_i [=]h^{-1}$	$k_i [=]h^{-1}$
250				
275				
300				
325				

### 2.2.2.2 Análisis de la respuesta – Estimación del Turn OverFrequency (TOF)

Uno de los factores claves para determinar la eficacia de los catalizadores metálicos soportados es la dependencia de su actividad catalítica respecto al número de sitios activos en el catalizador (sitios metálicos). Puesto que a la hora de determinar la relación entre el tamaño de las partículas metálicas y la actividad de todo el catalizador depende de la superficie y volumen, ya que al reducir el tamaño aumenta la dispersión del metal activo.

Sin embargo, hay casos en los que este término no es válido, puesto que la reactividad del átomo de superficie puede cambiar a medida que se hace más pequeño o grande por el hecho de que se modifica la estructura electrónica y la relación relativa entre los átomos de borde, esquina y terraza los cuales tienen diferente grado de instauración coordinativa.

Es por esto por lo que la frecuencia de recambio (TOF), determinada como la velocidad de reacción normalizada por el número de átomos expuestos, puede aumentar, disminuir o permanecer invariable a medida que se disminuya el tamaño de partícula.

Esta frecuencia será determinada por medio de un modelo geométrico y los valores de TOF se obtienen de la siguiente manera:

$$TOF(h^{-1}) = \frac{r_i}{C_{SA} * \%D} \quad \text{Ecuación 2-6}$$

Siendo  $r_i$  la actividad de la reacción,  $C_{SA}$  la concentración del catalizador y finalmente  $\%D$  el cual es el porcentaje de dispersión el cual se puede calcular por medio del área superficial real y el área superficial ideal como se muestra en la Ecuación 2-7 el cual dependerá según la forma geométrica del catalizador [30].

$$\%D = \frac{A_{S\ Real}}{A_{S\ Ideal}} \quad \text{Ecuación 2-7}$$

## 3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El diseño de experimentos (DOE) es un método empleado para conocer cómo funciona un proceso y estudiar las variables que le afectan por medio de herramientas estadísticas, ya que tienen con el fin el obtener información necesaria para su mejora [31].

Normalmente son muchas las variables asociadas a los procesos que pueden afectar significativamente en el producto final o no, además de que en la experimentación es común cometer cualquier error, contaminación o desgaste en un estado crítico o rojo, el cual afecta al resultado final. Si uno de los reportes es un falso positivo, se podría haber evitado varias horas de trabajo y costos. Es por esto por lo que los modelos experimentales se clasifican de acuerdo con el objetivo de la investigación que cumple y por consiguiente determinan la muestra secundaria o la acción de seguimiento requerida con el fin de garantizar la precisión en los resultados [32, 33]. Actualmente, los experimentos presentan 3 tipos de objetivos:

- Objetivo comparativo

Con este objetivo se tiene uno o varios factores bajo investigación, sin embargo, el objetivo principal del experimento es llegar a una conclusión sobre un factor importante a priori (en presencia y/o a pesar de otro factor) donde el factor puede ser “significativo” o no [32].

- Objetivo de detección

De acuerdo con el objetivo de detección, en el experimento se selecciona o descarta los efectos principales importantes de los que no afecten al resultado [32].

- Superficie de respuesta (método) objetivo

Mediante el objetivo superficie respuesta permite estimar la interacción e incluso los efectos cuadráticos, dando como resultado el obtener una idea de forma (local) de la superficie de respuesta que se está investigando. Este proceso se emplea para [32]:

- Encontrar la configuración de procesos mejorados y óptimos.
- Solucionar problemas de procesos y puntos débiles.
- Hacer que un producto o proceso sea relativamente insensible a influencias externas y no controlables.

En un diseño de experimentos, se debe seleccionar de acuerdo con el objetivo experimental y el número de factores para tener en cuenta, por este motivo en la Tabla 2 se encuentra un resumen para elegir un diseño de experimentos para diseños comparativos, de detección y de superficie de respuesta [32].

Tabla 2. Pauta de selección de diseño [32].

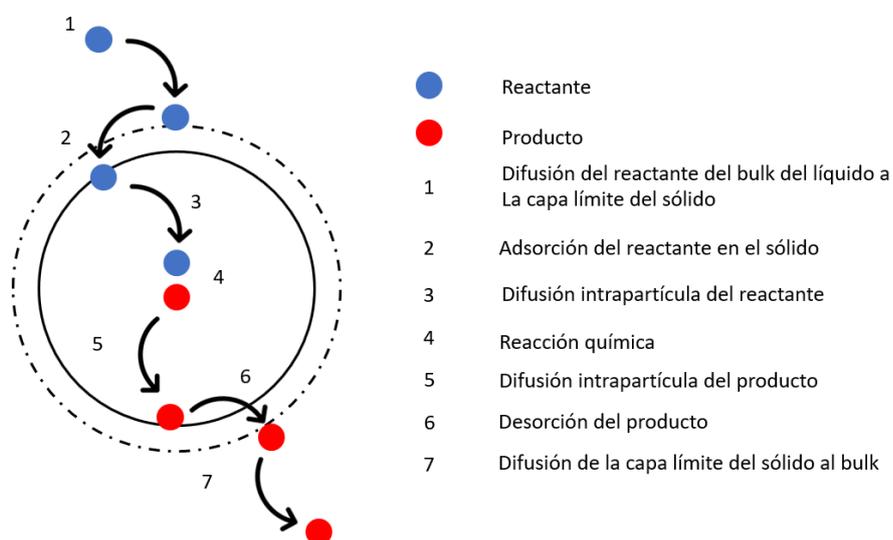
<b>Número de factores</b>	<b>Objetivo comparativo</b>	<b>Objetivo de detección</b>	<b>Superficie de respuesta Objetivo</b>
1	Diseño completamente al azar de 1 factor.	-	-
2-4	Diseño de bloques aleatorios.	Factorial completo o fraccionado.	Compuesto central o Box-Behnken
5 o más	Diseño de bloques aleatorios.	Factorial fraccionado o Plackett- Burman	Diseño de cribado.

## CAPÍTULO II. DISEÑO EXPERIMENTAL DE TEST DE REACCIÓN HETEROGÉNEA

### 4 FENÓMENOS DE TRANSPORTE DE MASA EXTRA-PARTÍCULA EN REACCIONES CATALÍTICAS

Las reacciones catalíticas heterogéneas son altamente dependientes del transporte molecular entre fases en el reactor, por lo que, antes de iniciar cualquier test de reacción catalítica, se debe hacer un análisis de la hidrodinámica interna de la reacción previo que considere el número de fases y las propiedades de los reactivos [34]. También, se pueden realizar test de reacción que permitan descartar que la velocidad de la reacción dependa de algún paso de transporte de masa y por lo tanto garantizar que durante el proceso del experimento el rendimiento no se vea afectado por la velocidad de reacción [35].

