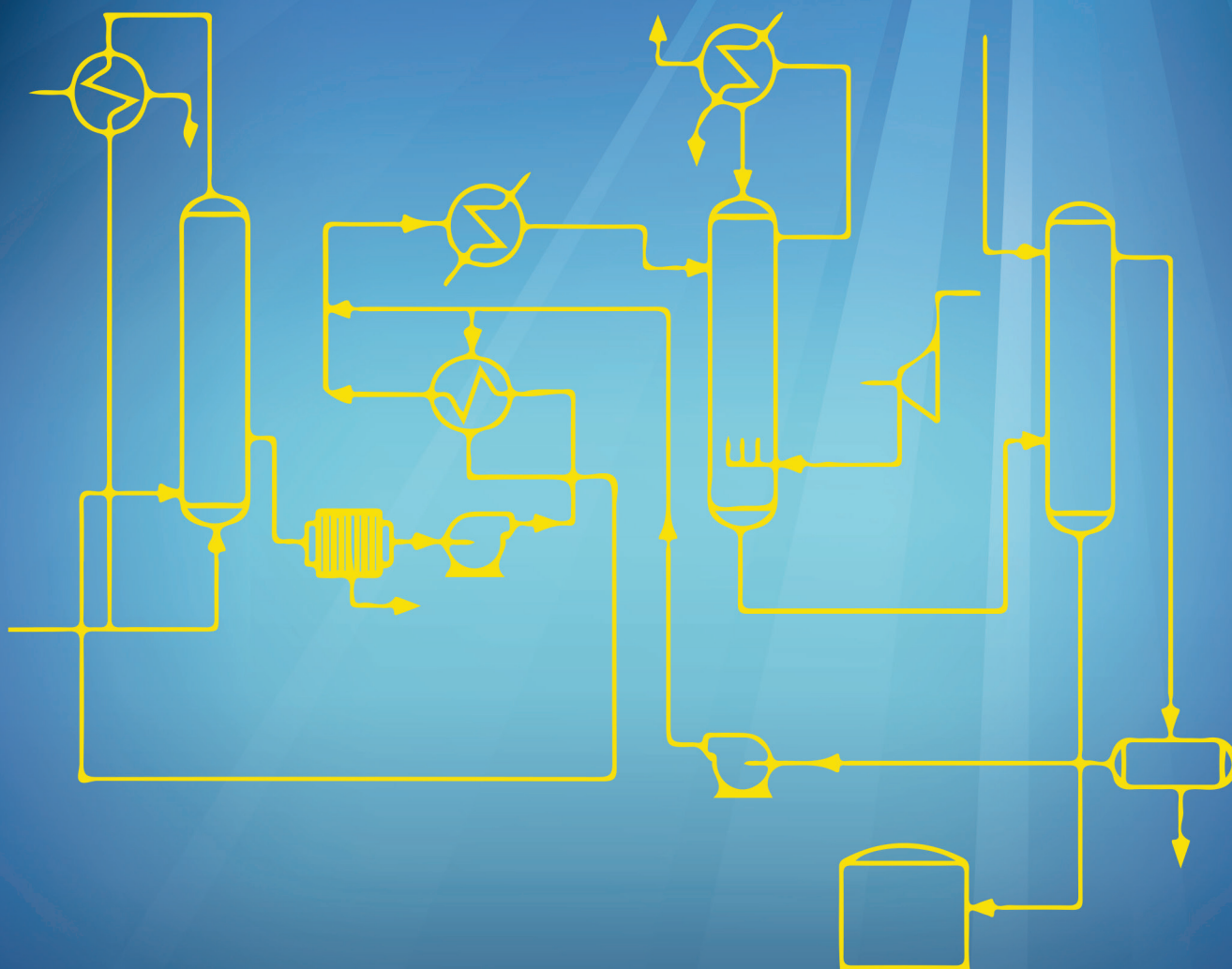




ISSN 1390-7727

PROCESOS Y ENERGÍA

REVISTA DE LA FACULTAD DE
INGENIERÍA QUÍMICA
UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR



AUTORIDADES:

Dr. Fernando Sempértegui Ontaneda
RECTOR

Dr. Nelson Rodríguez Aguirre
VICERRECTOR ACEDÉMICO Y DE INVESTIGACIÓN

Econ. Marco Posso Zumárraga
VICERRECTOR ADMINISTRATIVO Y FINANCIERO

Ing. Humberto González Gavilánez
DECANO

DIRECTOR:

Ing. Andrés De La Rosa Martínez

CONSEJO EDITORIAL

PhD. Ullrich Stahl
PhD. Carolina Montero C.
Ing. Rosario Hidalgo L.
Ing. Pablo Araujo G. MSc.

COMITÉ CIENTÍFICO:

- PhD. Jorge Oña R. National Institute of Standards and Technology (NIST). USA.
- PhD. Ulises Sedrán Universidad Nacional del Litoral, Argentina
- Ing. Claudia Santiviago Petzoldt. MSc. Universidad Nacional de Asunción-Paraguay
- PhD. Beatriz Valle Pascual. Universidad del País Vasco-España.
- PhD. Alvaro Ibarra, Universidad del País Vasco-España
- PhD. Luis Guillermo Guerrero Ramírez. Universidad de Guadalajara, México.
- Ing. Javier Andrade R. MSc. Wood Group Mustang. Bogotá-Colombia
- PhD. Boris Alvarez. Universidad Central del Ecuador.
- Ing. Ricardo Narváez C. MSc. Instituto Nacional de Eficiencia Energética y Energías Renovables, INER

CONSEJO DE REDACCIÓN:

Ing. Jorge Medina C.
Ing. Diego Montesdeoca E., MSc.

Objetivos y alcance

PROCESOS Y ENERGÍA es la revista oficial de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador, que tiene como objetivo difundir la producción científica y técnica, original y relevante de esta Facultad y de otros centros de investigación nacionales e internacionales, en áreas especializadas como: Procesos Industriales, Petróleo y Gas, Biotecnología Industrial, Energía, Medio Ambiente y temas relacionados.

Es una publicación que se difunde en versión impresa y digital en forma anual y está dirigida a profesores, investigadores, profesionales, técnicos y estudiantes de las áreas de Ingeniería Química y afines.

OFICINA EDITORIAL

Universidad Central del Ecuador
Facultad de Ingeniería Química
Ritter S/N y Bolivia
Ciudad Universitaria. Casilla 17-01-3972
Quito-Ecuador
Telf.: +593+02+2544631
Telefax: +593+02+2529676
decanato.fiq@uce.edu.ec
<http://www.uce.edu.ec/web/ingenieria-quimica>

DISEÑO E IMPRESIÓN

Editorial Universitaria
Universidad Central del Ecuador

© Derechos reservados. Ninguna parte de esta publicación puede ser reproducida, almacenada en un sistema de recuperación, o transmitida en cualquier forma o por cualquier medio electrónico, mecánico, fotográfico u otro, sin el permiso previo de los autores.

Tiraje: 300 ejemplares

PROCESOS Y ENERGÍA

Revista de la Facultad de Ingeniería Química

CONTENIDO

| | |
|---|-----|
| Editorial | iii |
| Ecuación cinética para activación con CO₂ del char obtenido de la pirólisis rápida de cáscara de arroz. <i>Artículo científico</i> | 1 |
| Carlos Güepud, Martin Olazar Aurrecochea, Jon Álvarez Gordejuela | |
| Catalizadores para la obtención de hidrógeno mediante reformado con vapor de compuestos oxigenados derivados de biomasa. <i>Artículo de revisión</i> | 13 |
| Carolina Montero C., Lide Oar-Arteta G., Aingeru Remiro E., Ana G. Gayubo C. | |
| Modelación cinética de la fermentación alcohólica del zumo de pomarrosa <i>Artículo científico</i> | 35 |
| Yadira Mora, Andrés De La Rosa | |
| Evaluación y caracterización del catalizador del proceso de craqueo catalítico fluidizado (FCC). <i>Artículo científico</i> | 43 |
| Héctor Carrera, Jorge Medina | |
| Aplicación de modelos matemáticos para determinar la caducidad del zumo de tomate de árbol. <i>Artículo científico</i> | 49 |
| Gabriela Aillón, Eduardo Sánchez | |
| Evaluación y caracterización del crudo carga de la Refinería Estatal Esmeraldas. <i>Artículo científico</i> | 61 |
| Alexandra Torres, Luis Calle | |
| Evaluación de los factores que afectan a la producción en el campo “Iro A” del bloque 16. <i>Artículo científico</i> | 75 |
| Gustavo Montenegro, David Flor | |
| Estudio del sistema de tratamiento de lixiviados en el relleno sanitario del cantón Lago Agrio. <i>Artículo científico</i> | 85 |
| Marcela Dávila, Luis Alberto Aguirre | |
| Instrucciones para la publicación de artículos científicos y técnicos | 93 |

EDITORIAL

La revista Procesos y Energía publicó su primer número en enero del 2014 y lo hizo llena de entusiasmo y optimismo, con la esperanza de continuar divulgando los trabajos de investigación, en la búsqueda y construcción del conocimiento, tarea fundamental de la universidad.

Hoy, después de haber transcurrido más de un año de intenso trabajo de nuestros profesores-investigadores y estudiantes, ponemos a consideración del público lector el número 2 de esta noble publicación que busca encontrar un espacio para comunicar y difundir la producción científica y técnica que se produce en esta nuestra Facultad de la Creatividad, respondiendo siempre a los acuciantes problemas de nuestra sociedad y en cooperación con el desarrollo nacional, pues no podemos estar divorciados del reto que implica el cambio de la matriz productiva en el cual los ingenieros químicos tenemos mucho que aportar. De igual forma, el cambio de la matriz energética nos compromete a seguir investigando y desarrollando tecnologías de energía renovable.

El mundo actual exige cada vez mayor productividad en todos y cada uno de los procesos productivos, la globalización muy de la mano con la apertura de los mercados y la competitividad inexorable, nos obliga que cada vez seamos mejores y nos preparemos permanentemente para responder a estos retos.

Este número de la revista incorpora un nuevo Consejo Editorial, así como un Comité Científico conformado por investigadores de prestigiosas universidades, lo que nos permitirá mejorar la calidad de nuestras publicaciones. Nuestro reto es ser cada vez mejores, estamos convencidos que solo así podemos responder a la misión planteada por nuestra universidad de ofrecer acceso al conocimiento y cultura universal y generar investigación de excelencia integrada al desarrollo humano del Ecuador.

En esta edición presentamos artículos relacionados con: biomasa, catalizadores, deterioro de alimentos, biotecnología industrial, petróleo crudo y saneamiento ambiental, entre otros temas que están inmersos en las líneas de investigación de la Facultad.

Ratificamos nuestro compromiso de continuar con la tarea de investigar y desarrollar conocimiento científico-tecnológico, aportando de esta manera al engrandecimiento de nuestra Alma Mater, la por siempre gloriosa UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR.

Humberto R. González G.
DECANO

ECUACIÓN CINÉTICA PARA ACTIVACIÓN CON CO₂ DEL CHAR OBTENIDO DE LA PIRÓLISIS RÁPIDA DE CÁSCARA DE ARROZ

Carlos Guepud Chacón¹, Jon Álvarez Gordejuela², Martín Olazar Aurrecoechea²
cguepud@iquce.edu.ec; jon_alvarez@hotmail.com; martin.olazar@ehu.es

¹Universidad Central del Ecuador, Facultad de Ingeniería Química, Casilla 17-01-3972.

² Universidad del País Vasco, Facultad de Ciencia y Tecnología, Departamento de Ingeniería Química.

Recibido: 20 enero 2014

Aceptado: 28 noviembre 2014

RESUMEN

Investigaciones anteriores lograron la recuperación de sílice y la activación del carbón del char obtenido en la pirólisis rápida de cáscara de arroz, estableciendo las variables técnicas de los procesos desarrollados.

La investigación realizada avanzó en el desarrollo del modelo cinético de la activación o gasificación con dióxido de carbono, del char obtenido en un reactor Spouted bed cónico a 500°C. El estudio propone el modelo homogéneo o de conversión progresiva para determinar los efectos de la velocidad de calentamiento y la concentración del gas reactivo (CO₂) en la propia reacción de activación en una termobalanza.

De los resultados experimentales y del programa de ajuste utilizado se puede concluir que, en la técnica de experimentación dinámica, que permite obtener los resultados cinéticos siguiendo una secuencia lineal de temperatura, se obtiene una ecuación cinética de orden 1.

PALABRAS CLAVES: Pirólisis rápida; Cáscara de arroz; Char; Activación; Carbón activado; Modelo cinético; Ecuación cinética.

ABSTRACT

Previous researches has achieved the recovery of silica and the activation of char carbon obtained in the fast pyrolysis of rice hulls, establishing the technical variables of the process developed.

The investigation that was carried out advanced in developing the kinetic model of the activation or gasification of char with carbon dioxide in a conical spouted bed reactor at 500°C. The study proposes the homogeneous or progressive conversion model to determine the effects of the heating rate and the concentration of the reactant gas (CO₂) in the actual activation reaction in a thermobalance.

From the experimental results and from the settings program used it can be concluded that in the dynamic testing technique, which allows to obtain the kinetic results by following a linear temperature sequence, a kinetic equation on the order of 1 is obtained

KEYWORDS: Fast pyrolysis; Husk rice; Char; Activation; Activated carbon; Kinetic model; Kinetics equation.

1. INTRODUCCIÓN

Según la FAO la producción mundial de arroz, en el 2013 fue de 744,9 millones de toneladas con un aumento de 3,5 millones de toneladas, respecto al año anterior, se estima que el 20% del producto es cascarilla. Su disposición final representa uno de los mayores inconvenientes en los países productores de arroz, debido a su naturaleza abrasiva, bajo valor nutritivo y alto contenido de cenizas, representando un problema de gran importancia medioambiental y económica.

La cáscara de arroz, es un tipo de biomasa lignocelulósica, que luego de cumplir su función principal de actuar como protector de los granos de arroz durante el cultivo, se convierte en un residuo que puede ser utilizado con restricción por tener un alto contenido de sílice, como: material de construcción, fertilizante y biocombustible sólido[1]. Además la presencia de sílice limita su utilización en la elaboración de alimentos concentrados para animales, porque éste elemento disminuye notablemente su digestibilidad.

Aparte de los procesos energéticos de la cáscara de arroz como combustión, gasificación o pirólisis, se investigan otras posibles vías para obtener productos de valor agregado como xilosa, carbón activado y sílice [2].

La pirólisis, se define como la descomposición térmica de los componentes orgánicos presentes en la biomasa en ausencia de oxígeno, para producir un líquido (el conocido bio-oil), un sólido denominado char (residuo carbonoso) y una fracción gaseosa. El potencial de la pirólisis se fundamenta en la posibilidad de valorizar los productos: gas, líquido y sólido.

Existen dos enfoques para la tecnología de conversión, una denominada como pirólisis convencional y otra conocida como flash o rápida,

que está adquiriendo mucha importancia ya que su objetivo es maximizar la fracción líquida obtenida. Las condiciones empleadas son: altas velocidades de calentamiento ($>500^{\circ}\text{C/s}$), un tamaño pequeño de biomasa ($<1\text{ mm}$) para mejorar la transferencia de calor, temperatura moderada que ha de estar muy controlada ($\sim 500^{\circ}\text{C}$) y un rápido enfriamiento de los vapores de pirólisis para poder obtener en las mejores condiciones el bio-oil y evitar las reacciones secundarias [3].

La fracción sólida o char, es un residuo carbonoso compuesto principalmente por carbono y cenizas presentes en la biomasa, en el que desde su formación durante el proceso de pirólisis se va generando una gran cantidad de micro poros, lo que le proporciona una superficie de contacto elevada [4].

2. CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado es un término general que engloba a toda una gama de materiales carbonosos con unas excepcionales propiedades de adsorción. Se diferencia fundamentalmente de cualquier otro tipo de carbón en que la estructura, es decir, la posición de sus átomos se encuentra combinados en forma de placas graníticas, separadas y en distintas orientaciones. Debido a ello, existen espacios entre ellas, a los que se denominan poros, que brindan al carbón activado su principal característica: una gran área superficial, y por tanto, una alta capacidad adsorbente. La elevada superficie específica facilita la adsorción física de gases y vapores de mezclas gaseosas o sustancias dispersas en líquidos.

3. PROCESOS DE ACTIVACIÓN

El carbón activado puede ser obtenido por dos métodos: Activación física o térmica, dada con CO_2 o vapor de agua y activación química.

4. CINÉTICA DE ACTIVACIÓN DEL CHAR DE PIRÓLISIS

Los estudios cinéticos sobre la reactividad de los residuos sólidos de pirólisis están principalmente basados en mediciones termogravimétricas, ya que es necesario obtener datos de pérdida de masa con el tiempo y temperatura. La gasificación del char derivada de la biomasa lignocelulósica con CO₂ no es significativa para temperaturas inferiores a 750°C, mientras que si el agente activante empleado es el vapor de agua la reactividad es superior a temperaturas inferiores.

El problema principal de obtener los datos cinéticos es que la experimentación y el cálculo de los parámetros cinéticos deben repetirse a diferentes temperaturas en el intervalo en que se desee utilizar el modelo cinético. La constante cinética aumentará con la temperatura de acuerdo con la Ecuación de Arrhenius, para evitar repetir los experimentos se recurre a técnicas de experimentación dinámica, que permiten obtener los resultados cinéticos siguiendo una secuencia lineal de temperatura.

5. EXPERIMENTACIÓN

5.1. Caracterización del char obtenido de la pirólisis rápida.

Tabla 1. Análisis Físicoquímico del char

| Propiedades | Valores (%) |
|--|-------------|
| Análisis elemental | |
| C | 12,8 |
| H | 33,2 |
| N | 41,3 |
| O | 12,7 |
| Análisis Inmediato | |
| Material Volátil | 12,8 |
| Carbono Fijo | 36,0 |
| Cenizas | 51,2 |
| Humedad | 1,5 |
| Superficie BET (m ² g ⁻¹) | 25,6 |
| Potencial Calorífico (MJ kg ⁻¹) | 14,4 |

Después de la pirólisis rápida llevada a cabo a 500°C en un reactor Spouted bed cónico, el residuo sólido carbonoso recogido en la salida lateral del reactor es el punto de partida para llevar a cabo la obtención del carbón activado.

De la Tabla 1, se puede concluir que el char no es un buen material para la combustión por su alto contenido de cenizas, que deriva en problemas de ignición y bajo poder calorífico. Esto hace necesario realizar un pretratamiento al char, para eliminar inertes, como se indica en la Figura 1, este material obtenido puede ser procesado y transformado en carbón activo con excelentes propiedades de adsorción.