En el caso del HDT que es un proceso que lleva a cabo múltiples reacciones, es un proceso que involucra tres fases: gas (hidrógeno), líquido (aceite de palma+ solvente) y sólido (catalizador) como se muestra en la Figura 10. Esto implica que los reactantes deban difundirse a través de las fases para poder reaccionar, generando pasos adicionales de reacción, que pueden limitar la velocidad de la reacción. Primero, el hidrógeno debe difundirse a través de la fase gaseosa a la líquida. Segundo, el hidrógeno deberá adsorberse desde la fase líquida en el sólido para así poder reaccionar con el triglicérido y a la par, el triglicérido en la fase líquida debe de difundirse sobre la superficie del sólido tal que reaccione con el hidrógeno [35, 36].



### Figura 10. Pasos de reacción en catálisis heterogénea.

Para este proceso se debe considerar la reacción química sobre la superficie del catalizador, ya que este depende de las propiedades del catalizador. Sin embargo, se pueden encontrar limitaciones, puesto que si el paso lento de la reacción química es la difusión Gas-Líquido o Líquido-Sólido, la velocidad de reacción medida en el reactor no dependerá de la reacción sobre la superficie sólida, por lo tanto, se debe de tener un reactor operando en condiciones de mezclado perfecto. Esto significa que la distribución de fases (Gas-Sólido-Líquido) es equitativa en todo el reactor.

Ya que se requiere el tener como limitante la reacción química o el paso cuatro de reacción, Perego y colaboradores proponen tres test de reacción para determinar si la reacción está limitada por algún paso de transporte extra-partícula [35, 36]:

#### 4.1 Test de masa del catalizador

Este test sigue el efecto de la masa del catalizador en la conversión de la reacción. Al disminuir la cantidad de catalizador se limita la probabilidad de encuentro con los reactantes y los sitios activos del mismo. Por esto el proceso se hacen varias corridas variando la masa de catalizador. Entonces, si al aumentar la masa del catalizador la conversión permanece constante, esta será la masa mínima por utilizar para garantizar que no haya limitaciones por fenómenos de transporte extra-partícula, como se muestra en la Figura 11 [35, 36].

#### 4.2 Test de tamaño de partícula

Este test observa el efecto del tamaño de partícula del catalizador en la conversión de la reacción. Al disminuir el tamaño de partícula, el área superficial aumenta, por lo que disminuye las limitaciones de transporte de masa en la interfase Líquido-Sólido. Por esto se hacen varias corridas variando el tamaño de partícula hasta que el aumento del tamaño de partícula obtenga un rendimiento constante, esta será el mínimo de tamaño de partícula por utilizar para garantizar que no haya limitaciones por fenómenos de transporte extra-partícula, como se muestra en la Figura 11 [35, 36].

#### 4.3 Test de velocidad de agitación

Este test explora el efecto de la conversión del aceite de acuerdo con el cambio de velocidad de agitación en la conversión de la reacción. Al aumentar la velocidad de agitación, la fase líquida mejora la difusión entre las interfaces Gas-Líquido y Líquido-Sólido. Por esto se hacen varias corridas cambiando la velocidad de agitación hasta que el aumento de la

velocidad obtenga un rendimiento constante, esta será el mínimo de velocidad de agitación por utilizar para garantizar que no haya limitaciones por fenómenos de transporte extra-partícula, como se muestra en la Figura 11 [35, 36].

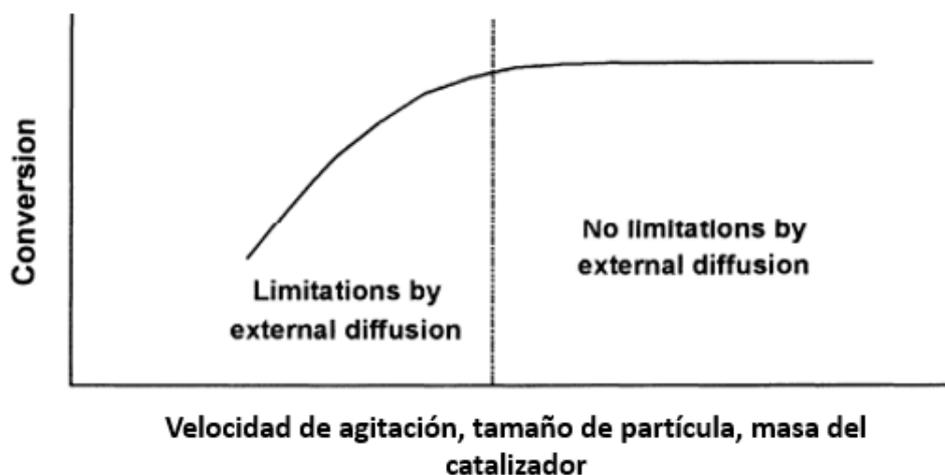


Figura 11. Diagrama de los diferentes tipos de test vs la conversión [35].

## 5 ANTECEDENTES DE ESTUDIOS PREVISTOS SOBRE EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS EMPLEADOS EN TEST CATALÍTICOS

En la Universidad Complutense, se presentó el trabajo con el título: *Aplicación de un diseño factorial de experimentos y la metodología de superficie respuesta para optimizar la producción de biodiésel (Vicente G; Martínez M; Coteron A; Aracil J, 1997)*. En este trabajo se realiza una descripción general del proceso de HDT y se conjugan aspectos teóricos y prácticos al hablar sobre las principales variables de operación, del reactor de tanque agitado y catalizador empleado. El modelo propuesto se llevó a cabo mediante la aplicación del diseño factorial y la metodología superficie respuesta, teniendo en cuenta las limitaciones de funcionamiento del aparato experimental y las propiedades de los reactivos, por este motivo se escogieron como factores: los cambios de temperatura y la concentración del catalizador puesto que influían positivamente en la respuesta, siendo mayor el efecto de la concentración que el de la temperatura, posiblemente fue gracias a las reacciones secundarias como lo son las formaciones de jabones, puesto que a temperaturas elevadas ( $>60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y las concentraciones ( $>1,5\%$ ) conducen a la producción de grandes cantidades de jabón, sin embargo, a temperaturas suaves ( $20\text{ a }50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y grandes concentraciones de catalizador ( $1,3\%$ ) genera mayores conversiones de ME [37].

Finalmente, se obtuvo un modelo adecuado de segundo grado para predecir los niveles de conversión en función de la temperatura y la concentración del catalizador [37].

En la Universidad Nacional de Colombia, se presentó el trabajo con el título: ***Modelamiento y simulación de un reactor de hidrotratamiento para la producción de biodiésel no-éster (Cortes Conde; Félix Fabian, 2021)***. En este trabajo se detalló en el modelo de la triestearina-hidrogeno soportado sobre un catalizador en un reactor trickle bed donde se calcula las velocidades de transferencia masa gas- líquido y sólido- líquido por medio de la teoría de la doble película, esta teoría se evaluó mediante la comparación con resultados reportados en la literatura. La simulación muestra una gran influencia en el efecto de la temperatura por la reacción exotérmica de desoxigenación y en la energía de activación del catalizador [38].

En el Instituto Politécnico Nacional, se presentó el trabajo con el título: ***Desarrollo de un modelo dinámico de una planta piloto de hidrotratamiento (Mederos Nieto; Fabian Salvador, 2008)***. Tiene como objetivo el presentar un modelo matemático semiempírico en régimen dinámico, el cual describa el comportamiento de las variables de operación, ya sea la presión parcial y la concentración de H<sub>2</sub>, ácido sulfhídrico y azufre en el gasóleo hidrotratado por medio de un reactor catalítico de lecho fijo y un separador líquido-vapor de alta presión. El modelo está basado en la teoría de dos películas e incorpora fenómenos de transferencia de masa en las interfases gas-líquido y líquido -sólido tomando así un método de regresión lineal apoyado de un programa en lenguaje Fortran 90 para su solución numérica, este se verifica según los resultados experimentales reportados por una planta piloto de HDT [39].

El Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) y la Cooperativa de Tecnólogos e Ingenieros de la Industria del Petróleo y Afines presentaron un trabajo titulado: ***Modelado del proceso de hidrotratamiento de diésel (Martínez Magda Carolina Álvarez; Marín Luis Javier Hoyos; Camargo Liliana Gianeth Zambrano, 2012)***. Este trabajo tiene como fin el desarrollar relaciones pseudo- cinéticas en función de las condiciones de operación y la composición de la carga. Utilizando como parámetros la cinética y las órdenes de reacción mediante un algoritmo de optimización no lineal (Solver- Excel). Este modelo puede predecir la concentración de azufre, nitrógeno y aromáticos según las normas analíticas utilizadas para caracterizar estas propiedades en el producto hidrotratado a nivel industrial [40].

## CAPÍTULO III. DISEÑO EXPERIMENTAL PARA UN TEST CATALÍTICO DE HDT

Al tener una reacción química, se deben observar variables cómo la variación de la temperatura, el tipo de catalizador, la presión, y la relación molar de reactantes, puesto que pueden llegar a afectar el rendimiento de la reacción [41]. Es por esto por lo que se realiza el diseño de experimento ya que tiene como fin el entender mejor la reacción en estudio y, por lo tanto, identificar las condiciones del proceso [42].

El presente trabajo buscar realizar la formulación experimental de un test de HDT de aceites vegetales que permita determinar el efecto de la concentración de Ga en el rendimiento de la reacción, cuando se usan catalizadores de  $Pt/\gamma - Al_2O_3$  dopados con Galio. Para este caso, la presión y la relación molar de  $H_2$ /aceite se dejarán constantes con valores de 50 bar y  $500 \text{ Ncm}^3/\text{Ncm}^3$ , ya que según en el apartado 2.2 en las Figura 5 y Figura 6 la influencia en el cambio de estas es baja mientras la temperatura varía exponencialmente según el valor a escoger además se debe de tener en cuenta el tipo de catalizador, por el hecho de que ayudará en el aumento de la velocidad de reacción. Como las dos variables afectan al rendimiento, los valores a cambiar durante la experimentación van a ser respecto al catalizador: platino ( $Pt$ ) al 1%wt y Galio ( $Ga$ ) al 0.1, 0.3 y 0.5 %wt como se nombran según la Tabla 3. Mientras con la temperatura cambiara entre 250 °C, 275 °C, 300 °C, 325 °C y 350 °C.

Tabla 3. Denominación del factor respecto al catalizador.

Blanco	A	B	C
$Pt(1\%wt)/\gamma - Al_2O_3$	$Pt(1\%wt)Ga(0,1\%wt)/\gamma - Al_2O_3$	$Pt(1\%wt)Ga(0,3\%wt)/\gamma - Al_2O_3$	$Pt(1\%wt)Ga(0,5\%wt)/\gamma - Al_2O_3$

### 6 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA UN TEST CATALÍTICO DE HDT USANDO BLOQUES

Los estudios diseñados que usan diseño de bloques pueden informar de manera efectiva cuando las mediciones son difíciles o muy costosas de realizar o pueden minimizar el impacto de la variabilidad no deseada en las decisiones de tratamiento.

En la Tabla 4 se plantea un diseño de bloques para el test de HDT de aceites vegetales, asumiendo que existe una interacción entre el factor de interés (rendimiento) y el factor de bloqueo (Temperatura y catalizadores). En otras palabras, la Tabla 4 muestra los experimentos necesarios para determinar la variabilidad del rendimiento, según cómo cambia la temperatura y la concentración de galio en el catalizador [43].

Tabla 4. Matriz del test de HDT usando un modelo de bloques.

<b>T (°C)</b>	<b>Blanco</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>Medias de tratamiento (j)</b>
250	$Y_{11}$	$Y_{12}$	$Y_{13}$	$Y_{14}$	$\overline{Y_{1*}}$
275	$Y_{21}$	$Y_{22}$	$Y_{23}$	$Y_{24}$	$\overline{Y_{2*}}$
300	$Y_{31}$	$Y_{32}$	$Y_{33}$	$Y_{34}$	$\overline{Y_{3*}}$
325	$Y_{41}$	$Y_{42}$	$Y_{43}$	$Y_{44}$	$\overline{Y_{4*}}$
350	$Y_{51}$	$Y_{52}$	$Y_{53}$	$Y_{54}$	$\overline{Y_{5*}}$
Medias de bloques (i)	$Y_{*1}$	$Y_{*2}$	$Y_{*3}$	$Y_{*4}$	<i>Media global</i> $\overline{Y_{**}}$

El diseño de bloques mide el interés (rendimiento) según la siguiente ecuación:

$$SSE = SST - SSA - SSB \quad \text{Ecuación 6-1}$$

Donde SSE es la suma de cuadrados de error, SSA es la suma de cuadrados del Factor A, SSB es la suma de cuadrado del Factor B y SST como la suma total de cuadrados, los cuales se calculan según las ecuaciones:

$$SST = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^4 (Y_{54} - \overline{Y_{**}})^2 \quad \text{Ecuación 6-2}$$

$$SSA = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^4 (\overline{Y_{5*}} - \overline{Y_{**}})^2 \quad \text{Ecuación 6-3}$$

$$SSB = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^4 (Y_{*4} - \overline{Y_{**}})^2 \quad \text{Ecuación 6-4}$$

A continuación, con estos resultados se puede elaborar un análisis ANOVA en el cual revela indirectamente si una variable independiente está influyendo en la variable dependiente, para su realización está representado en la Tabla 5. Al obtener las diferencias o semejanzas significativas tanto de las medias como de las varianzas se determina la hipótesis  $H_0$ , con la cual se puede revelar el efecto de la variable sobre la otra.

La hipótesis  $H_0$  o hipótesis nula determina si los efectos son igual a cero o diferentes, por lo que para calcular el efecto de las variables se hacen tres estimaciones las cuales son:

1. MSA: Efectos de tratamiento,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha_5 = 0, s_1^2$  es un estimador insesgado de  $s^2$  y podemos calcular la varianza.
2. MSB: Efectos por bloqueo,  $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = 0, s_2^2$  el cual es un estimador insesgado de  $s^2$  y podemos calcular la varianza.
3. MSE: Efecto de error, siendo  $s^2$  basada en los grados de libertad e independiente de  $s_1^2$  y  $s_2^2$ .