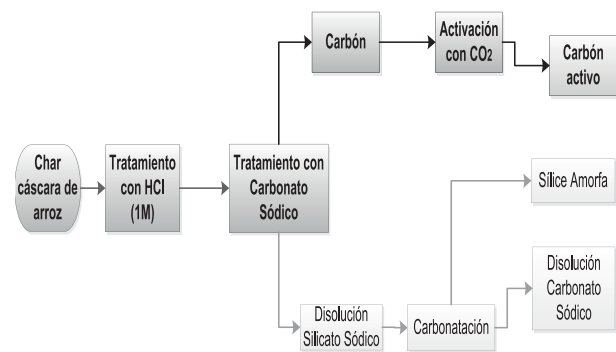


Figura 1. Representación esquemática del proceso de síntesis de carbón activado y sílice.

La parte sólida obtenida, libre de cenizas, se filtra y lava con abundante agua destilada, paso necesario para eliminar todas las trazas que puedan quedar de la disolución de Na₂CO₃. Por último, la torta obtenida se deja secar durante 24 h a 120°C, usada para llevar a cabo la activación física con CO₂.

5.2. Caracterización del precursor del carbón activado.

En la Tabla 2 se comparan los análisis inmediatos realizados, del char y el precursor (carbón aun sin activar), que se obtuvo en el proceso de separación de la sílice.

Tabla 2. Análisis inmediato del char y del precursor

| Análisis | Char 500°C | Precursor |
|----------------------|------------|-----------|
| Material Volátil (%) | 12,8 | 26,7 |
| Carbono Fijo (%) | 36,0 | 67,0 |
| Cenizas (%) | 51,3 | 6,3 |
| Humedad | 1,5 | 0,2 |

Una vez separada la sílice, se dispone de un material carbonoso con muy buenas propiedades para su activación, con las características detalladas en la Tabla 3.

Tabla 3. Principales propiedades físicas del precursor tras la separación de la sílice

| Propiedades físicas | Valor |
|---|-------|
| Superficie BET (m ² g ⁻¹) | 227 |
| Volumen total de poros (cm ³ g ⁻¹) | 0,17 |
| Volumen de microporos (cm ³ g ⁻¹) | 6,3 |

5.3. Descripción del equipo, para la activación con CO₂

Los experimentos fueron realizados en una termobalanza TA Instruments SDT 2960, en la Figura 2, se muestra el esquema general del equipo y el sistema de alimentación de gases (N₂ y CO₂), el N₂ actúa como gas inerte en el proceso y el CO₂ como gas reactivo.

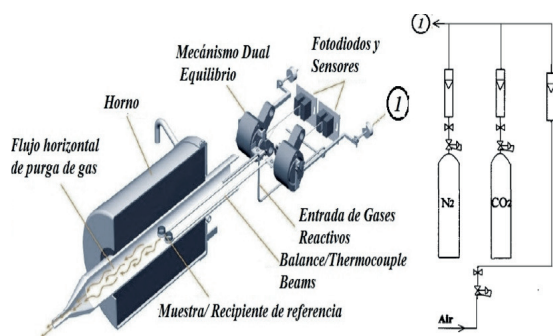


Figura 2. Termobalanza, diagrama de equipo y sistema de gas.

Los flujos gaseosos se regularon con válvulas de aguja y con caudalímetros capilares, para verificar la constancia de los caudales durante el transcurso de cada experimento.

5.4. Proceso de activación física

En la activación física, se produce una gasificación del char de la cáscara de arroz con N₂, gas inerte y CO₂, gas reactivo a alta temperatura, este último es un oxidante suave a altas temperaturas (850-950°C) que elimina carbón de la partícula de char en forma de CO y/o CO+H₂, favoreciendo la combustión selectiva en el interior de la partícula, con la posterior creación de porosidad, en general, se reconoce que el CO₂ desarrolla principalmente la microporosidad[5, 6].

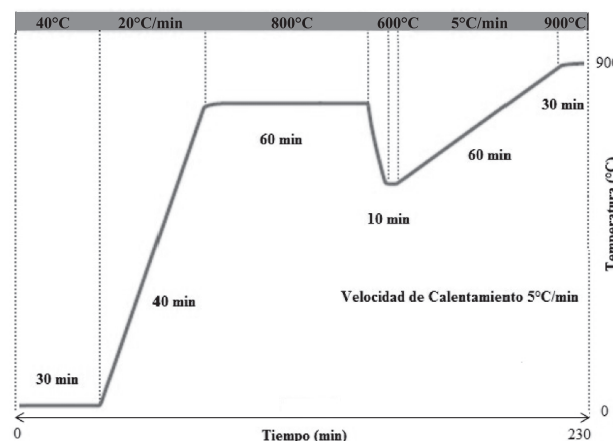


Figura 3. Programa de temperatura, proceso de pirólisis rápida.

Por otra parte, se han realizado análisis termogravimétricos con el fin de determinar las mejores condiciones de análisis del precursor teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento, la degradación del precursor, las etapas isoterma a altas temperaturas, la entrada del gas inerte y del gas reactivo, para diferentes ensayos de activación.

En la Figura 3 se muestra el programa de temperatura modelo empleado, éste consiste en mantener la muestra a temperatura constante (régimen isoterma), y luego con un calentamiento lineal a velocidad constante entre 5-20°C/min. Se equilibró a 40°C manteniéndose isotérmicamente por 30 mi-

nutos, enseguida una velocidad de calentamiento de 20°C/min hasta 800°C, bajo un flujo constante de gas inerte (100% N₂), manteniendo isotérmicamente por 60 minutos en atmósfera inerte, para lograr una completa carbonización previa a la activación, siguiendo con la misma metodología empleada en los experimentos de activación en un reactor de lecho fijo para la producción de carbón activado. Se enfría hasta 600°C, para mantenerse isotérmicamente por 10 minutos, luego se aplica una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta una temperatura de 900°C, etapa de activación, bajo un flujo constante de CO₂ (75%), para mantenerse isotérmicamente por 30 minutos y luego enfriar a 40°C.

El mismo programa se aplica para los otros ensayos variando la rampa de calentamiento en la etapa de activación a 10 y 20°C/min, con un flujo constante de gas reactivo de 75%. Para la variación del flujo de gas reactivo de 50%, 75% y 100% se mantiene la velocidad de calentamiento de 10°C/min.

5.4.1. Activación con CO₂. Durante el proceso de carbonización existe la pérdida de la fracción volátil del precursor, con el objeto de aumentar el carbono disponible y obtener una mayor porosidad. La pérdida de masa es del 23,5%, valor que se repite en todos los experimentos y que coincide con el valor obtenido en un estudio anterior de activación en lecho fijo, ese valor corresponde al tiempo cero en el proceso de activación, a continuación se sustituye el gas inerte (N₂) por el gas reactivo (CO₂) y se mide la nueva pérdida de masa al final de cada experimento, como se puede observar en la Figura 4 para el primer experimento.

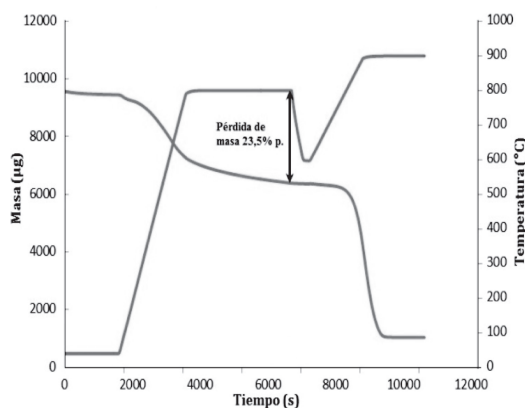


Figura 4. Termograma, pérdida de masa durante el proceso de carbonización.

5.5. Modelado cinético

Para el modelado cinético, la relación de conversión de carbono, x , se define como la razón del gasificado de char a tiempo, t , para la masa inicial de char, tal como se indica a continuación.

$$x = \frac{m_{po} - m_p}{m_{po}} \quad (1)$$

Donde m_{po} es la masa inicial de char y m_p es la masa de char a tiempo, t , por lo tanto la velocidad de conversión es.

$$\frac{dx}{dt} = k(T, p_{CO_2})f(x) \quad (2)$$

Donde k es la constante de velocidad que depende de la temperatura, T , y de la presión parcial de CO₂, (p_{CO_2}). Asumiendo que la concentración de CO₂ permanece constante durante el proceso, la velocidad específica de gasificación se puede representar por medio de la ecuación de Arrhenius[7].

$$k = k_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_r}{RT}\right)} \quad (3)$$

En este caso, se ha propuesto un modelo homogéneo o también conocido de conversión progresiva debido a su sencillez y a que muchos de estos tipos de procesos se pueden describir a través de este modelo.

Para el cálculo de la cinética de activación, se realiza el ajuste de los datos experimentales de activación a los calculados utilizando un modelo cinético de reacción en todo el volumen del sólido, cuya ecuación cinética viene dada por:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = k \cdot P_{CO_2}^{n1} \cdot (1 - X) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \cdot P_{CO_2}^{n1} \cdot (1 - x) \quad (4)$$

El ajuste se realizará minimizando una función objetivo error, definida por la suma individual de cada uno de los errores en los diferentes casos estudiados:

$$F.O. = \sum_{i=6}^{n_{exp}} [DTG_{exp} - DTG_{cal}]^2 \quad (5)$$

Donde DTG_{exp} es el valor experimental de variación de masa y DTG_{cal} es el valor calculado con la ecuación antes definida, Ecuación (4).

Se desarrolló un programa en MATLAB, empleando la subrutina *fminsearch* (que utiliza el algoritmo Levenberg-Marquardt) para minimizar la función objetivo error, Ecuación (5), y se

empleó la subrutina *ode45* basada en método de Runge-Kutta-Felberg para la resolución de las ecuaciones diferenciales, Ecuación (4) con el fin de definir los parámetros cinéticos.

6. RESULTADOS

6.1. Análisis termogravimétricos

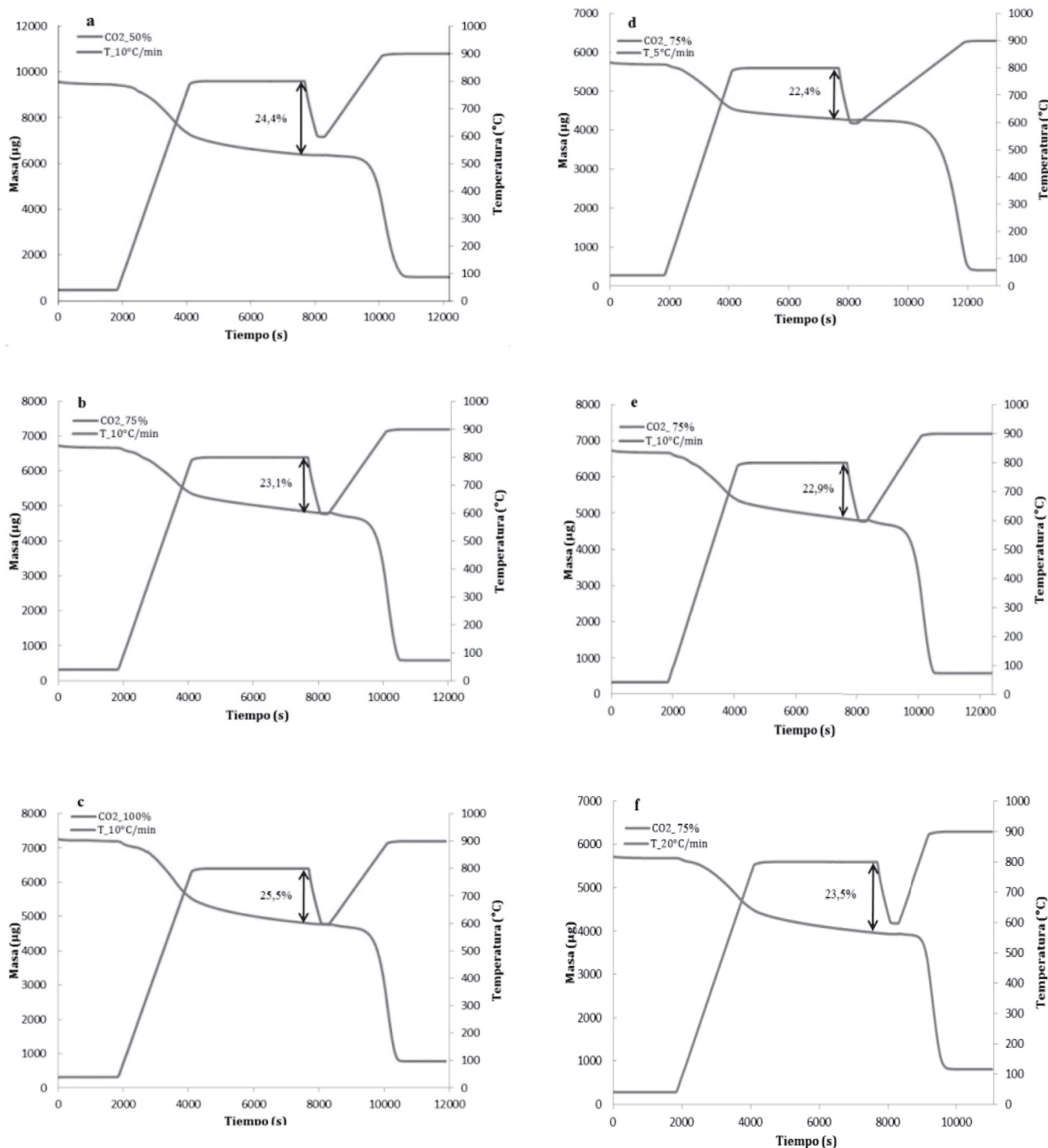


Figura 5. Pérdida de masa en el proceso de carbonización, a) $CCO_2 = 50\%$. b) $CCO_2 = 75\%$. c) $CCO_2 = 100\%$. Para a, b y c velocidad de calentamiento $10^\circ C/min$; d) $VC = 5^\circ C/min$. e) $VC = 10^\circ C/min$. f) $VC = 20^\circ C/min$. Para c, d y e concentración de $CO_2 = 75\%$.

Los análisis termogravimétricos permiten determinar la pérdida de masa con la temperatura (proceso de carbonización del precursor) hasta el tiempo considerado como cero para el proceso de activación, que corresponde al inicio de la segunda rampa a 600°C tras la isoterma a 800°C, en el programa preparado para este caso en la termobalanza (Método Advantage: TGA-DTA.2960 SDT, Software para TGA).

En la Figura 5 se muestra la variación de la masa y la temperatura respecto al tiempo, para los datos experimentales con variación en la velocidad de calentamiento, (VC: 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min), como para la variación de caudal de alimentación de gas reactivo (50%; 75% y 100%).

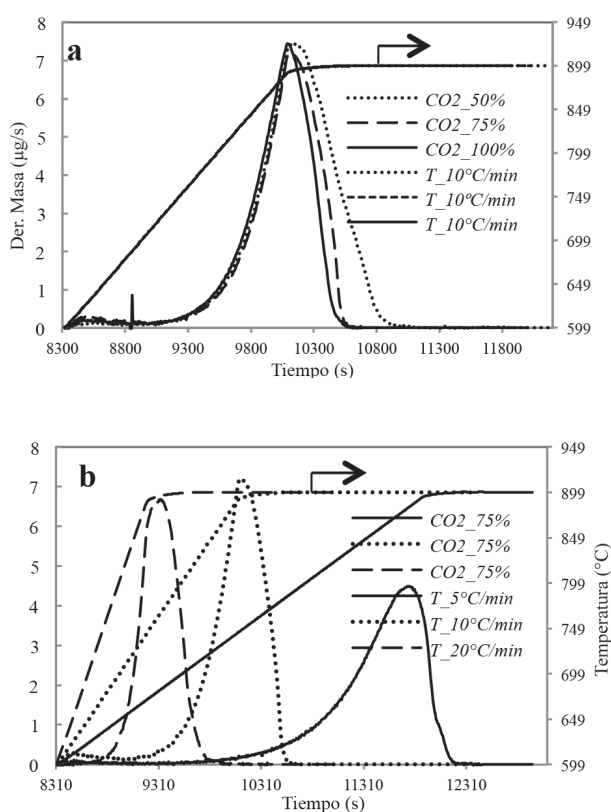


Figura 6. DTG para los experimentos realizados, a) para la variación de caudal de gas reactivo; b) para la variación de velocidad de calentamiento.

Los valores empleados para desarrollar el modelo cinético son a partir de 600°C, tras finalizar el proceso de carbonización. Por lo tanto, en la Figura 6a y 6b se muestran las curvas DTG respecto al tiempo. Estos datos experimentales serán los que se usen para determinar los parámetros ciné-

ticos propuestos en la Ecuación (4). En la Figura 6a se muestran los valores DTG para diferentes concentraciones de alimentación de gas reactivo, (50, 75 y 100%; velocidad de calentamiento constante de 10°C/min). En cambio, en la Figura 6b se muestran los valores de la DTG para diferentes velocidades de calentamiento (5, 10 y 20°C/min; caudal de gas reactivo 75%).

En todos los casos, la máxima velocidad de conversión se alcanza a los 900°C, a esta temperatura, la velocidad de reacción disminuye drásticamente al haber completado la gasificación de todo el char, quedando en el reactor únicamente las cenizas del material.

6.2. Método de ajuste a los datos experimentales

6.2.1. Parámetros cinéticos y ecuación cinética. El modelo cinético propuesto esta expresado de tal forma que la velocidad depende principalmente de la presión parcial del gas reactivo, en este caso del CO₂, y de la conversión del propio char.

Tabla 4. Parámetros cinéticos generalizados para la ecuación cinética de activación

| Factor de Frecuencia | Energía de Activación | Error | n |
|-----------------------------------|-----------------------|-----------|------|
| Atm ⁻¹ s ⁻¹ | kJ mol ⁻¹ | | |
| 3,41E+12 | 348,7 | 2,91E-011 | 1,03 |

A partir de los parámetros cinéticos reportados en la Tabla 4, puede formularse que la ecuación cinética que caracteriza este proceso de activación es:

$$\frac{dx}{dt} = 3,41 \times 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{348,7}{8,3124T}\right) \cdot P_{CO_2} \cdot (1-x) \quad (6)$$

$$r_c = 3,41 \times 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{41,9}{T}\right) \cdot P_{CO_2} \cdot (1-x) \quad (7)$$

El orden de reacción obtenido fue de 1,03; por lo que se puede aproximar directamente a una reacción de orden 1. Este hecho coincide con los resultados

obtenidos por otros investigadores[8] donde la cinética de la gasificación del char de diferentes tipos de biomasa es también del mismo orden. En general la literatura de estudios cinéticos de gasificación de char obtenidos de biomasa es limitada comparada a aquellas de char de carbón[9]. La reacción de la gasificación del

char de carbón en CO_2 , puede ser representada por el modelo homogéneo con orden de reacción 1, lo mismo que Golovina[10], reporta en su investigación, manifestando también que la reacción es de primer orden a una presión atmosférica, con lo que concuerda con el resultado para este caso estudiado.