Para probar la hipótesis nula de los efectos de tratamiento, todas las hipótesis deben ser iguales a cero. Entonces, se calcula la razón según la Ecuación 6-5, donde la hipótesis nula se rechaza en el nivel de significado  $\alpha$  cuando  $f_1 > f_A\{a - 1, (a - 1)(b - 1)\}$  [44].

$$f_1 = \frac{s_1^2}{s^2} \quad \text{Ecuación 6-5}$$

Tabla 5. Determinación de bloqueo- Análisis ANOVA.

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	Valores esperados
Tratamientos	$a - 1$	SSA	$MSA = \frac{SSA}{a - 1}$	$E(MSA) = \sigma^2 + \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i^2}{a - 1}$
Bloques	$b - 1$	SSB	$MSB = \frac{SSB}{b - 1}$	$E(MSB) = \sigma^2 + \frac{\sum_{i=1}^n \beta_i^2}{a - 1}$
Error	$(a - 1)(b - 1)$	SSE	$MSE = \frac{SSE}{(a - 1)(b - 1)}$	$E(MSE) = \sigma^2$
Total	$ab - 1$	SST		

## 7 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA UN TEST CATALÍTICO DE HDT USANDO UN DISEÑO FACTORIAL

El diseño factorial completo  $2^k$  describe los experimentos más adecuados para conocer simultáneamente que efecto tienen k factores sobre una respuesta y descubrir si interaccionan entre ellos. Esto permite el evitar repetir experimentos innecesariamente. Para esto, se varían simultáneamente varios factores además de realizar cada experimento por

duplicado de manera aleatoria con el fin de obtener menor porcentaje de error ya que cualquier contaminación o error pueden cambiar significativamente la respuesta [42].

Para la reacción química se desea estudiar la temperatura en cinco niveles y el catalizador en cuatro, lo cual arroja un total de 20 experimentos diferentes sin contar los duplicados. En la Tabla 6 se presentan los dos factores escogidos y el dominio experimental en el proceso de HDT.

Tabla 6. Factores y dominio experimental.

Factores	Dominio experimental				
	Nivel (-)				Nivel (+)
Temperatura (°C)	250	275	300	325	350
Concentración galio (% wt)	0 (A)	0.1 (B)	0.3 (C)	0.5 (D)	

Para realizar el diseño experimental, se debe llevar a cabo experimentos y anotar las respuestas para las veinte posibles combinaciones de los factores escogidos, donde cada uno tiene su réplica. Como resultado se obtiene una matriz como la Tabla 7, la cual es una manera de identificar cada combinación de factores, los cuales no deben seguir un orden determinado.

Tabla 7. Matriz de diseño. Plan de experimentación y respuestas observadas.

Temperatura (°C)	Catalizador				Medias (b)
	A	B	C	D	
250	$Y_{1,1}$	$Y_{1,3}$	$Y_{1,5}$	$Y_{1,7}$	$\bar{Y}_{1*}$
	$Y_{1,2}$	$Y_{1,4}$	$Y_{1,6}$	$Y_{1,8}$	
275	$Y_{2,1}$	$Y_{2,3}$	$Y_{2,5}$	$Y_{2,7}$	$\bar{Y}_{2*}$
	$Y_{2,2}$	$Y_{2,4}$	$Y_{2,6}$	$Y_{2,8}$	
300	$Y_{3,1}$	$Y_{3,3}$	$Y_{3,5}$	$Y_{3,7}$	$\bar{Y}_{3*}$
	$Y_{3,2}$	$Y_{3,4}$	$Y_{3,6}$	$Y_{3,8}$	
325	$Y_{4,1}$	$Y_{4,3}$	$Y_{4,5}$	$Y_{4,7}$	$\bar{Y}_{4*}$
	$Y_{4,2}$	$Y_{4,4}$	$Y_{4,6}$	$Y_{4,8}$	
350	$Y_{5,1}$	$Y_{5,3}$	$Y_{5,5}$	$Y_{5,7}$	$\bar{Y}_{5*}$
	$Y_{5,2}$	$Y_{5,4}$	$Y_{5,6}$	$Y_{5,8}$	
Medias (a)	$Y_{*1}$	$Y_{*2}$	$Y_{*3}$	$Y_{*4}$	<i>Media global</i> $\bar{Y}_{**}$

- Valor promedio

Al calcular el valor promedio de todas las respuestas podemos obtener el valor de referencia, el cual indicará la distribución y por consiguiente la incertidumbre experimental como se muestra en la Ecuación 7-1.

$$\bar{Y} = \frac{\sum_{i=0}^{20} \bar{Y}_i}{4} \quad \text{Ecuación 7-1}$$

- Efecto principal de los factores

Indica la variación promedio sobre la respuesta cuando cambia esa variable. La expresión general para calcular el efecto de la temperatura está representada en la Ecuación 7-2.

$$T \text{ y } C = \frac{(\bar{Y}_2 - \bar{Y}_1) + (\bar{Y}_4 - \bar{Y}_3)}{2} \quad \text{Ecuación 7-2}$$

- Efecto de interacción entre los factores (TC)

El efecto de interacción entre la temperatura y el catalizador, se definen como la mitad de la diferencia entre los dos efectos principales de una variable, como se evidencia en la Ecuación 7-3.

$$TC = \frac{(\bar{Y}_1 + \bar{Y}_4)}{2} - \frac{(\bar{Y}_2 + \bar{Y}_3)}{2} \quad \text{Ecuación 7-3}$$

El diseño factorial permite estudiar el efecto de la temperatura y el tipo de catalizador mediante el modelo ANOVA representado en la Tabla 8, el cual muestra la interacción y el efecto significativo entre las variables y la respuesta, la cual se puede expresar según la Ecuación 7-4.

$$SSE = SST - SSA - SSB \quad \text{Ecuación 7-4}$$

Donde SSE es la suma de cuadrados de error, SSA es la suma de cuadrados de la variable temperatura, SSB es la suma de cuadrado de la variable catalizador y SST como la suma total de cuadrados, los cuales se calculan según las ecuaciones:

$$SST = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^4 (Y_{54} - \bar{Y}_{**})^2 \quad \text{Ecuación 7-5}$$

$$SSA = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^4 (\bar{Y}_{5*} - \bar{Y}_{**})^2 \quad \text{Ecuación 7-6}$$

$$SSB = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^4 (Y_{*4} - \bar{Y}_{**})^2 \quad \text{Ecuación 7-7}$$

A continuación, con estos resultados se puede elaborar el análisis ANOVA el cual está representado en la Tabla 8 donde se utiliza para analizar las diferencias o semejanzas

significativas tanto de las medias como de las varianzas en las que con una alta o baja razón determina si se acepta o rechaza la hipótesis y por ende se revela el efecto de la variable sobre la otra.