6.2.2. Gráficos de ajuste, mediante simulación con MATLAB

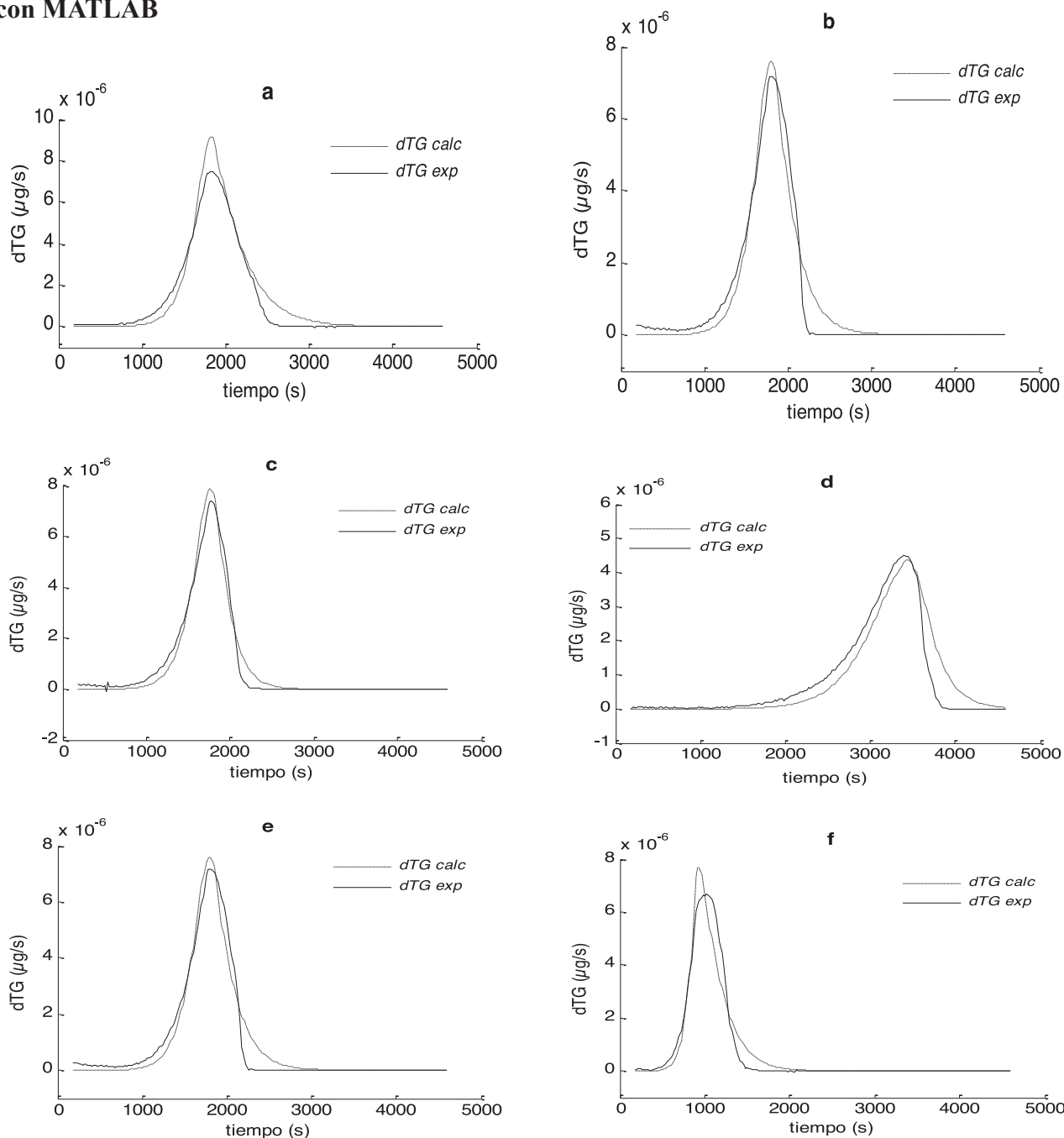


Figura 7. Ajuste por deconvolución de los datos experimentales a, b y c, variación de concentración de CO_2 , con velocidad de calentamiento constante 10°C/min ; d, e y f variación de velocidad de calentamiento, con concentración de CO_2 constante 75%.

En la Figura 7 se pueden observar los valores de la *DTG* experimental y calculada a partir del modelo cinético propuesto (con Matlab) para diferentes velocidades de calentamiento y diferentes presiones parciales del gas reactivo.

En la Figura 8 se presenta los gráficos de la conversión del carbón, *x*, en función del tiempo para los diferentes rangos de velocidad de calentamiento y concentración de CO₂.

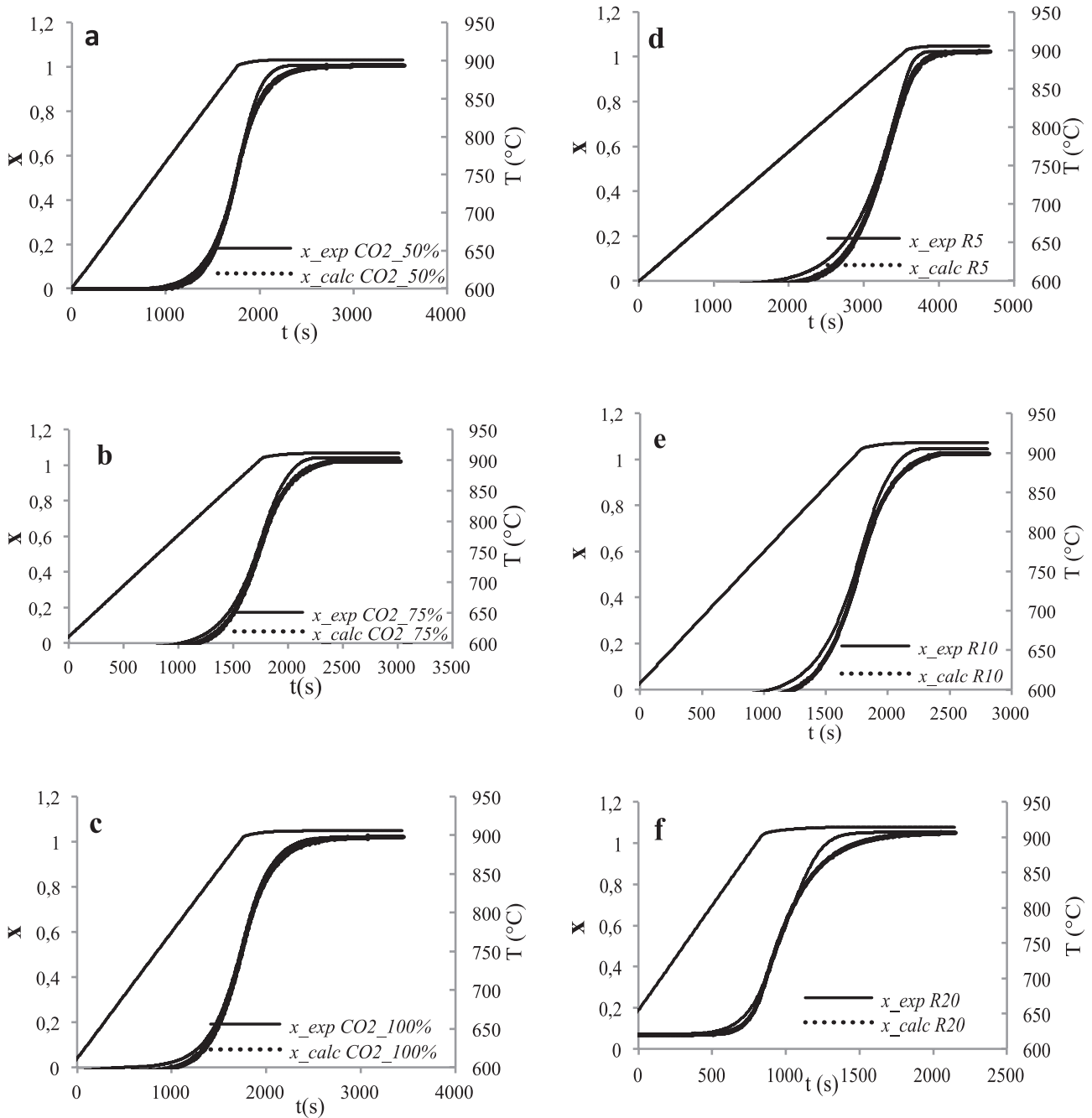


Figura 8. Gráficos a, b y c conversión para experimentos, variación de concentración de CO₂, con velocidad de calentamiento constante 10°C/min; d, e y f conversión para experimentos con variación de velocidad de calentamiento y concentración de CO₂ constante de 75%.

7. DISCUSIÓN

- El gas reactivo utilizado por lo general es CO₂, ya que es limpio, fácil de manejar y facilita el control del proceso de activación debido a la velocidad de reacción lenta a temperaturas de alrededor de 800°C, al ser un oxidante suave a estas temperaturas favorece la formación porosa del material y disminuye así la pérdida de masa (carbón).
- De los resultados experimentales se puede concluir que, la reacción es de primer orden, sin embargo, el valor de la energía de activación obtenido (348 kJ mol⁻¹) es bastante elevado en comparación con la gasificación de otros chars de la cáscara de arroz [11], donde obtuvieron una energía de activación próxima a 200 kJ mol⁻¹. Esta diferencia se puede deber principalmente a la extracción de la sílice llevada a cabo en una etapa anterior a la de la activación. Un elevado contenido de cenizas en la muestra sólida conlleva a una mayor reactividad del propio char [12].

8. CONCLUSIONES

- El contenido, en torno al 50%, de ceniza (material inerte), en la cascarilla de arroz, hace que la combustión de ésta, por su bajo poder calorífico, no sea la mejor solución para una aplicación energética directa, lo cual conduce a investigar un proceso de aprovechamiento de este residuo agroindustrial para obtener otros productos de valor agregado como es la sílice y el carbón activo, tanto para las cementeras como para descontaminación respectivamente.
- De los resultados se observa que la reacción de activación del precursor obtenido del char de la pirolisis rápida de cascarilla de arroz para carbón activado se controla químicamente hasta una temperatura de 900°C, ya que por encima de esta temperatura la resistencia a la difusión en el sólido influye en la reacción global según reporta Bhat y cols.,

(2001). La energía de activación obtenida por el modelo está dentro del rango reportado por varios investigadores para la reacción de gasificación del char de biomasa.

- La gasificación del char de la cascarilla de arroz en CO₂ fue investigado para determinar los parámetros cinéticos. Los resultados de los experimentos y del programa de ajuste utilizado, permitieron determinar una ecuación de velocidad para estas condiciones. (Ecuación 7, con orden de reacción 1).

AGRADECIMIENTO

Nuestro agradecimiento al grupo de investigación Procesos Catalíticos y Valorización de Residuos, del Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco-España.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LI, Y.; DING, X.; GUO, Y.; RON, C.; WANG, L.; QU, Y.; MA, X.; WANG, Z. A new method of comprehensive utilization of rice husk. *Journal of hazardous materials*, 2011, 186, 2151-2156
- [2] *Ibid.*, p. 185
- [3] TSAI, W.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. *Bioresource Technology*, 2007, 98, 22-28.
- [4] HU, S.; XIANG, J.; SUN, L.; XU, M. Characterization of char from rapid pyrolysis of rice husk. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89, 1096-1105.
- [5] RODRIGUEZ, F.; MOLINA -SABIO, M.; GONZALEZ, M.T. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon*, 1995, 33, 15-23.

- [6] CHEN, T.; WU, C.; Liu, R. F. Effect of hot vapor filtration on the characterization of bio-oil from rice husks *Bioresource Technology*, 2011, 102, 6178-6185.
- [7] SEO, D.K.; LEE, S.K.; KANG M.W.; HWANG, J.; YU, T. Gasification reactivity of biomass chars with CO₂. *Biomass & Bioenergy*, 2010, 34, 1946-1953.
- [8] KHALIL, R.; VARHEGYI, G.; JASCHKE, S.; GRONLI, M. G.; HUSTAD, J. CO₂ gasification of biomass chars: a kinetic study. *Energy and Fuels*, 2009, 23, 94-100.
- [9] DUTTA, S.; WEN, C.Y.; BELT, R. J. Reactivity of coal and char. 1. Carbon dioxide atmosphere. *Ind Eng. Chem. Proc.*, 1977, 16, 20-30.
- [10] GOLOVINA E.; The gasification of carbon by carbon dioxide at high temperatures and pressure. *Carbon*, 1980, 18, 97-201.
- [11] BHAT, A.; RAM, Bheemarasetti. Kinetics of rice husk char gasification. *Energy Conversion and Management*, 2001, 42, 2061-2069.
- [12] MANI T.; MAHINPEY, N.; MURUGAN, P. Reaction kinetics and mass transfer studies of biomass char gasification with CO₂. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66, 36-41.

CATALIZADORES PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE REFORMADO CON VAPOR DE COMPUESTOS OXIGENADOS DERIVADOS DE BIOMASA

Carolina Montero C., Lide Oar-Arteta G., Aingeru Remiro E., Ana G. Gayubo C.

Departamento de Ingeniería Química. Universidad del País Vasco UPV-EHU. Apartado Postal 644, 48080. Bilbao, España. Teléfono: +34 946 015361. Fax: +34 946 013 500.
e-mail: carodrmonte@gmail.com, lide.oar@gmail.com, aingeru.remiro@ehu.eus, anaguadalupe.gayubo@ehu.eus
Recibido: 13 marzo 2014 Aceptado: 10 noviembre 2014

RESUMEN

La creciente demanda de hidrógeno para uso como materia prima petroquímica y combustible limpio ha potenciado el desarrollo de procesos para su obtención desde materias primas alternativas al petróleo, entre las que la biomasa ha recibido especial atención por su disponibilidad y carácter renovable. Hay un creciente interés por las rutas indirectas de obtención de H₂ desde biomasa, vía reformado con vapor de compuestos oxigenados derivados de biomasa. El desarrollo de catalizadores activos, selectivos y resistentes a la desactivación es clave para la viabilidad de estos procesos.

En este trabajo se recogen los resultados de publicaciones recientes que estudian la producción de H₂ mediante reformado con vapor de: i) dimetiléter (obtenido por gasificación de biomasa, vía gas de síntesis) sobre catalizadores bifuncionales metal/ácido; ii) etanol (obtenido por fermentación) sobre catalizadores soportados de metales nobles, de Co y de Ni) y iii) bio-oil (obtenido por pirólisis rápida) sobre catalizadores soportados de metales nobles y de Ni.

PALABRAS CLAVES: Dimetiléter; Bio-oil; Etanol; Producción de hidrógeno; Reformado con vapor; Catalizadores; Biomasa.

ABSTRACT

The growing demand of H₂ for its use as petrochemical raw material and clean fuel has boosted the development of processes for its production from alternative sources to oil, among which biomass has received special attention due to its availability and renewable nature. There is an increasing interest in the development of indirect routes for H₂ production from biomass, via steam reforming of biomass-derived oxygenated compounds, and the development of catalysts that are active, selective and resistant to deactivation is the key to the viability of these processes.

This paper shows the results obtained in recent works focused on H₂ production by steam reforming of: i) dimethyl ether (obtained by gasification of biomass via syngas) over metallic/acid bifunctional catalysts; ii) ethanol (obtained by fermentation) over noble metals, Co and Ni supported catalysts and iii) bio-oil (obtained by fast pyrolysis) over noble metals and Ni supported catalysts.

KEYWORDS: Dimethyl ether; Bio-oil; Ethanol; Hydrogen Production; Steam Reforming; Catalysts; Biomass.

1. INTRODUCCIÓN

El incremento de la demanda energética asociada al mantenimiento del bienestar social de los países desarrollados y a la consecución del mismo en los países en desarrollo del Asia y Latinoamérica, ha conllevado a una sobreexplotación del crudo petrolífero. Tan sólo un siglo más tarde de comenzar la explotación masiva del petróleo nos encontramos ante un cambio de paradigma energético, auspiciado por dos razones principales; 1) el encarecimiento gradual del precio del crudo relacionado con su agotamiento, además de una volatilidad puntual de los precios por razones especulativas y geopolíticas, y 2) la lucha contra el cambio climático por la mayor concienciación social y las más visibles consecuencias negativas del uso de combustibles fósiles (Da Silva *et al.*, 2011). Estos dos factores condicionan la transición energética que se deberá llevar a cabo en las próximas décadas, siempre sujeta a la viabilidad económica e influenciada por la presión social derivada del impacto medioambiental de las alternativas energéticas que en cada momento se planteen. En este escenario emerge el uso del H₂ como vector energético alternativo sostenible, cuando se obtiene a partir de materias primas renovables como el agua y la biomasa. Los métodos de obtención de hidrógeno son variados y en función de la materia prima pueden clasifi-

carse en: i) reformado de fuentes fósiles, ii) rutas desde la biomasa y iii) separación electroquímica del agua (Peláez *et al.*, 2014). Actualmente, cerca del 90% de H₂ es obtenido por medio del reformado del gas natural o nafta (Bshish *et al.*, 2011). Sin embargo, la obtención de H₂ desde biomasa lignocelulósica (separada de la cadena alimenticia), tiene un indiscutible interés para su implantación a corto-medio plazo, por su pequeña contribución a la emisión de CO₂, disponibilidad universal, integración con la explotación de recursos naturales y contribución a una economía social y sostenible (Trane *et al.*, 2012). Las rutas de obtención de H₂ a partir de biomasa pueden clasificarse en: a) obtención directa (gasificación, pirólisis a alta temperatura, pirólisis catalítica y procesos biológicos) y b) rutas con etapas intermedias de obtención de oxigenados (etanol, metanol, bio-oil, etc.) para su posterior reformado (Nahar y Dupont, 2012). El desarrollo tecnológico de la obtención de H₂ mediante reformado de oxigenados derivados de la biomasa ha merecido una notable atención en la bibliografía debido a la alta densidad energética (cantidad energética por unidad de masa) y su relativa seguridad en el transporte y almacenaje de estos compuestos. En la Figura 1 se observa un resumen de las diferentes rutas de obtención de H₂ desde biomasa, vía reformado de oxigenados intermedios.

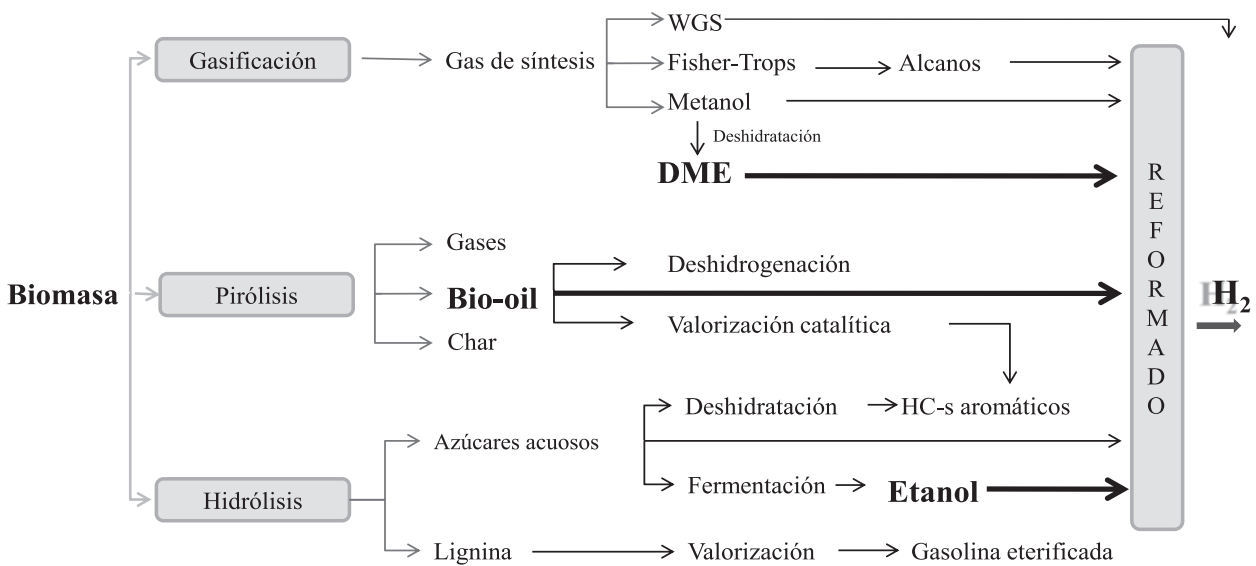


Figura 1. Obtención de hidrógeno desde biomasa vía reformado de oxigenados intermedios.

El proceso de reformado puede efectuarse por medio de tres rutas (Rabenstein y Hacker, 2008):

- a. **Reformado con vapor (SR)**, alimentando una corriente de vapor de agua, que es un proceso altamente endotérmico, pero se obtiene el mayor rendimiento de H₂.
- b. **Oxidación Parcial (PO)**, con la adición de oxígeno (aire), proceso endotérmico que reduce los requerimientos energéticos del reformado, pero resta eficiencia al proceso.
- c. **Reformado oxidativo (OSR)** y autotérmico (ATR), que es una mezcla entre SR y PO, de modo que se pueda obtener un régimen autotérmico sin una disminución drástica del rendimiento de H₂.

En este trabajo se revisan las características de los procesos de obtención de H₂ mediante reformado con vapor de corrientes oxigenadas derivadas de biomasa: dimetiléter (DME), bio-etanol y bio-oil, prestando especial atención a los avances en el desarrollo de catalizadores activos, selectivos y estables.

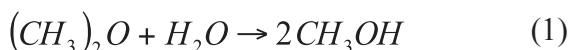
2. REFORMADO CON VAPOR DEL DME, SR-DME

El DME es un producto relativamente inerte, degradable, no corrosivo, no mutagénico y no cancerígeno, que puede almacenarse y manejarse como los GLP_s, tiene un número de cetano similar al del diésel (entre 55-60) y quema sin producir cenizas, por lo que es considerado un combustible alternativo muy atractivo para motores de compresión-ignición (Arcoumanis et al., 2008). Además, la síntesis del DME está termodinámicamente favorecida respecto a la del metanol y permite la coalimentación de CO₂ junto con el gas de síntesis (Olah et al., 2009; Ereña et al., 2011). El reformado con vapor del DME (SR-DME) puede hacerse a temperaturas relativamente bajas (250- 400°C) (Semelsberger et al., 2006a,b; Faungnawakij et al., 2007, 2008a,b), solo ligeramente superiores a las ne-

cesarias para el reformado del metanol (SR-MeOH)(Palo et al., 2007), lo que unido a las ventajas comentadas respecto a la facilidad de manejo y de síntesis, hacen que el SR-DME sea una alternativa prometedora con relación al SR-MeOH para la producción de H₂ in situ en pilas de combustible, especialmente de baja temperatura, Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) (Nilsson et al., 2006; Semelsberger et al., 2006a,b).

El SR-DME es un proceso endotérmico que puede tener lugar a presión atmosférica y temperaturas moderadas sobre un catalizador bifuncional, y consiste en 2 etapas en serie: la hidrólisis del DME sobre la función ácida (Ecuación 1) seguida del reformado con vapor del metanol (MeOH) sobre la función metálica (Ecuación 2):

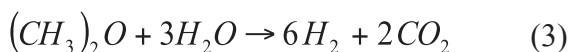
Hidrólisis del DME:



Reformado de MeOH:

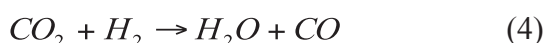


Proceso global (SR-DME):



Además de la hidrólisis del DME y del reformado del metanol, pueden ocurrir reacciones indeseadas como la reacción reversa de gas de agua, reverse gas shift (rWGS) (Ecuación 4) sobre la función metálica del catalizador metálico y la descomposición del DME (Ecuación 5), que produce metano, cuando se emplea un catalizador fuertemente ácido o temperaturas de reformado elevadas (Faungnawakij et al., 2007).

Reacción reversa de gas de agua (rWGS):



Descomposición del DME:



Por tanto, es necesario elegir funciones metálica y ácida adecuadas para alcanzar elevada conversión de DME y alta selectividad de H₂, evitando la formación de CO (dado que se requieren menos de 50 ppm para evitar el envene-

namiento del catalizador anódico en las PEMFC (Xuan *et al.*, 2009)) y de CH₄ como subproductos. Algunos de los resultados obtenidos por diversos autores empleando diferentes catalizadores bifuncionales se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados obtenidos en el proceso SR-DME sobre diferentes catalizadores

| Catalizador | Condiciones de operación | X _{DME} | R _{H2} | Referencia |
|--|--|------------------|-------------------|------------------------------------|
| CZA/Z90 | | 0,90 | 2,4 ^a | |
| CZA/Z25 | 2400 ml/g·h | 0,45 | 1,4 ^a | |
| CZA/H-beta | H ₂ O/DME= 3 | 0,40 | 0,84 ^a | Kawabata <i>et al.</i> (2006) |
| CZA/ γ -Al ₂ O ₃ | 300 °C | 0,015 | 0,05 ^a | |
| CZA/SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂ | | 0,023 | 0,01 ^a | |
| CZA/Z | 4922 ml/g·h | 0,60 | 0,51 | |
| CZAZr/Z | H ₂ O/DME= 3,5 260 °C | 0,73 | 0,66 | Feng <i>et al.</i> (2009b) |
| CuCeO ₂ /H-mordenita | 4450 ml/g·h H ₂ O/DME= 4 250 °C | 0,80 | 0,60 | Matsumoto <i>et al.</i> (2004) |
| CuFe ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃ | 2000 ml/g·h | 0,92 | 0,33 | |
| CuMn ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃ | H ₂ O/DME= 5 | 0,71 | 0,24 | Faungnawakij <i>et al.</i> (2008a) |
| CuCr ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃ | 350 °C | 0,78 | 0,26 | |
| CuFeMnO ₄ /Al ₂ O ₃ | | 0,88 | 0,30 | |
| Pt/Al ₂ O ₃ | 5400 ml/g·h | 0,69 | 0,60 ^b | |
| Ru/Al ₂ O ₃ | H ₂ O/DME= 5 | 0,90 | 0,19 ^b | Fukunaga <i>et al.</i> (2008) |
| CZA/Al ₂ O ₃ | 350 °C | 0,20 | 0,72 ^b | |
| CuMn/Al ₂ O ₃ | | 0,96 | - | |
| Cu/Zn/Y(2,5) | | 0,08 | 0,078 | |
| Cu/Zn/Y(15) | | 0,24 | 0,123 | |
| Cu/Zn/Z(15) | 3700 ml/g·h | 0,54 | 0,443 | |
| Cu/Z(25) | H ₂ O/DME= 1,5 | 0,39 | 0,289 | Semelsberger <i>et al.</i> (2006b) |
| Cu/Zn/Z(25) | 275 °C | 0,61 | 0,553 | |
| Cu/Zn/Z(40) | | 0,53 | 0,456 | |
| Cu/Zn/Z(140) | | 0,41 | 0,363 | |
| Ga ₂ O ₃ /TiO ₂ | | 1 | 0,67 | |
| Ga ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ | | 0,98 | 0,55 | |
| Ga ₂ O ₃ /V ₂ O ₅ | | 0,93 | 0,20 | |
| Ga ₂ O ₃ /SiO ₂ | 20000 ml/g·h | 0,83 | 0,45 | |
| Ga ₂ O ₃ /ZrO ₂ | H ₂ O/DME= 1,5 | 0,54 | 0,51 | Mathew <i>et al.</i> (2006) |
| Ga ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃ | 400 °C | 0,49 | 0,35 | |
| Ga ₂ O ₃ /ZnO | | 0,37 | 0,38 | |
| Ga ₂ O ₃ /CeO ₂ | | 0,43 | 0,39 | |
| Ga ₂ O ₃ /La ₂ O ₃ | | 0,04 | 0,01 | |
| Cu/Al ₂ O ₃ | | 0,99 | 0,68 | |
| Cu/Ga ₂ Al ₈ O ₁₅ | 20000 ml/g·h | 1 | 0,72 | |
| Cu/Ga ₄ Al ₆ O ₁₅ | H ₂ O/DME= 3 | 1 | 0,76 | Mathew <i>et al.</i> (2005) |
| Cu/Ga ₆ Al ₄ O ₁₅ | 350 °C | 0,95 | 0,75 | |
| Cu/Ga ₈ Al ₂ O ₁₅ | | 0,98 | 0,82 | |
| Cu/Ga ₂ O ₃ | | 0,99 | 0,74 | |
| CZA/A0,2-300 | 3570 ml/g·h | 0,63 | 0,59 ^c | |
| G66/A0,2-300 | H ₂ O/DME= 4 | 0,60 | 0,56 ^c | Ereña <i>et al.</i> (2013a) |
| 1Cu1Zn/A0,2-300 | 300 °C | 0,57 | 0,53 ^c | |
| 2Cu1Zn/A0,2-300 | | 0,36 | 0,33 ^c | |
| CZA/A0,4-300 | 900 ml/g·h H ₂ O/DME= 4 300 °C | 0,85 | 0,81 | Vicente <i>et al.</i> (2014) |

(XDME= mol DME reaccionados/mol DME alimentados; RH₂= (mol H₂)/(mol DME alimentados*6).

Z= zeolita HZSM-5; A0.2-300 y A0.4-300= zeolita Z30 tratada con solución de NaOH 0.2M o 0.4M, respectivamente, durante 300 min; Y= zeolita HY; CZA= Cu/ZnO/Al₂O₃; G66= CZA función metálica comercial.

^a= Producción de H₂ (mmol/g·min); ^b= Selectividad de productos; ^c= Fracción molar

La función metálica de CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA) ha sido la más ampliamente utilizada en el SR-DME (Takeishi y Suzuki, 2004; Semelsberger et al., 2005, 2006b; Kawabata et al., 2006; Feng et al., 2009a,b; Li et al., 2012), dada la bien conocida alta actividad y selectividad de H₂ por los catalizadores basados en Cu para la reacción de reformado de metanol (Palo et al., 2007; Sá et al., 2010). La principal función del ZnO es la de mejorar la dispersión y estabilidad del Cu (Spencer, 1999), mientras que la función del Al₂O₃ aporta superficie específica y mejora también la dispersión de Cu (Navarro et al., 2007). El principal inconveniente de la función CZA es la fácil sinterización del Cu a temperaturas superiores a 300°C, si bien puede atenuarse la sinterización por adición de Ni, dado que mejora la dispersión superficial y refuerza la interacción entre el Cu y el soporte de γ -Al₂O₃ (Wang et al., 2010). Las estructuras metálicas tipo espinela CuFe₂O₄ y otras CuM_xO₄ (M= Al, Co, Cr, Ga, Mn, Ni) también han sido muy estudiadas para el SR-DME por el interés de su elevada estabilidad térmica, que permite trabajar por encima de 300°C sin desactivación irreversible por sinterización del Cu (Tanaka et al., 2005; Faungnawakij et al., 2007, 2008a, b; Shimoda et al., 2009, 2010, 2011).

También se han estudiado otras funciones metálicas como Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Ga, Ni, Co, Fe, Mn sobre Al₂O₃ y otros soportes (Matsumoto et al., 2004; Yamada et al., 2006; Mathew et al., 2006; Nishiguchi et al., 2006; Fukunaga et al., 2008). Estas funciones metálicas presentan como principal ventaja sobre la de CZA el tener una mayor estabilidad térmica y larga durabilidad, pero la mayoría de los estudios revelan que tienen menor actividad y selectividad por el H₂ en el SR-MeOH, porque catalizan la descomposición de metanol preferentemente (Palo et al., 2007; Sá et al., 2010) y producen elevadas cantidades de CO y de CH₄. Yamada et al. (2006) obtienen valores elevados de la conversión de DME y producción de H₂ (1,3 mmol/(g_{cat} h)) por debajo de 300 °C con la función metálica Pt-Al₂O₃ combinada con Pd-Al₂O₃, disminuyendo notablemente la formación de CH₄ (25% obtenido sin Pd-Al₂O₃), que aun así sigue siendo importante (7%).

La elección de la función ácida es esencial para el desarrollo de catalizadores altamente activos para el SR-DME, dado que en las condiciones habituales de operación, la hidrólisis de DME suele ser el paso limitante, especialmente al utilizar la función metálica de CZA (Feng et al., 2009a,b). El comportamiento de diferentes funciones ácidas (γ -Al₂O₃, zeolitas HZSM-5 de diferente relación SiO₂/Al₂O₃, H-beta, H-mordenita, TiO₂, ZrO₂ y SiO₂, entre otras) en la hidrólisis de DME, bajo condiciones de SR-DME (150-400°C, Steam-to-Carbon ratio - S/C=1.5), ha sido estudiado por diversos autores (Mathew et al., 2006; Semelsberger et al., 2005, 2006a,b; Kawabata et al., 2006; Faungnawakij et al., 2006). La función SiO₂, no ácida, es inactiva en todo el rango de temperaturas. La γ -Al₂O₃, de gran estabilidad, es inactiva hasta 275°C y requiere de temperaturas superiores a 375°C para alcanzar conversión próxima al equilibrio, lo que conlleva la formación de cantidades significativas de CO y CH₄ por la reacción rWGS y descomposición de DME, junto con la sinterización del Cu en la función metálica convencional CZA. Las funciones ácidas de ZrO₂ y TiO₂ requieren también de elevada temperatura de operación (400°C aprox.) para alcanzar una notable conversión, siendo destacable la reducida deposición de coque sobre estas funciones ácidas de moderada acidez. La acidez puede aumentarse mediante modificaciones tipo WO₃/ZrO₂, si bien con menor actividad que la de las zeolitas (Nishiguchi et al., 2006). Las zeolitas HZSM-5 son mucho más activas para la hidrólisis de DME y permiten obtener elevados rendimientos de H₂ a temperaturas notablemente menores (unos 100°C), que las requeridas por la γ -Al₂O₃ (Semelsberger et al., 2006a,b), pero debido a su excesiva acidez promueven las reacciones de formación de olefinas a temperatura ligeramente superiores a 300°C, y producen una mayor deposición de coque, con la consiguiente rápida disminución del rendimiento de H₂ (Vicente et al., 2013). El uso de zeolitas HZSM-5 de elevada relación Si/Al (>90), de acidez más moderada, atenúa la formación de hidrocarburos y aumenta la estabilidad del catalizador (Semelsberger et al., 2006a,b). Igualmente, un tratamiento de la zeolita HZSM-5 con solución de NaOH (0,2M

o 0,4M) durante 300 min resulta adecuado para el uso de esta zeolita como función ácida para SR-DME, dado que modera la acidez y, por tanto, atenúa la deposición de coque y minimiza la formación indeseada de hidrocarburos (Vicente et al., 2013, 2014a).

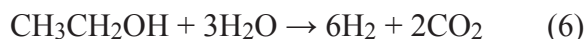
El método más empleado para la preparación del catalizador bifuncional es la mezcla física de las funciones metálica y ácida (Faungnawakij et al., 2008a,b; Feng et al., 2009a,b; Ereña et al., 2013a,b; Vicente et al., 2013, 2014a,b), por cuanto para un contenido nominal dado de función metálica, este método proporciona mayores valores de superficie metálica y, por tanto, mayor actividad y estabilidad para el reformado, que la co-precipitación o la impregnación a humedad incipiente de la función ácida con el precursor metálico (Ereña et al., 2013b). La relación másica de las funciones metálica y ácida tiene un notable efecto en el comportamiento del catalizador y debe ser optimizada para cada sistema, porque es necesario un compromiso entre acidez y número de centros metálicos bien dispersos. Así, con función metálica de CZA y función ácida basada en zeolita HZSM-5 (bien original o modificada por tratamiento alcalino), la relación másica 1/1 entre función metálica y ácida es la más adecuada (Kawabata et al., 2006; Ereña et al., 2013b). Sin embargo, para el catalizador bifuncional de espinela CuFe₂O₄/HZSM-5, la relación másica adecuada metal/ácido es mayor a 4/1, debido a la menor actividad de la espinela para el reformado en comparación con la función CZA (Shimoda et al., 2010), mientras que para un catalizador de CuFe₂O₄/γ-Al₂O₃ se requiere relación 2/1 (Faungnawakij, 2006), y para catalizadores con función convencional de Cu y γ-Al₂O₃ se requiere relación < 0,5 (Kawabata et al., 2006; Mathew et al., 2005; Feng et al., 2009a).

3. REFORMADO CON VAPOR DE ETANOL, SRE

El uso de etanol como combustible, formando parte de mezclas con gasolina (en proporcio-

nes hasta el 25%) ha sido incluido dentro de las legislaciones de varios países (Ramírez y Homs, 2008). La posibilidad de obtenerlo a partir de fuentes renovables, mediante biomasa lignocelulósica (bioetanol de segunda generación (Mennon y Rao, 2012)), junto con su baja toxicidad (frente a otros alcoholes, como el metanol), hacen del etanol uno de los biocombustibles con mayor perspectiva de valorización.