La hipótesis se elabora con  $H_0$  o hipótesis nula en las que los efectos son igual a cero y los  $H_1$  cuando se obtiene un efecto diferente a cero, por lo que para calcular el efecto de las variables se hacen cuatro estimaciones las cuales son:

1. MSA: Efectos de la variable temperatura,  $\sum_{i=1}^4 \alpha_i = 0$ ,  $s_1^2$  es un estimador insesgado de  $s^2$  y podemos calcular la varianza.
2. MSB: Efectos de la variable catalizador,  $\sum_{j=1}^3 \beta_j = 0$ ,  $s_2^2$  el cual es un estimador insesgado de  $s^2$  y podemos calcular la varianza.
3. MS(AB): Efecto en la interacción de las variables,  $\sum_{i=1}^4 (\alpha \beta)_{ij} = 0$ ,  $\sum_{j=1}^3 (\alpha \beta)_{ij} = 0$ ,  $s_3^2$ .
4. MSE: Efecto del error, siendo  $s^2$  basada en los grados de libertad e independiente de  $s_1^2$  y  $s_2^2$ .

Para probar la hipótesis nula de los efectos son todas iguales a cero, se realizará de la siguiente manera:

- Hipótesis  $H_0'$  se rechaza cuando  $f_1 > f_{\alpha}\{a - 1, ab(n - 1)\}$
- Hipótesis  $H_0''$  se rechaza cuando  $f_2 > f_{\alpha}\{b - 1, ab(n - 1)\}$
- Hipótesis  $H_0'''$  es verdadera o que hay interacción cuando  $f_3 > f_{\alpha}\{(a - 1), (b - 1), ab(n - 1)\}$  [45].

Tabla 8. Determinación en la interacción de los factores- Análisis ANOVA [42, 46].

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	Valores esperados
Variable temperatura	$a - 1$	SSA	$MSA = \frac{SSA}{a - 1}$	$E(MSA) = \sigma^2 + bn \frac{\sum_{i=1}^5 \alpha_i^2}{a - 1}$
Variable catalizadora	$b - 1$	SSB	$MSB = \frac{SSB}{b - 1}$	$E(MSB) = \sigma^2 + an \frac{\sum_{j=1}^4 \beta_j^2}{a - 1}$
Intersección entre las variables	$(a - 1)(b - 1)$	SS(AB)	$MS(AB) = \frac{SS(AB)}{(a - 1)(b - 1)}$	$E(MS(AB)) = \sigma^2 + n \frac{\sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^4 (\alpha \beta)_{ij}^2}{(a - 1)(b - 1)}$

---

Error	$ab(n - 1)$	SSE	$MSE = \frac{SSE}{ab(n - 1)}$	$E(MSE) = \sigma^2$
Total	$abn - 1$	SST		

---

## 8 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA UN TEST CATALÍTICO DE HDT USANDO SUPERFICIE RESPUESTA

El método de superficie de respuesta (RSM) es un conjunto de técnicas empleadas en el tratamiento de problemas en las que una respuesta de interés está influida por varios factores, dando así valores razonables de la variable respuesta y el modelo matemático que mejor se ajusta a los datos obtenidos [47]. El método de superficie de respuesta requiere de hacer una serie de experimentos en secuencia lógica para generar una superficie que permita la determinación de un modelo matemático que prediga el experimento. Sin embargo, para este caso, se necesita el obtener datos experimentales para su diseño además de que las reacciones químicas pueden llegar a ser costosas en tiempo, dinero y capital humano. Razón por la cual este diseño experimental se descarta.

## 9 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO III

El diseño de experimentos es importante en una investigación puesto que permite conocer más del experimento, ya que debemos de tener en cuenta los efectos y las características de nuestro problema a resolver. Como se puede apreciar un diseño debe ser lo más sencillo posible con el fin de ahorrar tiempo, inversión y personal, pero no por eso se deben de olvidar considerar los principios básicos del experimento.

Durante el trabajo se observó unos modelos estadísticos en los cuales nos llevan a obtener una mejor planeación del experimento, donde para el diseño por bloques se obtiene un total de 20 experimentos y el diseño factorial 40, puesto que se realizan replicas, finalmente el diseño superficie respuesta se descarta, ya que excede los recursos disponibles (tiempo y capital) además de no contar con datos experimentales.

# CAPÍTULO IV. PROPUESTA DE TEST CATALÍTICO DE HDT DE ACEITES VEGETALES

## 10 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

El experimento está orientado para llevarse a cabo en un reactor Batch escala laboratorio de 40 mL, el cual opera de forma manual, mediante un sistema de válvulas. El reactor puede ser utilizado en montajes auxiliares tales como destilación de aceites y activación de los catalizadores, puesto que el horno tiene un soporte que permite moverlo de manera vertical y alrededor de su propio eje [36].

En la parte superior del soporte se fijó la tapa del reactor en la cual se encuentra las conexiones de las líneas de entrada y salida de gases y los sensores de temperatura y presión, en la parte inferior se encuentra el vaso del reactor, la plancha de calentamiento y agitación magnética y el horno como se ve en la Figura 12. El control de temperatura se llevará a cabo utilizando un controlador de temperatura Autoniks TCN4S el cual marca la temperatura en °C y °F [36].

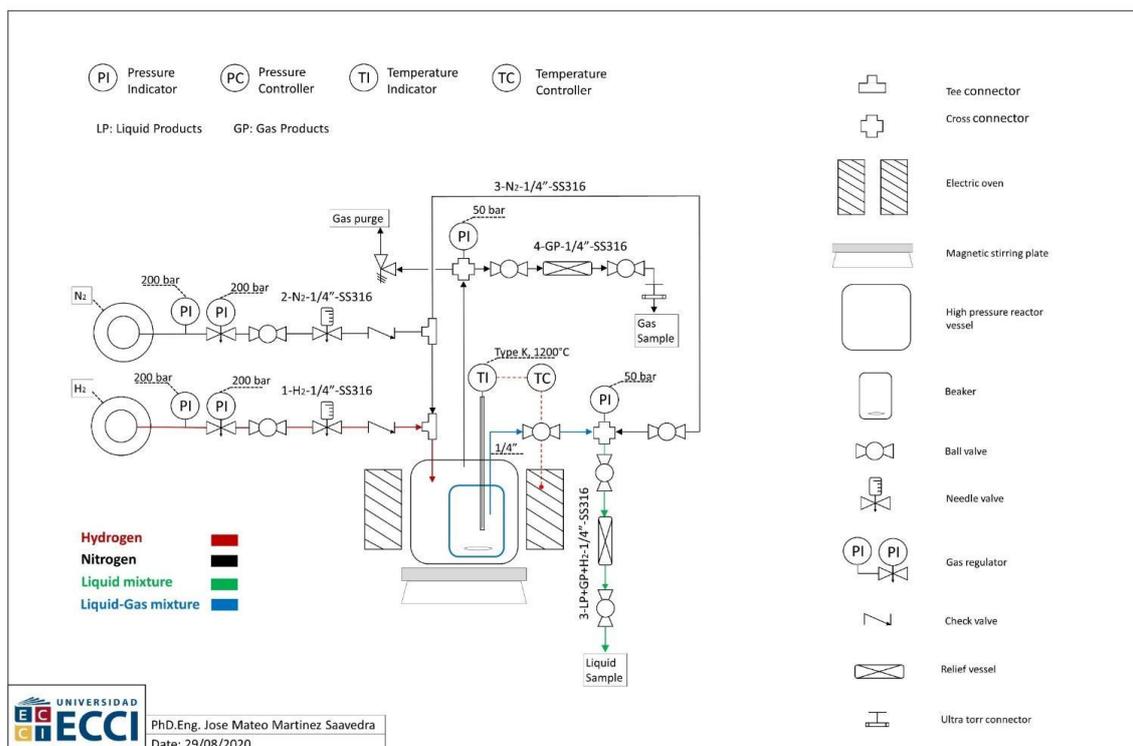


Figura 12. P&ID del reactor Batch [36].