El reformado con vapor del bio-etanol (mezcla acuosa obtenida en la fermentación de biomasa) es una interesante alternativa para la obtención de hidrógeno, ya que esta estrategia de valorización reduciría los altos costos de los procesos de deshidratación requeridos para la utilización directa de etanol como combustible. El reformado con vapor de etanol, steam reforming of ethanol (SRE), es un proceso endotérmico termodinámicamente posible a temperaturas relativamente bajas (desde 300°C) y con altos rendimientos teóricos de hidrógeno (85% para relación S/E=6 y 700°C (Sun et al., 2012)) cuya reacción global está dado por la siguiente estequiometría:



Sin embargo, el mecanismo de reacción es complejo, y está fuertemente influenciado tanto por las condiciones de reformado (temperatura, relación molar vapor/etanol, tiempo espacial como por la composición del catalizador, que inciden en la presencia de reacciones paralelas que generan subproductos y productos intermedios que reducen el rendimiento de H₂ y son precursores de la formación de coque, principal causa de la desactivación de los catalizadores. En un estudio reciente con un catalizador de Pt-Ni/CeO₂, Palma et al. (2014) proponen que el mecanismo de reacción involucra las siguientes reacciones:

Deshidrogenación del etanol:



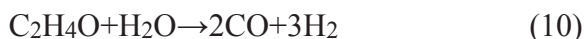
Descomposición del etanol:



Descomposición del acetaldehído:



Reformado del acetaldehído:



Reacción de Water Gas Shift:



Metanación de CO₂:



La viabilidad tecnológica y económica del proceso SRE requiere el desarrollo de catalizadores que sean altamente activos y selectivos para la formación de H₂, minimizando las reacciones laterales, y resistentes a la formación de coque. Varias revisiones bibliográficas han analizado el uso de catalizadores para el SRE tanto de metales nobles como no nobles, soportados en diferentes óxidos (Haryanto et al., 2005; Ni et al., 2007; Bshish et al., 2011; Nahar y Dupont 2012). Se ha establecido que los soportes ácidos favorecen las reacciones de deshidratación a etileno seguido de una polimerización del mismo para formar coque, mientras que los soportes básicos favorecen la deshidrogenación del etanol, así como a las reacciones de condensación para producir acetaldehído y acetona.

Los catalizadores de Ni y Co son muy activos para la producción de coque, si bien el aumento de la relación vapor/etanol en la alimentación atenúa su deposición (Xu, 2013). Ahora bien, no hay una relación directa entre el nivel de desactivación del catalizador y el contenido de coque, sino que la disminución de la actividad depende principalmente de la naturaleza del coque y de las propiedades físico-químicas de los catalizadores.

La principal causa de la pérdida de actividad es el bloqueo de los centros metálicos por coque encapsulante, el cual evoluciona hacia un coque de estructura filamentosa o coque fibrilar,

que tiene una notable porosidad y no impide la adsorción del etanol. La formación del coque fibrilar (que no bloquea centros activos) es menos perjudicial que la del coque encapsulante, especialmente en catalizadores de elevada superficie específica, y la desactivación solo será importante cuando el crecimiento de filamentos sea muy elevado y bloquee el acceso del etanol y agua a los poros del catalizador (Wang et al., 2009; Karim et al., 2010; Djinovic et al., 2012; Vicente et al., 2014b). Una baja dispersión metálica favorece el bloqueo de los centros metálicos, por lo que los catalizadores de Co son menos estables que los de Ni (Vicente, 2014b).

A continuación se presentan algunos resultados obtenidos en el SRE sobre catalizadores de metales nobles, así como de Co y de Ni, publicados recientemente en bibliografía.

3.1 Catalizadores de metales nobles

Los catalizadores de metales nobles como Rh, Ru, Pt, Pd, Ir, Au, Ag sobre diferentes soportes, son atractivos para el SRE debido a las altas selectividades hacia H₂ y las relativas bajas temperaturas de operación necesarias (en comparación con otros catalizadores). Sin embargo, sus elevados costos suponen su principal limitación.

Catalizadores de Pt soportados pueden operar en el SRE a temperaturas entre 200 y 350°C, y con cargas metálicas bajas entre 0,5-5% (Panagiotopoulou y Verikios 2012; Ito y Tomishige 2010), con selectividades de H₂ entre 29 y 47% dependiendo del soporte. Los soportes de Al₂O₃ o ZrO₂ brindaron mayor selectividad y actividad que el soporte de CeO₂, siendo el de SiO₂ el que presentó peor actividad, si bien ésta pudo mejorarse con la adición de Nb, V y Mo al soporte. Existen pocos estudios sobre el uso de Ir. Wang et al. (2011) han propuesto un catalizador de Ir/CeO₂ que mejora la selectividad (60%) respecto a los catalizadores de Pt, pero se requiere temperaturas de operación > 500°C. También proponen la modificación del soporte por la adición de PrOx (Ir/Ce_{0.9}Pr_{0.1}O₂) para promover las propiedades rédox del soporte.

El Rh es el metal noble más extensamente estudiado en la bibliografía. Moura et al. (2012) observaron que catalizadores de Rh soportados en alúmina daban lugar a conversiones altas de etanol pero asociadas a la deshidratación de etanol antes que al reformado, dado el bajo rendimiento de H₂ (8.4% a 500°C y S/E=3). Sin embargo, el soporte de MgO mostró mayor selectividad de hidrógeno, por lo que sugirieron que el catalizador de Rh con soporte mixto de ambos óxidos era el apropiado para el proceso SRE. Según Wu y Kawi (2010) en el intervalo de temperatura entre 650- 800°C el orden de actividad de los soportes en catalizadores de Rh es Y₂O₃ > CeO₂ > La₂O₃ > Al₂O₃. El efecto de cambios en el área específica del soporte de CeO₂ en los catalizadores de Rh ha sido estudiado por Da Silva et al. (2011), que prepararon un catalizador con soporte de baja superficie (por calcinación directa de sales de Ce) y de alta superficie (por co-precipitación), observando que el catalizador de alta superficie tiene mejor estabilidad, atribuible a una mayor capacidad de adsorción de O₂ en el soporte, lo cual previene la formación de coque. Comparando los trabajos de Da Silva et al. (2011), con el de Wu y Kawi (2010), para el catalizador 1%Rh/CeO₂, se observa que el aumento de la temperatura de operación mejora la conversión de etanol (55% a 500 °C y completa a 700°C), si bien no existen grandes diferencias en la selectividad (aprox. 70% de H₂).

3.2 Catalizadores de cobalto

Los catalizadores de cobalto soportados son una alternativa para el SRE más económica que los de metales nobles, y han demostrado que tienen alta actividad y selectividad hacia el hidrógeno, debido a su capacidad de ruptura de los enlaces C-C (Song y Ozkan 2010, Profetti et al. 2009). El aumento del contenido de cobalto en catalizadores de Co/CeO₂ mejora la estabilidad y rendimiento de H₂ (a 500°C, la selectividad es 36% y 48% para 5% y 20% en peso, respectivamente, de Co) (Lovon et al., 2012). Similar comportamiento se observó para el catalizador de Co/ZnO aunque para temperatura de 350°C, contenidos mayores al 25% en peso tienden a reducir el rendimiento (R_{H2}=15, 26 y 18% para

10, 24 y 40% en peso, respectivamente, de Co) (Banach et al., 2011) debido a que se favorecen la deposición de mayores cantidades de coque en el catalizador. La temperatura de calcinación del catalizador genera cambios en el estado de oxidación de las especies de Co, lo que incide en la estabilidad de los catalizadores (Passos et al., 2013). Para catalizadores soportados en Al₂O₃, temperaturas de calcinación elevadas (>600°C) promueven formación de aluminatos de Co, que disminuyen la estabilidad y la selectividad a H₂, favoreciendo la formación de CO. La adición de ZrO₂ al soporte de CeO₂ mejora la conversión de etanol e incrementa la selectividad a H₂, en especial para temperatura de 600°C (Maia et al., 2012, Song et al., 2010).

Si bien el soporte de ZrO₂ genera mayor rendimiento a H₂ (62% a 600°C y S/E=3) que el de CeO₂ (55%) la mezcla de los óxidos promovería la movilidad de oxígeno, lo cual reduce la formación de CO. El aumento de la temperatura mejora notablemente la conversión de etanol y la selectividad a H₂ (X_{EtOH}=68-100%, S_{H2}=36-62%; en el intervalo 500- 600°C, S/E=3 y 5%Co/CeO₂ (Lovon et al., 2012)).

3.3 Catalizadores de níquel

Los catalizadores de níquel han sido ampliamente usados en procesos de reformado con vapor principalmente de metano y gas natural (Koo et al., 2014). La posibilidad de ser regenerado para su reutilización lo hacen atractivo para el reformado de oxigenados, particularmente en el caso del etanol. El Ni tiene como ventaja frente a los otros metales su bajo costo y alta actividad para la hidrogenación, lo cual facilita la combinación de los átomos de hidrógeno adsorbidos en la superficie del catalizador para formar moléculas de H₂ (Elias et al., 2012, Trane et al., 2013). Sin embargo, los catalizadores de Ni soportados son susceptibles de desactivación por sinterización (a temperaturas superiores a 700°C) y, principalmente, por deposición de coque. En la Tabla 2 se presenta un resumen de resultados en el SRE obtenidos con catalizadores de Ni soportados, reportados recientemente en bibliografía.

Tabla 2. Resultados obtenidos en el proceso SRE sobre catalizadores de Ni soportados

| Metal | Soporte | Condiciones de operación | X _{EtOH} | R _{H2} | Referencia | |
|--------|--|--|-------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
| 5%Ni | | | 72 | 18 ^b | | |
| 10%Ni | | 500 °C | 100 | 40,2 ^b | Han et al. (2013) | |
| 15%Ni | Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ | S/E=6/1 | 100 | 41,6 ^b | | |
| 20%Ni | | 2100 min | 100 | 40,3 ^b | | |
| 25%Ni | | | 100 | 36,8 ^b | | |
| | | Al ₂ O ₃ | | 99 | | 17,5 ^b |
| 5% Ni | | 0,5%Ca- Al ₂ O ₃ | S/E=3/1 | 99 | 16,7 ^b | Elias et al. (2013) |
| | 2,5%Ca- Al ₂ O ₃ | 500 °C | 99 | 20,5 ^b | | |
| | 5%Ca- Al ₂ O ₃ | | 99 | 29,8 ^b | | |
| 1%Ni | Al ₂ O ₃ | S/E=10/1 | 90 | 38,2 ^b | Choong et al. (2011) | |
| | 3%Ca Al ₂ O ₃ | 400 °C | 100 | 73,2 ^b | | |
| | 7%Ca Al ₂ O ₃ | GHSV= 27000 ml/g _{cat} h | 100 | 66 ^b | | |
| 8%Ni | Zn _{0,5} Mg _{0,5} Al ₂ O ₄ | S/E=4,9/1 | 100 (40 min) | 58,3 ^b | Barroso et al. (2013) | |
| | | | 100 (350 min) | 33,3 ^b | | |
| | | | 100 (80 min) | 75 ^b | | |
| | | | 100 (350 min) | 50 ^b | | |
| 10%Ni | ZrO ₂ | S/E=3/1 | 100 | 0,96 ± 0,05 ^c | Nichele et al. (2014) | |
| | | | 3%CaO- ZrO ₂ | 100 | | 0,9 ± 0,1 ^c |
| | | | 6%CaO- ZrO ₂ | 100 | | 0,96 ± 0,08 ^c |
| | | | 9%CaO- ZrO ₂ | 100 | | 0,86 ± 0,05 ^c |
| 10%Ni | SiO ₂ | S/E=3/1 | 100 | 66,6 ^b | Rossetti et al. (2014) | |
| | ZrO ₂ | 500 C° | 100 | 57,8 ^b | | |
| 10 %Ni | | S/E=7/3 | 16,87 | 45,05 ^a | Liu et al. (2011) | |
| 15% Ni | CeO ₂ | 350 °C | 17,86 | 44,19 ^a | | |
| 20%Ni | | GHSV= 6000 h ⁻¹ | | | Zhang et al. (2013) | |
| | CeO ₂ | S/C=4/1 | 90 | 45 ^a | | |
| 15%Ni | | 400 °C | | | Wang et al. (2012) | |
| | Ce _{0,7} Pr _{0,3} O ₂ | S/E=3/1-500 °C | 100 | 62 ^a | | |
| | | GHSV=100000 h ⁻¹ | | | | |

(X_{EtOH}= mol EtOH reaccionados/mol EtOH alimentados; R_{H2}=(mol H₂)/(mol EtOH alimentados*6).

^a= Selectividad de H₂; ^b= Rendimiento referido al máximo estequiométrico H₂; ^c= (mol/min) kg_{cat}.

El aumento del contenido metálico de Ni mejora la conversión de etanol, pero no garantiza una mayor selectividad a H₂. Han et al. (2013) han establecido una carga metálica óptima de 15% peso de Ni para el soporte de Al₂O₃- ZrO₂.

El soporte de γ -Al₂O₃ ha sido muy estudiado debido a su estabilidad térmica y mecánica, asociada a su alta superficie específica, que a su vez mejora la dispersión de la fase activa. Sin embargo, su alta acidez favorece la deshidratación de etanol, que es precursor de la deposición de coque, lo que conduce a una rápida desactivación del catalizador, por lo que se ha

buscado neutralizar su acidez por medio de aditivos básicos.

La adición de CaO disminuye los centros ácidos del soporte, y además también disminuye la interacción entre el Ni y la γ -Al₂O₃, lo que facilitaría la reducción de especies de Ni⁺² a Ni⁰ (de acuerdo al espectro XANES) lo que disminuiría la temperatura de reducción en los catalizadores dopados (Elias et al., 2013; Choong et al., 2011). Sin embargo, el dopaje con CaO del soporte de ZrO₂ no afecta la reducibilidad del Ni (Nichele et al., 2014). El aumento de la carga de CaO en el soporte de Al₂O₃ mejora la conversión de eta-

nol y el rendimiento a H₂, pero contenidos >5% peso de Ca aumentan el tamaño de las partículas de Ni activo, con lo que disminuye el rendimiento de H₂ (Elias *et al.*, 2013), y se promueve la formación de coque no-reactivo y encapsulante, responsable de la rápida desactivación del catalizador (Choong *et al.*, 2011).

Al añadir MgO al soporte Al₂O₃ (Barroso *et al.*, 2013; Szijjártó *et al.*, 2013; Zeng *et al.*, 2013) se obtuvieron similares resultados al dopaje con CaO.

Con los soportes de SiO₂ y ZrO₂, el Ni presentó mejor comportamiento que el Co o el Cu (Rossetti *et al.*, 2014). A 500°C se obtuvo comportamiento catalítico similar y conversión inicial completa entre ambos soportes, aunque rendimiento ligeramente mayor para el de SiO₂. Sin embargo, a 300°C se observó mayor formación de acetaldehído en el catalizador de ZrO₂ respecto al de SiO₂, por lo cual tiene lugar formación de coque polimérico (18,8 mgC/gcat) que se deposita en los sitios ácidos del soporte.

Por su alta superficie y facilidad para la movilidad del oxígeno, los catalizadores con soporte de CeO₂ resisten mejor la sinterización y la deposición de coque respecto a otros soportes. Los métodos de preparación inciden en el comportamiento catalítico, proponiéndose que la adición del Ni (tipo Raney) por medio de molienda de bolas en el soporte (nano confinamiento) mejoraría la interacción soporte-metal, alcanzándose mejores rendimientos y mayor estabilidad que catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente (Zhang *et al.*, 2013). Se ha observado también que la adición de hasta un 3% en peso de Cu, en lugar de aumentar la carga de Ni, mejora la actividad del catalizador (Liu *et al.*, 2011). Al igual que para catalizadores de metales nobles, en el caso de catalizadores de Ni soportados, la adición de Pr al soporte de CeO₂ formaría sitios vacantes de oxígeno, lo que inhibe la deposición de coque, e intensifica la interacción entre el metal y el soporte, con lo cual se evita la sinterización (Wang *et al.*, 2012).

4. REFORMADO CON VAPOR DE BIO-OIL

El bio-oil, producto de la pirólisis rápida de biomasa vegetal, es un líquido marrón, polar e hidrofílico, constituido por productos de despolimerización y fragmentación de celulosa, hemicelulosa y lignina. La rápida separación y enfriamiento de estos productos intermedios y su reactividad dan al bio-oil un carácter inestable.

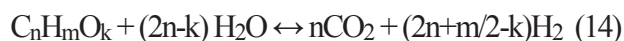
El bio-oil es una mezcla de agua y componentes oxigenados, de composición dependiente de la biomasa de partida y de las condiciones de pirólisis. Se han identificado más de 300 componentes individuales por GC-MS (Valle *et al.*, 2010), que pueden agruparse en cinco familias: 1) hidroxiacetaldehídos; 2) hidroxicetonas; 3) azúcares; 4) ácidos carboxílicos; y, 5) compuestos fenólicos (Valle *et al.*, 2013).

El interés de la valorización del bio-oil se basa en una estrategia de deslocalización de los puntos geográficos de pirólisis de biomasa lignocelulósica y la posterior valorización del bio-oil, centralizada y a gran escala. Las reacciones principales del reformado con vapor del bio-oil son:

Reformado de los compuestos oxigenados:



Seguido en serie de la reacción de gas de agua o *Water gas shift* (Ecuación 11), resultando la *reacción global de reformado*:



Ahora bien, la presencia en el bio-oil de los derivados de la pirólisis de la lignina constituyente de la biomasa lignocelulósica, genera problemas por la re-polimerización de estos componentes cuando el bio-oil es calentado durante la vaporización y posteriormente en el reactor de reformado (Trane *et al.*, 2012). La utilización de un reactor de lecho fluidizado burbujeante o aún mejor de lecho circulante, evita la aglomeración de las partículas recubiertas de coque y el bloqueo del lecho (que se da inevitablemente en lecho fijo y en lecho móvil).

La desactivación del catalizador de reformado con vapor es atenuada por el elevado contenido de vapor de agua en el medio, así como por la co-alimentación de metanol o de metano, trabajando a elevada temperatura para favorecer la gasificación del coque (favorecida por el movimiento vigoroso de las partículas de catalizador, homogeneidad del lecho e isotermicidad en el reactor fluidizado). Para la resolución de estos problemas se han propuesto diferentes estrategias encaminadas a la valorización del bio-oil completo, si bien su solución satisfactoria y escalable es un reto pendiente, que ha obligado a que la mayor parte de los estudios fundamentales sobre la comparación de catalizadores y sobre la reactividad del bio-oil se hayan realizado con compuestos modelo contenidos en el bio-oil.