El reactor cuenta con los materiales presentes en la Tabla 9.

Tabla 9. Piezas necesarias para el reactor batch

N.º	Unión/racor/material	Cantidad
1	Unión ¼"-1/4"	2
2	Unión ¼"-1/8"	4
3	Unión T 1/8"	2
4	Unión T ¼"	2
5	Unión cruz T 1/8"	1
6	Unión cruz ¼"	1
7	Válvula de bola ¼"	4
8	Válvula de bola 1/8"	4
9	Válvula milimétrica ¼"	2
10	Válvula de cheque ¼"	2
11	Indicador de presión de 100 bar	1
12	Turbing ¼" – alta presión	3
13	Turbing 1/8" – alta presión	3
14	Filtro ¼"	1
15	Conector ultra- torr ¼"	1
16	Válvula de alivio ¼"	1
17	Manómetro de mercurio	2

#### 10.1 Datos experimentales de la utilización de reactores batch para el estudio de reacciones de HDT

En la Universidad Central de Venezuela se presentó un trabajo especial de grado titulado: *Modelado de reactores batch para el estudio de reacciones de HDT de gasoil (Br. Iglesias; Y. Hasler I, 2018)*. En este trabajo modelaron y simularon dinámicamente reacciones de HDS de gasoil liviano en un reactor batch con el objetivo de estudiar el comportamiento dinámico en las variables de temperatura y presión parcial de hidrógeno, en los cuales represento adecuadamente los resultados experimentales en el laboratorio con un error del 20%, este porcentaje se justifica por el uso del modelado a escala laboratorio además de emplear softwares como Matlab y UniSim para la resolución de los modelos desarrollados [48].

En la Universidad Nacional Autónoma de México se elaboró una tesis titulada: *Efecto del desasfaltado en el hidrotratamiento de residuo de vacío del crudo maya en un reactor batch (Guerrero Herrera Fania, 2007)*. En esta se emplearon varios contenidos de asfalto en aceites desasfaltados con el fin de estudiar el efecto del contenido de asfalto sobre la

remoción de azufres y metales, así como los cambios en la gravedad API en un reactor batch en el cual determinaron que en este reactor se obtuvo una estabilidad y vida útil mayor para el catalizado Ni-Mol soportado en alúmina [49].

En la Universidad de Concepción se realizó un trabajo, el cual está titulado como: *Hidrotratamiento de 2-metoxifenol. Estudio de la influencia del soporte, promotor y presencia de 4.6-DMDBT en catalizadores de Re* (Sepúlveda Muñoz Catherine Valera, 2012). En este trabajo se estudió la actividad catalítica y la selectividad de los catalizadores Re/soporte en reacciones de HDS y HDO mediante un reactor de lecho fijo y flujo continuo y en un reactor batch respectivamente en el cual se concluyó que a mayor actividad del catalizador mayor carga metálica hasta obtener un contenido de 0,6 átomos por nm<sup>2</sup> de soporte debido a un incremento en la aplicación del ReS<sub>2</sub> [50].

## **11 PRESUPUESTO Y CRONOGRAMA SEGÚN EL MODELO DE EXPERIMENTOS**

Para los experimentos de HDT se utilizaron como reactivos el aceite de palma, como gases Hidrogeno y Nitrógeno puro y, por último, los catalizadores  $Pt/\gamma - Al_2O_3$  dopados con galio, los cuales tienen 1 %wt de Pt y 0, 0.1, 0.5 y 0.8 %wt de Ga. Estos materiales se representan en la

Fuera de esto, cada día se van a realizar dos experimentos, puesto que se demoran cuatro horas para su ejecución, los 15 experimentos del test de reacción cuentan con siete días y cuatro horas, el diseño por bloque cuenta con diez días para 20 experimentos y para el diseño factorial 20 días para 40 experimentos.

Tabla 10 según la cantidad total a utilizar en los experimentos. Además, se encuentra los costos de operación para los fenómenos de transporte (test de masa de catalizador, test de tamaño de partícula y test de velocidad de agitación) y el diseño experimental por bloques y por factorial 2<sup>k</sup>.

De esta tabla podemos encontrar que el diseño factorial es el método más costoso con \$ 7.851.462, puesto que presenta replicas, sin embargo, en los test de reacción al hacer 15 corridas en total (5 de cada uno de los test) se necesitan \$ 4.443.231 de los cuales son necesarios para empezar la reacción y así determinar el valor óptimo para su ejecución.

Fuera de esto, cada día se van a realizar dos experimentos, puesto que se demoran cuatro horas para su ejecución, los 15 experimentos del test de reacción cuentan con siete días y cuatro horas, el diseño por bloque cuenta con diez días para 20 experimentos y para el diseño factorial 20 días para 40 experimentos.

Tabla 10. Costos para la elaboración del HDT [51, 52, 53].

Unidad	Reactivo	Cant.	Test de reacción	Precio		Cant.	Diseño factorial
				Cant.	Diseño por bloque		
g	Catalizador	75	\$ 760.000	20	\$ 220.000	40	\$ 440.000
Bala	Hidrogeno 99%	2	\$ 2.445.851	2	\$ 2.445.851	4	\$ 4.891.702
Bala	Nitrógeno 99%	2	\$ 1.217.380	2	\$ 1.217.380	4	\$ 2.434.760
mL	Aceite de palma	600	\$ 20.000	800	\$ 47.000	1600	\$ 85.000
	Total		\$ 4.443.231		\$ 3.930.231		\$ 7.851.462

## CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

- El presente proyecto de grado presentó una propuesta de diseño experimental para comparar el efecto del galio en catalizadores heterogéneos basados en platino y alúmina, para el hidrotratamiento de aceites vegetales.
- El trabajo contempló el análisis de las variables de operación más relevantes del proceso, como son la presión, la relación molar  $H_2$ /aceite, la temperatura y el catalizador, siendo la temperatura la variable que más afecta a la selectividad y el rendimiento del proceso. Por esto, en los experimentos se fija la presión y la relación de  $H_2$ /aceite constante, mientras la temperatura se varía.
- Se utilizan dos modelos de diseño experimental, el de bloques y la factorial para determinar el número de experimentos necesarios para estudiar el efecto del galio en la reacción.
- Para garantizar que el test catalítico nos muestre el efecto del galio en el rendimiento de la reacción, se hace obligatorio descartar que los fenómenos de transporte de masa extra-partícula son los pasos limitantes de la velocidad de la reacción. Esto suma 15 experimentos que sirven para fijar la masa de catalizador a usar, el tamaño de partícula, y la velocidad de agitación.
- El objetivo principal de esta investigación fue comparar el rendimiento respecto a las variables temperatura y catalizador por lo cual se escoge el diseño por bloques, al descartar el diseño factorial para la operación total del experimento se necesita un total de \$ 8.373.462 COP y 140 horas disponibles en el laboratorio, contando los 15 experimentos del test de limitaciones de transporte de masa y los 20 experimentos del diseño por bloques.
- Los diseños de experimentos permiten determinar si las variables escogidas son cruciales en la operación para alcanzar un alto rendimiento ya que con estos se pueden obtener mayor y mejor información a menor número de experimentos posibles.
- El método factorial requiere el doble de experimentos que el diseño por bloques, lo cual incrementa el tiempo y el costo de la experimentación.