Se ha estudiado el reformado de numerosos compuestos modelo del bio-oil. La reacción más estudiada ha sido el reformado de ácido acético sobre catalizadores de Ni (generalmente con La o Co como promotores) (Basagiannis y Verykios, 2006; Bimbela et al., 2009; Medrano et al., 2009). Con este tipo de catalizadores también se ha estudiado el reformado de acetona y fenol (Rioche et al., 2005), acetol (hidroxiacetona) (Ramos et al., 2007), tolueno (representando al tar) (Bona et al., 2008; Zhao et al., 2010), m-cresol, dibencil-éter, glucosa, xilosa y sucrosa (también representando al tar) (Marquevich et al., 1999).

Los progresos en el tratamiento del bio-oil completo han estado precedidos de la valorización de la fracción acuosa, cuyo contenido de componentes polimerizables es notablemente menor que en el bio-oil completo.

4.1 Reformado con vapor de la fracción acuosa del bio-oil

El reformado de la fracción acuosa del bio-oil, obtenida mediante la separación de fases al añadir agua al bio-oil completo, presenta menos dificultades que el reformado del bio-oil completo. Los primeros estudios se realizaron en lecho fijo (Wang et al., 1998), que ha sido utilizado con fracciones del bio-oil con elevado contenido de

agua (con fórmulas moleculares $\text{CH}_{2,54}\text{O}_{0,64}$ y $\text{CH}_{3,24}\text{O}_{0,78}$), lo que atenúa la desactivación del catalizador (Chen et al., 2011a). Los problemas de bloqueo del lecho han sido atenuados con el reactor de lecho fluidizado (Czernik et al., 2002) que es el generalmente utilizado (Li et al., 2009; Medrano et al., 2011; Zhang et al., 2011). Czernik et al. (2002) atenúan la desactivación del catalizador co-alimentando gas natural.

Basagiannis y Verykios (2007) hacen hincapié en las dificultades operacionales por la deposición de coque de origen térmico (polimerización de los derivados de la pirólisis de la lignina) en las paredes del reactor, lo que ha dado lugar a la utilización del reactor de spouted bed (Kechagiopoulos et al., 2009).

Los catalizadores utilizados en la mayoría de trabajos son de Ni, tales como comerciales para el reformado de nafta (Wang et al., 1998; Czernik et al., 2002), de Ni/ Al_2O_3 modificados por Ca o Mg (Medrano et al., 2011), Ni/dolomita (Li et al., 2009), Ni/MgO (Zhang et al., 2011), con adición de Co sobre un soporte de $\text{MgO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (García et al., 2000) y de Ni sobre un soporte de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Remiro, 2013). También se han utilizado catalizadores que incorporan metales nobles en la fase activa, como la de Ru-Mg- Al_2O_3 soportada en monolitos, materiales cerámicos porosos y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Basagiannis y Verykios., 2007).

Es relevante la importancia de atenuar la pérdida de material por atrición (el 5% diario), según Czernik et al. (2002), para la utilización de los catalizadores en lecho fluidizado, aspecto que condiciona la selección de los soportes de los catalizadores.

Es muy complicada la comparación de resultados al trabajar cada grupo de investigación con diferentes soluciones tecnológicas y condiciones de operación. Como resultado estándar puede considerarse un rendimiento de H_2 de hasta el 65% (potencial del 78% con la reacción de gas de agua), a una temperatura en torno a 800°C , una relación S/C superior a 10 y una velocidad espacial (WHSV) en torno a $1,0\text{ h}^{-1}$. El aumento

de la temperatura y de la relación S/C favorece la gasificación del coque, lo que atenúa la desactivación del catalizador por esta causa, si bien aumenta la sinterización del Ni provocando una pérdida irreversible de la actividad del catalizador. Remiro et al. (2013b) han llevado a cabo el estudio del proceso integrado con captura in situ de CO₂ con el mismo catalizador de Ni sobre La₂O₃-Al₂O₃ utilizado en el proceso sin captura. Han obtenido unos resultados relevantes al alcanzar una selectividad de casi el 100%, lo cual facilita las posteriores etapas de purificación.

4.2 Reformado del bio-oil completo

El reformado del bio-oil completo en una etapa catalítica ha sido estudiado por pocos autores debido a las dificultades inherentes a la valorización del bio-oil completo. En la Tabla 3, se presenta un resumen de los catalizadores para reformado del bio-oil completo reportado en la literatura.

Syedeyn-Azad et al. (2011), en reactor de lecho fijo y con catalizador de Ni/Al₂O₃ obtuvieron un rendimiento potencial de H₂ (definido como la suma de los moles de H₂ y CO obtenidos entre los moles de H₂ estequiométricos) del 73% a 950 °C, con relación S/C = 5 y velocidad espacial (WHSV) = 13 h⁻¹, tratando un bio-oil con fórmu-

la media CH_{1,87}O_{0,754}, incluyendo el agua. Estos autores comprobaron la mayor actividad del catalizador de Ni/Zr₂O₃, con el que el rendimiento potencial de H₂ es del 79% (Syedeyn-Azad et al., 2012), así como la mayor actividad de los catalizadores de Ni/Al₂O₃ al utilizar Ru como promotor, alcanzando en este caso un rendimiento potencial del H₂ del 85% (Salehi et al., 2011). Ahora bien, con los diferentes catalizadores, el contenido del coque depositado en el reactor corresponde al 30% del carbono alimentado.

Entre las estrategias utilizadas para resolver el problema de re-polimerización de los derivados de la pirólisis de la lignina de la biomasa, destacan las siguientes:

4.2.1. La operación en ciclos de reformado-craqueo (Iojoiu et al., 2007; Domine, 2008), consistente en la realización secuencial de ciclos con dos etapas; i) el reformado del bio-oil (de composición CH_{1,32}O_{0,54}) sobre catalizadores de Pt o Rh soportados en Ce_{0,5}ZrO_{0,5}O₂, que es utilizado directamente o soportado en monolitos de cordierita y ii) regeneración del catalizador por combustión del coque cuando el catalizador está desactivado. La coordinación de las etapas endotérmica (reformado) y exotérmica (combustión del coque) permite alcanzar un régimen pseudo- autotérmico.

Tabla 3. Resultados obtenidos en el reformado de bio-oil sobre diferentes catalizadores

| Reactor | Metal | Soporte | T, °C | S/C | GHSV, h ⁻¹ | C _{H₂} , vol% | P _{H₂} , mmol g _{bio-oil} ⁻¹ | X, % | Y _{H₂} , % | Referencia |
|---------------------------|------------------------|---|-------|------|-----------------------|-----------------------------------|--|------|--------------------------------------|--------------------------|
| Lecho fijo | Pt (1%) | CeZrO ₂ | 860 | 5,0 | 3090 | - | 58 ^(a) | - | 60 | Cai et al. (2007) |
| | | Al ₂ O ₃ | 860 | 10,8 | 3090 | - | 69 ^(a) | - | 72 | |
| Lecho fijo | Rh (1%) | CeZrO ₂ | 860 | 10,8 | 3090 | - | 25 ^(a) | - | 28 | Cai et al. (2007) |
| | | Al ₂ O ₃ | 860 | 10,8 | 3090 | - | 73 ^(a) | - | 76 | |
| Lecho fijo | Ni-K (4 %-2 %) | La ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ | 700 | 0,7 | 10 ^(b) | 49,2 | 18 | 100 | 40 | Iojoiu et al. (2007) |
| Monolito (cordierite) | Pt (1 %) | Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ | 700 | 0,7 | 10 ^(b) | 49 | 17 | 100 | 45 | Rioche et al. (2005) |
| | Rh (1 %) | | | | 10 ^(b) | 52 | 18 | 100 | 48 | |
| Lecho fijo ^(c) | Ni ^(d) | - | 809 | 3,2 | 0,1 ^(b) | 55,5 | 41,5 | 76 | 46 | Czernik et al. (2007) |
| Lecho fijo | Mg (18%) | CaOAl ₂ O ₃ | 750 | 4 | 10000 | - | 54,2 | 96 | 80 | Ramos et al. (2007) |
| Lecho fluidizado | Ni-K-Mg | C11-NK ^(e) | 850 | 5,8 | 920 | 70 | 64,5 | 95 | 80 | Medrano et al. (2009) |
| Monolito (cordierita) | Pt (1 %) | Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ | 780 | 10 | 5 ^(b) | 67 | 67,5 | 100 | 70 | Amen-chen et al. (2001) |
| | Rh (1 %) | Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ | 780 | 10 | 5 ^(b) | 65 | 50,1 | 100 | 52 | |
| Lecho fijo ^(f) | Ni (7,2 %) | MgO | 850 | 16 | 3600 | - | 45,5 | 100 | 81 | Bona 2008 |
| Lecho fijo ^(g) | Ni (15%) | CNTs | 550 | 6,1 | 12000 | 68,1 | 53 ^(a) | 94,9 | 92,5 ^(h) | Wu et al. (2008) |
| Lecho fijo ^(e) | Ni-Cu-Zn (33%-18-19 %) | Al ₂ O ₃ | 700 | 10,6 | 7810 | 72,5 | 51,4 | 74,3 | 65 | Zhao et al. (2010) |
| Lecho fijo | Ni (14 %) | Al ₂ O ₃ | 950 | 5 | 13 ^(b) | - | 61,4 ^(a) | 79 | 73 | Wang et al. (2007) |
| Lecho fijo | Ni-Ru (14 %-0,5 %) | Al ₂ O ₃ | 950 | 5 | 13 ^(b) | - | 71,9 ^(a) | 81 | 85 | van Rossum et al. (2009) |
| | Ni-Mg (33 %-1,3 %) | | | | 13 ^(b) | - | 63,4 ^(a) | 79 | 75 | |
| Lecho fluidizado | Ni (10 %) | La ₂ O ₃ -?Al ₂ O ₃ | 700 | 9 | 8000/7 ^(b) | 71 | 58,6 | 100 | 95 ^(h) /61 ⁽ⁱ⁾ | Remiro y cols (2013) |

(a) Calculado desde Y_{H₂} y composición de bio-oil

(b) WHSV, h⁻¹ (c) Después del proceso de desgasificación 800 °C

(d) Catalizador K46, catalizador comercial para reformado de nafta

(e) Catalizador comercial de reformado de Nafta

(f) Después de reformado preliminar con dolomita (900 °C, S/C=16, WHSV=1,5 h⁻¹)

(g) Reformado de la fracción volátil (60 wt% of bio-oil) luego de la vaporización a 180 °C

(h) En el reactor de reformado

(i) Rendimiento potencial de H₂.

4.2.2. La co-alimentación de metanol (Czernik et al., 2007), por la necesidad de la estabilización del bio-oil con un 10% de metanol al menos para realizar su reformado de forma centralizada, tras haber sido obtenido mediante pirólisis de la biomasa de forma geográficamente deslocalizada. Con catalizador de Ni (comercial para el reformado de nafta) obtienen una corriente de gases con el 70% en volumen de H₂, correspondiente a un rendimiento de H₂ del 90%, que disminuye hasta el 70% en 10 horas, debido a la desactivación por coque y a la atrición del catalizador.

4.2.3. El reformado en dos etapas catalíticas en serie (Wu et al., 2008), con sendos lechos fijos, utilizando en primer lugar dolomita que sufre la principal deposición de coque y a continuación, un catalizador de Ni/MgO. Se requiere operar por encima de 850°C y con una relación S/C mayor de 12 para una conversión elevada.

4.2.4. La separación previa de la lignina pirolítica (Wang et al., 2007) vaporizan el bio-oil

completo (CH_{2,33}O_{0,95} 0.56 H₂O), de forma que en el vaporizador se re-polimerizan los derivados de la pirólisis de la lignina, y los volátiles (CH_{2,70}O_{0,50} 0.79 H₂O) son reformados en un reactor de lecho fijo, con catalizadores de Mg/γ-Al₂O₃ y Mg/12Ca_{0,7}Al₂O₃. Estos autores destacan la capacidad de regeneración de los catalizadores por gasificación del coque.

Van Rossum et al. (2009) operan con un sistema de dos etapas para separar la lignina pirolítica: en primer lugar un lecho fluidizado con arena, sin catalizador, en el que por encima de 500 °C tiene lugar la evaporación y gasificación “primaria”. Los volátiles son reformados “en línea” en un reactor de lecho fijo catalítico, a temperatura superior a 700°C (para minimizar la deposición de coque). Entre ambos reactores se dispone un lecho de esferas de vidrio para contribuir a la retención de la lignina pirolítica y componentes pesados del tar.

Remiro et al., (2013) utilizan un sistema basado en dos etapas en serie, una primera térmi-

ca (sin catalizador) donde se deposita la lignina pirolítica de forma controlada seguida de una etapa catalítica donde tiene lugar la reacción de reformado. Con este sistema han alcanzado unos resultados de productividad de 41,8 mmol H₂/g bio-oil con una alta concentración de H₂ (71%) a 700°C (100°C inferior a la mayoría del resto de trabajos) y la obtención de un subproducto valorizable como la lignina pirolítica

5. CONCLUSIONES

El SR-DME tiene lugar a temperaturas bajas (250- 400°C) sobre catalizadores bifuncionales que, para ser efectivos, deben combinar proporciones adecuadas de: i) una función ácida con acidez suficiente para tener elevada conversión en la hidrólisis de DME, pero no excesiva para evitar la formación de subproductos (hidrocarburos, CO) y minimizar la desactivación por coque, y ii) una función metálica de elevada actividad y selectividad para el reformado de metanol, como son las funciones metálicas basadas en Cu. Con la función metálica convencional de CZA, muy activa para el SR-MeOH pero que sufre sinterización del Cu por encima de 300°C, resultan adecuadas funciones ácidas de zeolita de elevada relación Si/Al o modificadas mediante tratamiento alcalino para moderar su acidez. Por el contrario, las espinelas de Cu-Fe son muy resistentes a la sinterización, pero requieren operar a mayor temperatura que la función CZA por ser menos activas para el reformado de metanol, siendo en este caso apropiada una función ácida basada en γ -alúmina.

El reformado con vapor de etanol puede tener lugar sobre catalizadores soportados de metales nobles, así como de Ni y de Co. Para obtener elevada conversión y rendimiento de H₂ con estos catalizadores se debe operar a temperaturas superiores a las del SR-DME, usualmente entre 450-700°C. Los catalizadores de metales nobles son muy estables y resistentes a la desactivación por coque, pero tiene como inconvenien-

te su elevado precio. Los catalizadores de Co y de Ni (especialmente estos últimos) son muchos más económicos pero muy susceptibles a la deposición de coque, que puede originar una rápida desactivación dependiendo de las condiciones de operación. Los soportes ácidos como la γ -Al₂O₃ favorecen las reacciones de deshidratación a etileno seguido de una polimerización del mismo para formar coque, por lo que son mejores los soportes básicos, que favorecen la deshidrogenación del etanol. Soportes con propiedades redox como CeO₂ (sola o dopada con ZrO₂, que permiten una elevada movilidad de oxígeno) proporcionan una mayor resistencia a la sinterización y a la deposición de coque.

El reformado de bio-oil puede tener lugar sobre el mismo tipo de catalizadores empleados en el reformado de etanol, si bien se requieren temperaturas superiores (entre 700-900°C) para obtener elevada conversión y rendimiento de H₂. La deposición de coque se atenúa notablemente debido a que los elevados valores de la relación vapor/carbono que se utilizan (especialmente en el reformado de la fracción acuosa del bio-oil), junto con las altas temperaturas de reformado necesarias, favorecen la gasificación del coque. Sin embargo, estas altas temperatura de reformado favorecen la desactivación irreversible por sinterización de la función metálica de Ni.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con el financiamiento de la Secretaría Nacional de Educación Superior, Ciencia Tecnología e Innovación de Ecuador-SENESCYT (Contrato 20110560), el Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno Español (CTQ2012-35263), la Universidad del País Vasco (UFI 11/39) y el Gobierno Vasco (Proyecto IT748-13). Carolina Montero agradece a la Universidad Central del Ecuador por el auspicio brindado para la obtención de su beca doctoral.

BIBLIOGRAFÍA

- ARCOUMANIS, C., BAE, C., CROOKES, R., KINOSHITA, E. The potential of dimethyl ether (DME) as an alternative *fuel* for compression-ignition engines: A review, *Fuel*, Vol. 87, 2008, pp.1014-1030.
- BANACH, B., MACHOCKI, A., RYBAK, P., DENIS, A., GRZEGORCZYK, W. GAC, W. Selective production of hydrogen by steam reforming of bio-ethanol, *Catalysis Today*, Vol. 176, 2011, pp. 28-35.
- BARROSO, M., GALETTI, A., GOMEZ, M., ARRÚA, L., ABELLO, M. Ni-catalysts supported on $Zn_xMg_{1-x}Al_2O_4$ for ethanol steam reforming: Influence of the substitution for Mg on catalytic activity and stability, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 222, 2013, pp. 142-149.
- BASAGIANIS, A., VERYKIOS, X., Reforming reactions of acetic acid on nickel catalysts over a wide temperature range, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 308, 2006, pp. 182-193.
- BASAGIANIS, A., VERYKIOS, X., Steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil over structured Ru/MgO/Al₂O₃ catalysts, *Catalysis Today*, Vol. 127, 2007, pp. 256-264.
- BIMBELA, F., OLIVA, M., RUIZ, J., GARCÍA, L., ARAUZO, J., Catalytic steam reforming of model compounds of biomass pyrolysis liquids in Lecho fijo: acetol and n-butanol, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 85, 2009, pp. 204-213
- BONA, S., GUILLÉN, P., ALCALDE, J.G., GARCÍA, L., BILBAO, R., Toluene steam reforming using coprecipitated Ni/Al catalysts modified with lanthanum or cobalt, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 137, 2008, pp. 587-597.
- BSHISH, A., YAAKOB, A., NARAYANAN, B., RAMAKRISHNAN, R., EBSHISH, A. Steam-reforming of ethanol for hydrogen production, *Chemical Papers*, Vol 65, 2011, pp. 251–266.
- CHEN, T., WU, C., LIU, R., Steam reforming of bio-oil from rice husks fast pyrolysis for hydrogen production, *Bioresource Technology*, Vol. 102, 2011, pp. 9236-9240.
- CZERNIK, S., FRENCH, R., FEIK, C., CHORNET, E., Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 41, 2002, pp. 4209-4215.
- DA SILVA, A., DE SOUZA, K., JACOBS, G., GRAHAM, U., DAVIS, B., MATTOS, L., NORONHA, F. Steam and CO₂ reforming of ethanol over Rh/CeO₂ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 102, 2011, pp. 94-109.
- ELIAS, K., LUCRÉDIO, A., ASSAF, E. Effect of CaO addition on acid properties of Ni–Ca/Al₂O₃ catalysts applied to ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013, pp. 4407-4417.
- EREÑA, J., SIERRA, I., AGUAYO, A.T., ATEKA, A., OLAZAR, M. Kinetic modelling of dimethyl ether synthesis from (H₂+CO₂) by considering catalyst deactivation, *Chemical Engineering Journal*, Vol.174, 2011, pp. 660-667.
- EREÑA, J., VICENTE, J., AGUAYO, A.T., OLAZAR, M., BILBAO, J., GAYUBO, A. G. Kinetic behavior of catalysts with different CuO-ZnO-Al₂O₃ metallic function compositions in DME steam reforming in a fluidized bed, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.142-143, 2013a, pp.315-322.
- EREÑA, J., VICENTE, J., AGUAYO, A. T., GAYUBO, A. G., OLAZAR, M., BILBAO, J. Effect of combining metallic and acid functions in CZA/HZSM-5 desilicated zeolite catalysts on the DME steam reforming

- in a fluidized bed, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013b, pp.10019-10028.
- FAUNGNAWAKIJ, K., TANAKA, Y., SHIMODA, N., FUKUNAGA, T., KAWASHIMA, S., KIKUCHI, R., EGUCHI, K. Influence of solid-acid catalysts on steam reforming and hydrolysis of dimethyl ether for hydrogen production, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 304, 2006, pp. 40-48.
 - FAUNGNAWAKIJ, K., TANAKA, Y., SHIMODA, N., FUKUNAGA, T., S., KIKUCHI, R., EGUCHI, K. Hydrogen production from dimethyl ether steam reforming over composite catalysts of copper ferrite spinel and alumina, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 74, 2007, pp. 144-151.
 - FAUNGNAWAKIJ, K., SHIMODA, N., FUKUNAGA, T., KIKUCHI, R., EGUCHI, K. Cu-based spinel catalysts CuB₂O₄ (B= Fe, Mn, Cr, Ga, Al, Fe_{0.75}Mn_{0.25}) for steam reforming of dimethyl ether, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 341, 2008a, pp.139-145.
 - FAUNGNAWAKIJ, K., KIKUCHI, R., FUKUNAGA, T., EGUCHI, K. Catalytic hydrogen production from dimethyl ether over CuFe₂O₄ spinel-based composites: Hydrogen reduction and metal dopant effects, *Catalysis Today*, Vol.138, 2008b, pp.157-161.
 - FENG, D., ZUO, Y., WANG, D., WANG J. Steam reforming of dimethyl ether over coupled catalysts of CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂ and solid acid catalysts, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol.17, 2009a, pp. 64-71.
 - FENG, D., ZUO, Y., WANG, D., WANG J. Steam reforming of dimethyl ether over coupled ZSM-5 and Cu-Zn-based catalysts, *Cuihua Xuebao Chinese Journal of Catalysis*, Vol.30, 2009b, pp. 223-229.
 - FUKUNAGA, T., RYUMON, N., SHIMAZU, S. The influence of metals and acidic oxide species on the steam reforming of dimethyl ether (DME), *Applied Catalysis A: General*, Vol. 348, 2008, pp.193-200.
 - HAN, S., BANG, Y., YOO, J., SEO, J., SONG, I. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Ni-Al₂O₃-ZrO₂ xerogel catalysts: Effect of nickel content, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013, pp. 8285-8292.
 - HARYANTO A, FERNANDO S, MURALI N, ADHIKARI S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review, *Energy Fuels*, Vol. 19, 2005, pp. 2098-2106.
 - IOJOIU, E., DOMINE, M., DAVIDIAN, T., GUILHAUME, N., MIRODATOS, C., Hydrogen production by sequential cracking of biomass-derived pyrolysis oil over noble metal catalysts supported on ceria-zirconia, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 323, 2007, pp. 147-161.
 - ITO, S., TOMISHIGE, K. Steam reforming of ethanol over metal-oxide-promoted Pt/SiO₂ catalysts: Effects of strong metal-oxide interaction (SMOI), *Catalysis Communications*, Vol. 12, 2010, pp. 157-160.
 - KAWABATA, T., MATSUOKA, H., SHISHIDO, T., TIAN, Y., SANO, T., TAKEHIRA K. Steam reforming of dimethyl ether over ZSM-5 coupled with Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst prepared by homogeneous precipitation, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 308, 2006, pp. 82-90.
 - KARIM, A., SU, Y., SUN, J., YANG, C., STROHM, J., KING, D., WANG, Y., A comparative study between Co and Rh for steam reforming of ethanol, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 96, 2010, pp. 441-448.
 - KECHAGIOPOULOS, P., VOUTETAKIS, S., LEMONIDOU, A., VASALOS, I., Hydrogen production via reforming of the aqueous phase of bio-oil over Ni/olivine catalysts in a spouted bed reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 48, 2009, pp. 1400-1408.

- KOO, K., LEE, S., JUNG, U., ROH, H., YOON, W. Syngas production via combined steam and carbon dioxide reforming of methane over Ni-Ce/MgAl₂O₄ catalysts with enhanced coke resistance, *Fuel Processing Technology*, Vol. 119, 2014, pp. 151-157.
- LI, H., XU, Q., XUE, H., YAN, Y., Catalytic reforming of the aqueous phase derived from fast-pyrolysis of biomass, *Renewable Energy*, Vol. 34, 2009, pp. 2872-2877.
- LI, J., ZHANG, Q.J., LONG, X., QI, P., LIU, Z.H., LIU, Z.W. Hydrogen production for fuel cells via steam reforming of dimethyl ether over commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ and zeolita, *Chemical Engineering Journal*, Vol.187, 2012, pp. 299-305
- LIU, Q., LIU, Z., ZHOU, X., LI, C., DING, J. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over copper doped Ni/CeO₂ catalysts, *Journal of Rare Earths*, Vol. 29, 2011, pp. 872-877.
- LOVÓN, A., LOVÓN-QUINTANA, J., ALMERINDO, G., VALENÇA, G., BERNARDI, M., ARAÚJO, V., RODRIGUES, T., ROBLES-DUTENHEFNER, P., FAJARDO, H. Preparation, structural characterization and catalytic properties of Co/CeO₂ catalysts for the steam reforming of ethanol and hydrogen production, *Journal of Power Sources*, Vol. 216, 2012, pp. 281-289.
- MAIA, T., ASSAF, J., ASSAF, E. Steam reforming of ethanol for hydrogen production on Co/CeO₂-ZrO₂ catalysts prepared by polymerization method, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 132, 2012, pp. 1029-1034.
- MATHEW, T., YAMADA, Y., UEDA, A., SHIOYAMA, H., KOBAYASHI T. Metal oxide catalysts for DME steam reforming: Ga₂O₃ and Ga₂O₃-Al₂O₃ catalysts with and without copper, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 286, 2005, pp.11-22.
- MATHEW, T., YAMADA, Y., UEDA, A., SHIOYAMA, H., KOBAYASHI T., GOPI-NATH, C.S. Effect of support on the activity of Ga₂O₃ species for steam reforming of dimethyl ether, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 300, 2006, pp. 58-66.
- MATSUMOTO, T., NISHIGUCHI, T., KANAI, H., UTANI, K., MATSUMURA, Y., IMAMURA S. Steam reforming of dimethyl ether over H-mordenite-Cu/CeO₂ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 276, 2004, pp. 267-273.
- MEDRANO, J., OLIVA, M., RUIZ, J., GARCÍA, L., ARAUZO, J., Hydrogen from aqueous fraction of biomass pyrolysis liquids by catalytic steam reforming in fluidized bed, *Energy*, Vol.36, 2011, pp. 2215-2224.
- MENON, V., RAO, M., Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals and biorefinery concept, *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012) 522-550.
- MOURA, J., SOUZA, M., BELLIDO, J., ASSAF, E., OPPORTUS, M, REYES, P., RANGEL, M. Ethanol steam reforming over rhodium and cobalt-based catalysts: Effect of the support. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, 2012, pp. 3213-3224.
- NAHAR, G., DUPONT, V. Hydrogen via steam reforming of liquid biofeedstock, *Biofuels*, Vol. 3, 2012, pp. 167-191.
- NAVARRO, R., PEÑA, M., FIERRO J. Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass, *Chemical Reviews*, Vol.107, 2007, pp. 3952-3991.
- NI M., LEUNG, D., LEUNG, M. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, 2007, pp. 3228-3247.
- NICHELE, V., SIGNORETTO, M., PINNA, F., MENEGAZZO, F., ROSSETTI, I., CRUCIANI, G., CERRATO, G., DI MICHELE, A. Ni/ZrO₂ catalysts in ethanol steam reforming

- ming: Inhibition of coke formation by CaO-doping, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 150–151, 2014, pp. 12-20.
- NILSSON, M., PETTERSON, L.J., LINDSTROM, B. Hydrogen generation from dimethyl ether for fuel cell auxiliary power units, *Energy & Fuels*, Vol. 20, 2006, pp. 2164-2169.
 - NISHIGUCHI, T., OKA, K., MATSUMOTO, T., KANAI, H., UTANI, K., IMAMURA S. Durability of WO₃/ZrO₂-CuO/CeO₂ catalysts for steam reforming of dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 301, 2006, pp. 66-74.
 - OLAH, G., GOEPPERT, A., PRAKASH, G. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons, *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 74, 2009, pp. 487-498.
 - PALMA, V., CASTALDO, F., CIAMBELLI, P., IAQUANIELLO, G. CeO₂-supported Pt/Ni catalyst for the renewable and clean H₂ production via ethanol steam reforming, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 145, 2014, pp. 73-84.
 - PALO, D., DAGLE, R., HOLLADAY, J. Methanol steam reforming for hydrogen production, *Chemical Reviews*, Vol. 107, 2007, pp. 3992-4021.
 - PANAGIOTOPOULOU, P., VERYKIOS, X. Mechanistic aspects of the low temperature steam reforming of ethanol over supported Pt catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, 2012, pp. 16333-16345.
 - PASSOS, A., MARTINS, L., PULCINELLI, S., SANTILLI, C., BRIOIS, V. Effect of the balance between Co(II) and Co(0) oxidation states on the catalytic activity of cobalt catalysts for Ethanol Steam Reforming, *Catalysis Today*, 2013.
 - PELAEZ, M.; RIVEROS, G; TORRES, S.; GARCIA, T., ALBORNOZ, E. Production and use of electrolytic hydrogen in Ecuador towards a low carbon economy, *Energy*, Vol. 64, 2014, pp. 626-631.
 - PROFETI, L., TICIANELLI, E., ASSAF, E. Ethanol steam reforming for production of hydrogen on magnesium aluminate-supported cobalt catalysts promoted by noble metals, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 360, 2009, pp. 17-25.
 - RAMOS, M., NAVASCUÉS, A.I., GARCÍA, L., BILBAO, R., Hydrogen production by catalytic steam reforming of acetol, a model compound of bio-oil, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 46, 2007, pp. 2399-2406.
 - REMIRO, A., VALLE, B., AGUAYO, A.T., BILBAO, J., GAYUBO, A.G., Operating conditions for attenuating Ni/La₂O₃- α Al₂O₃ catalyst deactivation in the steam reforming of bio-oil aqueous fraction, *Fuel Processing Technology*, Vol. 115, 2013a, pp. 222-232.
 - REMIRO A., VALLE B., AGUAYO A. T., BILBAO J., GAYUBO A.G., Steam reforming of raw bio-oil in a fluidized bed reactor with prior separation of pyrolytic lignin, *Energy & Fuels* Vol.27, 2013b, pp. 7549-7559.
 - RIOCHE, C., KULKARNI, S., MEUNIER, F., BREEN, J., BURCH, R., Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 61, 2005, pp. 130-139.
 - ROSSETTI, I., LASSO, J. NICHELE, V., SIGNORETTO, M., FINOCCHIO, E., RAMIS, G., DI MICHELE, A. Silica and zirconia supported catalysts for the low-temperature ethanol steam reforming, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 150–151, 2014, pp. 257-267.

- SÁ, S., SILVA, H., BRANDÃO, L., SOUSA, J.M., MENDES, A. Catalysts for methanol steam reforming-A review *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 99, 2010, pp. 43-57.
- SALEHI, E., SEYEDEYN-AZAD, F., HARDING, T., ABEDI, J., Production of hydrogen by steam reforming of bio-oil over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of addition of promoter and preparation procedure, *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, 2011, pp. 2203-2210.
- SEMELSBERGER, T., OTT, C., BORUP, R., GREENE, H. Role of acidity on the hydrolysis of dimethyl ether (DME) to methanol, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 61, 2005, pp. 281-287.
- SEMELSBERGER, T., OTT, K., BORUP, R., GREENE, H. Generating hydrogen-rich fuel-cell feeds from dimethyl ether (DME) using Cu/Zn supported on various solid-acid substrates, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 309, 2006a, pp. 210-223.
- SEMELSBERGER, T., OTT, K., BORUP, R., GREENE, H. Generating hydrogen-rich fuel-cell feeds from dimethyl ether (DME) using physical mixtures of a commercial C/Zn/Al₂O₃ catalyst and several solid-acid catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 65, 2006b, pp. 291-300.
- SEYEDEYN-AZAD, F., SALEHI, E., ABEDI, J., HARDING, T., Biomass to hydrogen via catalytic steam reforming of bio-oil over Ni-supported alumina catalysts, *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, 2011, pp. 563-569.
- SEYEDEYN-AZAD, F., ABEDI, J., HARDING, T., Production of hydrogen via steam reforming of bio-oil over Ni-based catalysts: Effect of support, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 180, 2012, pp. 145-150.
- SHIMODA, N., FAUNGNAWAKIJ, K., KIKUCHI, R., FUKUNAGA, T., EGUCHI, K. Catalytic performance enhancement by heat treatment of CuFe₂O₄ spinel and γ -alumina composite catalysts for steam reforming of dimethyl ether, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 365, 2009, pp. 71-78.
- SHIMODA, N., FAUNGNAWAKIJ, K., KIKUCHI, R., EGUCHI, K. Degradation and regeneration of copper-iron spinel and zeolite composite catalysts in steam reforming of dimethyl ether, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 378, 2010, pp. 234-242.
- SHIMODA, N., FAUNGNAWAKIJ, K., KIKUCHI, R., EGUCHI, K. A study of various zeolites and CuFe₂O₄ spinel composite catalysts in steam reforming and hydrolysis of dimethyl ether, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, 2011, pp.1433-1441.
- SONG, H., MIRKELAMOGLU, B., OZKAN, U. Effect of cobalt precursor on the performance of ceria-supported cobalt catalysts for ethanol steam reforming, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 382, 2010a, pp. 58-64.
- SONG, H., OZKAN, U. The role of impregnation medium on the activity of ceria-supported cobalt catalysts for ethanol steam reforming, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 318, 2010b, pp. 21-29.
- SPENCER, M.S. The role of zinc oxide in CuZnO catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction, *Topics in Catalysis*, Vol. 8, 1999, pp. 259.
- SUN, S; YAN, W; SUN, P. CHEN, J. Thermodynamic analysis of ethanol reforming for hydrogen production, *Energy*, Vol. 44, 2012, pp. 911-924.
- SZIJJÁRTÓ, G., PÁSZTI, Z., SAJÓ, I., ERDŐHELYI, A., RADNÓCZI, G., TOMPOS, A. Nature of the active sites in Ni/MgAl₂O₄-based catalysts designed for steam reforming of ethanol, *Journal of Catalysis*, Vol. 305, 2013, pp. 290-306.
- TANAKA, Y., KIKUCHI, R. TAKEGUCHI, T., EGUCHI, K. Steam reforming of dimethyl

- ether over composite catalysts of γ -Al₂O₃ and Cu-based spinel, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.57, 2005, pp. 211-222.
- TRANE, R., DAHL, S., SKJØTH-RASMUSSEN, M., JENSEN, A. Catalytic steam reforming of bio-oil. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, 2012, pp. 6447-6472.
 - TRANE, R., DAHL, S., JENSEN, A. Steam reforming of ethanol: Effects of support and additives on Ni-based catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013, pp. 15105-15118.
 - VALLE, B., GAYUBO, A.G., AGUAYO, A.T., OLAZAR, M., BILBAO, J. Selective production of aromatics by crude bio-oil valorization with a Ni modified HZSM-5 catalyst, *Energy & Fuels*, Vol.24, 2010a, pp. 2060-2070.
 - VALLE, B., GAYUBO, A.G., ALONSO, A., AGUAYO, A.T., BILBAO, J. Hydrothermally stable HZSM-5 zeolite catalysts for the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.100, 2010b, pp. 318-327.
 - VAN ROSSUM, G., KERSTEN, S., VAN SWAAIJ, W. Staged catalytic gasification/steam reforming of pyrolysis oil, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 48, 2009, pp. 5857-5866.
 - VICENTE, J., GAYUBO, A.G., EREÑA, J., AGUAYO, A.T., OLAZAR, M., BILBAO, J. Improving the DME steam reforming catalyst by alkaline treatment of the HZSM-5 zeolite, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 130-131, 2013, pp. 73-83.
 - VICENTE, J., EREÑA, J., OAR-ARTETA, L., OLAZAR, M., BILBAO, J., GAYUBO, A.G. Effect of operating conditions on dimethyl ether steam reforming in a fluidized bed reactor with a CuO-ZnO-Al₂O₃ and desilicated ZSM-5 zeolite bifunctional catalyst, *Industrial & Engineering Chemical Research*, 2014a, en prensa, doi.org/10.1021/ie402509c.
 - VICENTE, J., MONTERO, C., EREÑA, J., BILBAO, J., GAYUBO, A.G. Coke deactivation of Ni and Co catalysts during ethanol steam reforming in a fluidized bed reactor, *Applied Catalysis B: Environmental*, en revisión, 2014b.
 - WANG, D., CZERNIK, S., CHORNET, E. Production of hydrogen from biomass by catalytic steam reforming of fast pyrolysis oils, *Energy & Fuels*, Vol.12, 1998, pp. 19-24.
 - WANG, F., LI, Y., CAI, W., ZHAN, E., MU, X., SHEN, W. Ethanol steam reforming over Ni and Ni-Cu catalysts, *Catalysis Today*, Vol. 146, 2009, pp. 31-36.
 - WANG, F., CAI, W., PROVENDIER, H., SCHUURMAN, Y., DESCORME, C., MIRODATOS, C., SHEN, W. Hydrogen production from ethanol steam reforming over Ir/CeO₂ catalysts: Enhanced stability by PrOx promotion, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, 2011, pp. 13566-13574.
 - WANG, H., ZHANG, L., YUAN, M., XU, T., LIU, Y. Steam reforming of ethanol over Ni/Ce_{0.7}Pr_{0.3}O₂ catalyst, *Journal of Rare Earths*, Vol. 30, 2012, pp. 670-675.
 - WANG, X., PAN X., LIN, R., KOU, S., ZOU, W., Ma, J. Steam reforming of dimethyl ether over Cu-Ni/ γ -Al₂O₃ bi-functional catalyst prepared by deposition-precipitation method, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, 2010, pp. 4060-4068.
 - WANG, Z., PAN, Y., DONG, T., ZHU, X., KAN, T., YUAN, L., TORIMOTO, Y., SADA-KATA, M., LI, Q. Production of hydrogen from catalytic steam reforming of bio-oil using C12A7-O-based catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 2007, Vol.320, pp. 24-34.
 - WU, C., HUANG, Q., SUI, M., YAN, Y., WANG, F. Hydrogen production via catalytic

- steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in a two-stage Lecho fijo reactor system, *Fuel Processing Technology*, Vol. 89, 2008, pp. 1306-1316.
- WU, X., KAWI, S. Steam reforming of ethanol to H₂ over Rh/Y₂O₃: crucial roles of Y₂O₃ oxidizing ability, space velocity, and H₂/C, *Energy & Environmental Science*, Vol. 3, 2010, pp. 334.
 - XU, W., LIU, Z., JOHNSTON-PECK, A., SENANAYAKE, S., ZHOU, G., STACCHIOLA, D., STACH, E., RODRÍGUEZ, J. Steam reforming of ethanol on Ni/CeO₂: Reaction pathway and interaction between Ni and the CeO₂ support, *ACS Catalysis*, Vol. 3, 2013, pp. 975-984.
 - XUAN, J.; LEUNG, M.; LEUNG, D. NI, M. A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, 2009, pp. 1301-1313.
 - YAMADA, Y., MATHEW, T., UEDA, A., SHIOYAMA, H., KOBAYASHI T.A novel DME steam reforming catalyst designed with fact database on-demand, *Applied Surface Science*, Vol. 252, 2006, pp. 2593-2597.
 - ZENG, G., GU, R., LI, Y. The preparation and catalytic behavior of a shell-core Ni/Mg-Al catalyst for ethanol steam reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013, pp. 11256-11267.
 - ZHANG, S., LI, X., XU, Q., YAN, Y. Hydrogen production from the aqueous phase derived from fast pyrolysis of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 92, 2011, pp. 158-163.
 - ZHANG, C.; LI, S.; WU, G., GONG, J. Synthesis of stable Ni-CeO₂ catalysts via ball-milling for ethanol steam reforming, *Catalysis Today*, en prensa, dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.013.
 - ZHAO, B., ZHANG, X., CHEN, L., QU, R., MENG, G., YI, X., SUN, L. Steam reforming of toluene as model compound of biomass pyrolysis tar for hydrogen, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 34, 2010, pp. 140-144.