- El análisis ANOVA determina la viabilidad estadística para la respuesta (rendimiento) respecto al factor de bloqueo (temperatura y concentración de Ga en el catalizador).

## REFERENCIAS

- [1] N.N, «Predicciones: quedan 42 años de petróleo, 65 de gas natural y 150 de carbón,» *Energías Renovables*, 29 Enero 2023.
- [2] Unidad de Planeación Minero-Energética, «Proyeccion de demanda». *Portal Único del Estado Colombiano*.
- [3] N.N, «El tiempo,» 01 Febrero 2021. [En línea]. Available: <https://www.eltiempo.com/economia/sectores/produccion-de-petroleo-en-colombia-cifra-de-barriles-promedio-en-2020-563815>. [Último acceso: 21 Febrero 2023].
- [4] A. López Suárez, «El Colombiano,» 20 Julio 2022. [En línea]. Available: <https://www.elcolombiano.com/negocios/las-cuatro-petroleras-que-apuestan-por-las-energias-renovables-KK18121803>. [Último acceso: 28 Junio 2023].
- [5] M. C. Álvarez Martínez, L. J. Hoyos Marín y L. G. Zambrano Camargo, «Modelado del proceso de hidrot ratamiento de diésel,» *Revista ION- Redalyc*, vol. 25, n° 2, 27 Noviembre 2012.
- [6] N.N, «KROHNE Group,» [En línea]. Available: <https://krohne.com/es/industrias/industria-del-petroleo-y-gas/refinacion-petroleo-y-gas/hidrot ratamiento-en-la-industria-del-petroleo-y-gas>. [Último acceso: 21 Febrero 2023].
- [7] N.N, «El tiempo,» 01 Febrero 2021. [En línea]. Available: <https://www.eltiempo.com/economia/sectores/produccion-de-petroleo-en-colombia-cifra-de-barriles-promedio-en-2020-563815>. [Último acceso: 05 Enero 2023].
- [8] Banco Bilbao Vizcaya Argentaria, «BBVA,» [En línea]. Available: <https://www.bbva.com/es/sostenibilidad/limpia-renovable-y-sostenible-que-es-y-que-ventajas-tiene-la-energia-verde/>. [Último acceso: 18 April 2023].

- [9] M. C. Álvarez Martínez, L. J. Hoyos Marín y L. G. Zambrano Camargo, «Modelado del proceso de hidrotreatmento de diésel,» *Revista ION-Redalyc*, vol. 25, nº 2, 27 Noviembre 2012.
- [10] N.N, «KROHNE Group,» [En línea]. Available: <https://krohne.com/es/industrias/industria-del-petroleo-y-gas/refinacion-petroleo-y-gas/hidrotreatmento-en-la-industria-del-petroleo-y-gas>. [Último acceso: 05 Enero 2023].
- [11] N.N, «Mott Corporation,» 24 Junio 2022. [En línea]. Available: <https://mottcorp.com/es/application/hydrotreating/#:~:text=El%20hidrotreatmento%20se%20realiza%20en,o%20reduciendo%20el%20contenido%20arom%C3%A1tico..> [Último acceso: 29 Junio 2023].
- [12] N. Sánchez, «Máquinas de Barcos,» 29 Diciembre 2008. [En línea]. Available: <http://maquinasdebarcos.blogspot.com/2008/12/motores-diesel-influencia-del-contenido.html>. [Último acceso: 05 Enero 2023].
- [13] «British Petroleum,» bp Statistical Review of World Energy, 2021. [En línea]. Available: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf>. [Último acceso: 04 Marzo 2023].
- [14] N.N, «Producción de petróleo en Colombia bajó 11,8 % en el 2020,» *El Tiempo*, 01 Febrero 2021.
- [15] J. I. Hormaeche Azumendi, A. P. de Lavarda Dalclauz y Txetxu Saenz, «El petróleo y la energía en la economía,» *Servicio Central de Publicaciones del Gobierno Vasco*, 01 Noviembre 2008.
- [16] Ç. Gülşen , «Consumo de energía mundial aumentó un 2,9 por ciento en 2018,» *Anadolu Ajansi*, 12 Junio 2019.
- [17] «British Petroleum,» bp Statistical Review of World Energy, 2019. [En línea]. Available: <https://www.bp.com/content/dam/bp/country->

- sites/es\_es/spain/home/pdfs/noticias/2019/infografia\_sr\_bp19.pdf. [Último acceso: 02 Julio 2023].
- [18] R. Staff y L. J. Acosta, «Producción colombiana de petróleo cae a 781.300 bpd en 2020,» *Reuters*, 30 Enero 2021.
- [19] F. Carvajal y M. Hallack, «Las cifras que marcaron el ritmo de la matriz energética de la región durante el COVID-19 - Energía para el Futuro,» *Blogs iadb.*, 05 Octubre 2021.
- [20] E. A. de la Rosa Reyna, «HIDROTRATAMIENTO DE ACEITE VEGETAL JATROPHA CURCAS L. PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES VERDES»,» *Repositorio Instituto Politécnico Nacional*, 10 Diciembre 2013.
- [21] J. M. Martínez Saavedra y A. R. González Caranton, «DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y VALIDACIÓN DE LA PLANTA DE HIDROTRATAMIENTO DE ACEITES VEGETALES BATCH Y A ESCALA LABORATORIO.,» Bogotá D.C., 2021.
- [22] S. Cruz del Camino, «Academia.edu,» 2005. [En línea]. Available: [https://www.academia.edu/32432544/Diseno\\_De\\_Un\\_Control\\_Difuso\\_Para\\_La\\_Relacion\\_De\\_Alimentacion\\_De\\_Hidrogeno\\_en\\_Un\\_Reactor\\_Para\\_Una\\_Planta\\_Piloto\\_De\\_Hidrotratamiento](https://www.academia.edu/32432544/Diseno_De_Un_Control_Difuso_Para_La_Relacion_De_Alimentacion_De_Hidrogeno_en_Un_Reactor_Para_Una_Planta_Piloto_De_Hidrotratamiento).
- [23] A. Srifa, K. Faungnawakij, V. Itthibenchapong, N. Viriya-empikul, T. Charinpanitkul y S. Assabumrungrat, «Production of bio-hydrogenated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst,» 2014.
- [24] E. A. de la Rosa Reyna, «Hidrotratamiento de Aceite Vegetal Jatropha Curcas L. para la Producción de Diésel Verde,» *Repositorio Instituto Politécnico Nacional*, 10 Diciembre 2013.
- [25] B. Iglesias y I. Hasler, «Modelo de reactores batch para el estudio de reacciones de HDT de gasoil,» *Repositorio Universidad Central de Venezuela*, Noviembre 2018.

- [26] C. Cedeño, V. Hernández y S. Ramírez, «Caracterización de catalizadores para HDT soportados en materiales mesoporosos modificados con Ce, La y Sm,» *Revista Mexicana de Ingeniería Química- Redalyc*, vol. 1, n° 3, 2002.
- [27] Technische Universität Wien, «Quimica.es,» 05 Abril 2022. [En línea]. Available: <https://www.quimica.es/noticias/1175507/el-enigma-del-platino.html>. [Último acceso: 04 Febrero 2023].
- [28] R. E. Peralta Robledo, «Hidrotratamiento de aceite de higuera utilizando catalizadores de Pd o NiMo soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y H-ZSM-5 para la obtención de combustibles verdes,» *Tesis IPN*, Agosto 2019.
- [29] «Cinetica de la reacción,» de *Química 2º Bachillerato*, Madrid, IES Pedro Salinas, pp. 1-13.
- [30] J. A. Medina Cervantes, «Desarrollo de catalizadores de sulfuros trimetálicos mágicos y soportados de CoNiMo y su evaluación catalítica en la HDS de DBT: efecto de la cantidad de Ni,» *Biblioteca Virtual Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo*, Enero 2021.
- [31] N.N, «TCM Metrología,» 17 Enero 2017. [En línea]. Available: <https://www.tcmetrologia.com/blog/diseño-de-experimentos-2/>. [Último acceso: 02 Julio 2023].
- [32] Manual de estadística en ingeniería, «Randomized block designs,» de *XEngineering statistics handbok*, Engineering statistics handbok .
- [33] R. Trujillo, «Noria Latín América,» 26 Abril 2019. [En línea]. Available: <https://noria.mx/lublearn/por-que-deberia-hacer-una-comparacion-cruzada-de-su-laboratorio-de-analisis-de-lubricantes/>. [Último acceso: 15 Febrero 2023].
- [34] V. V, R. V, Chaudhari y R. Prashant, «Trickle Bed Reactors. Reactor Engineering y Applications,» *ScienceDirect*, 2011.
- [35] C. Perego y S. Peratello, «Experimental methods in catalytic kinetics,» *ScienceDirect- Elsevier*, vol. 52, pp. 133-145, 17 Septiembre 1999.

- [36] J. M. Martinez Saavedra y A. R. Gonzalez Caranton, «DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y VALIDACIÓN DE LA PLANTA DE HIDROTRATAMIENTO DE ACEITES VEGETALES BATCH Y A ESCALA LABORATORIO.,» Bogota D.C, 2021.
- [37] G. Vicente, M. Martinez, A. Coteron y J. Aracil, «Aplicación del diseño factorial de experimentos y la metodología de superficie de respuesta para optimizar la producción de biodiésel,» *ELSEVIER*, 21 Julio 1997.
- [38] C. Cortes y F. Felix, «Modelamiento y simulación de un reactor de hidrotratamiento para la producción de biodiésel no-éster,» *Repositorio institucional Universidad Nacional de Colombia*, 01 Marzo 2021.
- [39] N. Mederos y S. Fabian, «Desarrollo de un modelo dinámico de una planta piloto de hidrotratamiento,» *Repositorio Dspace Instituto Politecnico Nacional*, 22 Octubre 2008.
- [40] M. C. Á. Martínez, L. J. H. Marín y L. G. Z. Camargo, «Modelado del proceso de hidrotratamiento de diésel,» *Revista ION- SCIELO*, vol. 25, nº 2, 20 Noviembre 2012.
- [41] S. F. Bao, «Diseño de experimentos: Diseño factorial,» *Repositorio Universidad politécnica de catalunya Barcelonatech (UPC)*, Julio 2020.
- [42] N. Gonzalez, «Planteamiento y optimización de experimentos analíticos,» *Repositorio Universidad Politécnica de Catalunya (UPC)*, vol. 1, 14 Junio 2012.
- [43] «Estadística ITM,» 2019. [En línea]. Available: <https://estadisticaitm.github.io/dise%C3%B1obloque.html>. [Último acceso: 05 Abril 2023].
- [44] «Diseño de experimentos,» [En línea]. Available: <https://lc.fie.umich.mx/~calderon/estadistica/anova04.html>. [Último acceso: 16 Abril 2023].

- [45] «Diseño de experimentos,» [En línea]. Available: <https://lc.fie.umich.mx/~calderon/estadistica/anova05.htm>. [Último acceso: 16 Abril 2023].
- [46] «Estadística ITM,» 2019. [En línea]. Available: <https://estadisticaitm.github.io/dise%C3%B1ofactorial.html>. [Último acceso: 08 Abril 2023].
- [47] «Método de las Superficies de Respuesta,» pp. 88-97.
- [48] B. Iglesias y I. Hasler , «MODELADO DE REACTORES BATCH PARA EL ESTUDIO DE REACCIONES DE HDT DE GASOIL,» *Trabajo especial de grado: Universidad Central de Venezuela*, Noviembre 2018.
- [49] F. Guerrero Herrera, «Efecto del desasfaltado en el hidrotratamiento de residuo de vacío del crudo maya en un reactor batch,» *Repositorio Universidad Nacional Autónoma de México*, 2007.
- [50] C. V. Sepúlveda Muños, «Hidrotratamiento de 2-metoxifenol. Estudio de la influencia del soporte, promotor y presencia de 4.6-DMDBT en catalizadores de Re.,» *Repositorio Universidad de concepción*, 2012.
- [51] N.N, «Total Gases Colombia,» [En línea]. Available: <https://www.tgcgasescolombia.com/>. [Último acceso: 15 Mayo 2023].
- [52] «Carulla y Compañía S.A.,» [En línea]. Available: [https://www.carulla.com/aceite%20de%20palma?\\_q=ACEITE%20DE%20PALMA&map=ft](https://www.carulla.com/aceite%20de%20palma?_q=ACEITE%20DE%20PALMA&map=ft). [Último acceso: 15 Mayo 2023].
- [53] N. N, «Alibaba,» [En línea]. Available: <https://spanish.alibaba.com/g/platinum-alumina-catalyst.html>. [Último acceso: 15 Mayo 2023].
- [54] R. E. Peralta Robledo, «Hidrotratamiento de aceite de higuera utilizando catalizadores de Pd o NiMo soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y H-ZSM-5 para la obtención de combustibles verdes,» *Repositorio Instituto Politécnico Nacional*, 11 Octubre 2019.