MODELACIÓN CINÉTICA DE LA FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA DEL ZUMO DE POMARROSA

Yadira Mora, Andrés De La Rosa
yadiliz12@hotmail.com; anferdelarosa@hotmail.com

Universidad Central del Ecuador. Facultad de Ingeniería Química. Casilla 17-01-3972

Recibido: 15 octubre 2014

Aceptado: 9 enero 2015

RESUMEN

Obtención de modelos cinéticos del proceso de fermentación alcohólica del zumo de pomarrosa mediante el uso de la levadura *Saccharomyces Cereviciae*.

La experimentación se desarrolló manteniendo constante la temperatura y analizando los efectos de las variables: concentración de sustrato (18, 20 y 22 grados brix), pH (3,5 y 4,5) y porcentaje de levadura (2,5 y 3,5%) en el proceso fermentativo. La levadura usada en las fermentaciones fue adaptada al medio para su crecimiento y colocada con el zumo en recipientes plásticos. Durante doce horas se analizó la formación de etanol mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC); el consumo de sustrato mediante la cuantificación de azúcares reductores y el crecimiento microbiano por el método del peso seco.

La muestra de mayor aceptación luego de las pruebas de catación fue la de 5,084°GL, que se concentró hasta 20,6°GL, ésta se genera a partir de un sustrato de 20° brix, 3,5% de levadura y 3,5 de pH. A estas condiciones se llevó a cabo nuevamente el experimento en un biorreactor para verificar la reproducibilidad.

De los modelos cinéticos, para cada una de las condiciones, el mejor corresponde a la cinética de primer orden.

PALABRAS CLAVES: Modelos matemáticos; Cinética de reacción; Zumos de frutas; Pomarrosa; *Syzygium Jambos*; Fermentación alcohólica; Alcohol etílico.

ABSTRACT

Obtaining kinetic models of the process of alcoholic fermentation of the rose apple by means of the yeast *Saccharomyces cereviciae*.

The experimentation was developed maintaining a constant temperature and analyzing the effects of the variables: substrate concentration (18°, 20° and 22° brix), pH (3.5 y 4.5) and percentage of yeast (2.5 and 3.5%). The yeast used in fermentation was adapted to the medium for growth and placed with the juice in plastic containers. For 12 hours ethanol formation was monitored by high pressure liquid chromatography (HPLC), substrate consumption by quantification of reducing sugars and microbial growth by the dry weight method.

The more accepted sample after the cupping tests was 5.084°GL, which was concentrated up to 20.6°GL and which was generated from a substrate of 20 °Brix, 3.5% yeast and pH 3.5. These same conditions were repeated in a bioreactor in order to confirm the previous results.

For each of the conditions, the best kinetic model was that corresponding to first order kinetics.

KEYWORDS: Mathematical models; Reaction kinetics; Fruit juices; Rose Apple; *Syzygium Jam-bos*; Alcoholic fermentation; Ethanol

1. INTRODUCCIÓN

Muchos son los factores determinantes para obtener un producto de calidad; desde tiempos remotos la producción de bebidas alcohólicas ha logrado poco a poco ir determinando las variables, que influyen directa o indirectamente en las características finales del producto.

En un proceso fermentativo es conveniente maximizar la producción de un metabolito deseado; no obstante, no es una tarea sencilla de lograr, dado que la fermentación es afectada por factores: ambientales, fisicoquímicos, biológicos o por la carencia de un adecuado conocimiento del sistema.

Modelar un proceso de fermentación presenta ventajas como: estimación de variables, control del proceso, una correcta interpretación del fenómeno; además obtener un modelo para la descripción cinética de la fermentación alcohólica es de gran interés para conocer las variaciones que sufre el proceso por las fluctuaciones de la calidad de materia prima, lo cual tiene su impacto en el rendimiento y la conversión.

En el presente trabajo se estudió la cinética de la fermentación alcohólica del zumo de pomarrosa, una fruta exótica, poco explotada en nuestro país; usando *Saccharomyces cerevisiae*, y tomando en cuenta la influencia de variables tales como: la concentración del sustrato, el pH, la temperatura y el porcentaje de levadura.

Durante el desarrollo de la experimentación se analizó, la formación de etanol mediante técnica HPLC, el consumo de sustrato y el consumo de azúcares reductores para controlar el proceso.

La fermentación alcohólica se llevó a cabo en un reactor discontinuo, realizando un acondicionamiento al zumo de pomarrosa para hacerlo apropiado a las levaduras de la fermentación; se obtuvo un ajuste cinético de primer orden; ya que a concentraciones bajas de sustrato existe una dependencia aproximadamente lineal de la velocidad de reacción respecto a la concentración de sustrato.

2. PROCESO FERMENTATIVO

La fermentación alcohólica es un fenómeno catabólico totalmente anaeróbico, siendo el producto final un compuesto orgánico, en este caso el etanol, originado por la actividad de algunos microorganismos que procesan los hidratos de carbono, generalmente azúcares como son: la glucosa, la fructosa, la sacarosa.

Las principales responsables de esta transformación son las levaduras; la *Saccharomyces cerevisiae*, es la especie de levadura usada con más frecuencia.

La estequiometría de la reacción de fermentación, hace pensar que se trata de un proceso sencillo, sin embargo, la secuencia de transformaciones es para degradar la glucosa hasta dos moléculas de alcohol y dos moléculas de bióxido de carbono es un proceso muy complejo, pues al mismo tiempo la levadura utiliza la glucosa y nutrientes adicionales para reproducirse.

El biorreactor es la unidad básica utilizada en el proceso fermentativo, mediante el uso de éste es posible controlar las variables que inter-

vienen en el proceso como: pH, temperatura y agitación.

En la cinética de crecimiento de las levaduras en un cultivo discontinuo, se aprecian varias fases de crecimiento celular: la fase de adaptación, en la cual los microorganismos se adaptan a un medio nuevo y la velocidad de reacción es prácticamente cero; en la fase exponencial, la síntesis de todos los nutrientes celulares aumentan a una velocidad constante de modo que la población de células se duplica continuamente; la fase estacionaria, que se caracteriza porque en ésta no se produce ningún crecimiento neto, y la fase de muerte celular, en la cual disminuye la densidad de células formadas.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Equipos

Mediante el uso del biorreactor para la fermentación se logró controlar el pH, la temperatura y la agitación para evitar la sedimentación de células.

Para el análisis de formación de etanol durante el proceso de fermentación, se utilizó la cromatografía líquida de alta presión (HPLC), con la ventaja de que en la misma se emplean pequeñas cantidades de muestras para su análisis.

3.2 Experimentación

- Mediante evaporación se concentró el zumo de pomarrosa a los grados brix deseados (18, 20 y 22).
- Se reguló el pH (3,5 ó 4,5).
- En el 20% del zumo, se inoculó la levadura para su crecimiento y en el 80% restante se colocó fosfato de amonio como nutriente.
- Se mezclaron las dos partes para llevar a cabo la fermentación en recipientes plásticos (reactores elementales construidos manualmen-

te) y se colocaron en una estufa para controlar la temperatura a 35°C, durante 12 horas.

- Se analizó la formación de: etanol por HPLC, el consumo de sustrato por cuantificación de azúcares reductores y el crecimiento microbiano por el método del peso seco.
- Mediante pruebas de catación se determinaron las mejores condiciones iniciales del zumo.
- Se realizó nuevamente el experimento a estas condiciones en un biorreactor para verificar la reproducibilidad.

4. RESULTADOS

4.1 Formación de etanol

Tabla 1. Etanol obtenido en el biorreactor para la mejor condición

| t (h) | Etanol (mg/ml) | Etanol (° GL) |
|-------|----------------|---------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 1 | 2,713 | 0,344 |
| 2 | 5,019 | 0,636 |
| 4 | 7,982 | 1,012 |
| 6 | 39,38 | 4,991 |
| 8 | 53,04 | 6,722 |
| 11 | 67,36 | 8,538 |
| 12 | 68,95 | 8,739 |
| MD | 505,165 | 62,885 |

MD = Muestra obtenida después de 12 horas de fermentación y concentrada mediante destilación.

4.2 Modelos cinéticos y rendimiento del proceso

Los siguientes modelos cinéticos corresponden a la experimentación realizada en el biorreactor, a la mejor condición definida mediante catación muestra G: 20°Brix; 3,5% de levadura y pH= 3,5.

Tabla 2. Modelos cinéticos obtenidos en el biorreactor para la muestra G

| Modelo Cinético | Ecuaciones Cinéticas |
|------------------|--|
| Michaelis Menten | $(-V_s) = \frac{-0,02119 * C_s}{-0,3066 + C_s}$ |
| Primer Orden | $(-V_s) = 0,0685C_s$ |
| Autocatalítica | $(-V_s) = 0,5474 * C_c * C_s$ |
| Monod | $(-V_c) = \frac{3,3262 * C_s * C_c}{4,2808 + C_s}$ |

Vs: velocidad de consumo de sustrato en g/ml.h

Cs: concentración de sustrato en g/ml

Cc: concentración de microorganismos en g/ml

Vc: velocidad de crecimiento de microorganismos en g/ml.h

Tabla 3. Concentración de sustrato teórico y experimental para la muestra G

| Tiempo | Concentración de Sustrato experimental | Modelo de Michaelis Menten (CS teórico) | Cinética de Primer Orden (CS teórico) | Modelo Autocatalítico (CS teórico) |
|--------|--|---|---------------------------------------|------------------------------------|
| h | g/ml | g/ml | g/ml | g/ml |
| 0 | 0,198 | 0,1746 | 0,188 | 0,198 |
| 1 | 0,169 | 0,1618 | 0,169 | 0,181 |
| 2 | 0,149 | 0,1496 | 0,153 | 0,164 |
| 4 | 0,123 | 0,1247 | 0,124 | 0,135 |
| 6 | 0,099 | 0,1005 | 0,101 | 0,110 |
| 8 | 0,079 | 0,0802 | 0,0802 | 0,090 |
| 11 | 0,061 | 0,0658 | 0,061 | 0,064 |
| 12 | 0,057 | 0,0658 | 0,055 | 0,058 |

Tabla 4. Velocidad de reacción teórica y experimental para la muestra G

| Tiempo | Concentración de Sustrato experimental | Modelo de Michaelis Menten (teórico) | Cinética de Primer Orden (teórico) | Modelo Autocatalítico (teórico) |
|---------------|---|---|---|--|
| h | g/ml | g/ml | g/ml | g/ml |
| 0 | 0,0252 | 0,0339 | 0,0203 | 0,00688 |
| 1 | 0,0215 | 0,0235 | 0,0174 | 0,00603 |
| 2 | 0,0185 | 0,0184 | 0,0153 | 0,00543 |
| 4 | 0,0135 | 0,0132 | 0,0126 | 0,00468 |
| 6 | 0,0097 | 0,0095 | 0,0102 | 0,00389 |
| 8 | 0,0071 | 0,0070 | 0,0081 | 0,00320 |
| 11 | 0,0055 | 0,0050 | 0,0063 | 0,00254 |
| 12 | 0,0055 | 0,0046 | 0,0059 | 0,00240 |

Tabla 5. Rendimiento y eficiencia del proceso fermentativo para la mejor condición

| CASOS | Rendimiento Experimental (g etanol/g sustrato) | Eficiencia (%) |
|--------------|---|-----------------------|
| A | 0,234 | 45,79 |
| B | 0,437 | 85,72 |
| C | 0,226 | 44,23 |
| D | 0,313 | 61,19 |
| E | 0,255 | 49,96 |
| F | 0,349 | 68,29 |
| G | 0,222 | 43,44 |
| H | 0,309 | 60,47 |
| I | 0,417 | 81,64 |
| J | 0,369 | 72,19 |
| K | 0,448 | 87,65 |
| L | 0,398 | 76,85 |
| Biorreactor | 0,469 | 91,92 |

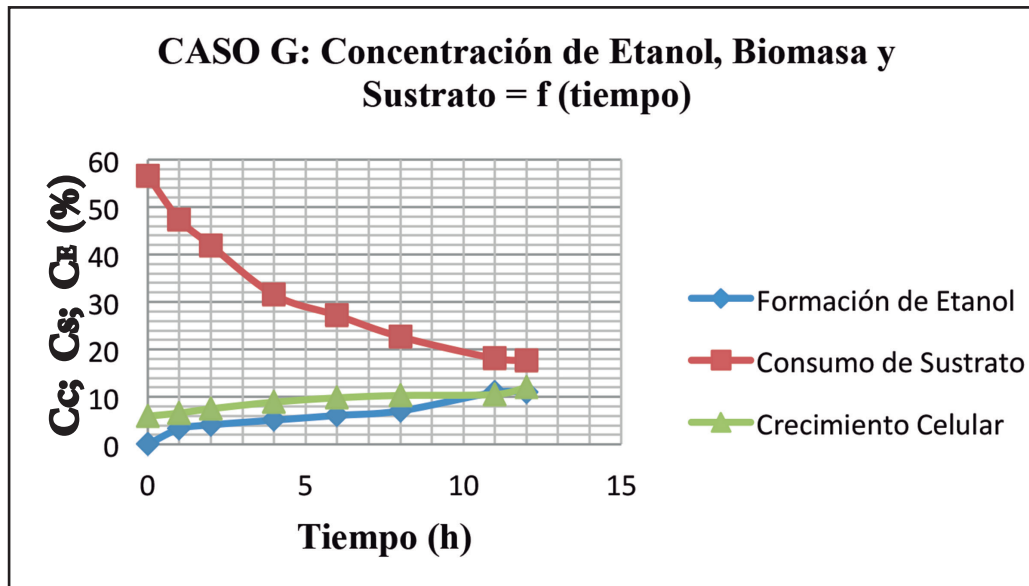


Figura 1. Concentración de sustrato, biomasa y etanol en función del tiempo (Caso G).

5. DISCUSIÓN

- En esta investigación fue necesario realizar una evaporación del zumo de pomarrosa, para llegar a los grados brix propuestos en el diseño experimental; es por esta razón, que no sería factible obtener etanol a partir de esta fruta, debido al costo adicional que representaría el proceso de evaporación; además se necesitaría mayor cantidad de fruta para obtener la mitad o un poco menos del zumo concentrado, dependiendo de la concentración inicial de azúcares.
- De acuerdo con los resultados obtenidos se puede decir que el periodo de adaptación de la levadura fue corto y se empezó a formar rápidamente el etanol, mediante el consumo del sustrato; esto también pudo evidenciarse por el gas desprendido en los reactores elementales; lamentablemente no se pudo determinar con precisión el tiempo en el cual concluyó el proceso fermentativo, aunque, de acuerdo con los resultados observados, a las doce horas de fermentación se obtuvieron datos de formación de etanol casi constantes, que los analizados a las 11 horas.

- Los rendimientos del etanol de la bebida alcohólica obtenida para la mayoría de los casos son menores al valor teórico, dando como resultado una eficiencia del proceso fermentativo menor al 50% en la mayoría de los casos, lo que indica que no se han consumido los azúcares reductores en su totalidad; por tanto es necesario incrementar el tiempo de reacción para el aprovechamiento total de los azúcares fermentables.

6. CONCLUSIONES

- El grado alcohólico, antes y después de la destilación, para la mejor condición determinada por catación (20° brix, 3,5 de pH y 3,5% de levadura), es mayor para el experimento realizado en el biorreactor, que para el que se realizó en los reactores elementales. Por lo tanto se puede concluir que el cambio de pH en el transcurso de la fermentación producido por el metabolismo de los microorganismos afecta el proceso fermentativo en los reactores construidos manualmente, lo que no sucede con el biorreactor en el que se puede controlar esta variable.

- De la Figura 1 se concluye que a medida que se va consumiendo el sustrato, aumentan las células y la formación de etanol.
- Del análisis ANOVA realizado se concluye que las interacciones que influyen en el rendimiento del etanol son: la concentración de grados brix con porcentaje de levadura, y porcentaje de levadura con el pH.
- Del análisis estadístico de las interacciones se concluye que las mejores condiciones a las cuales debe estar el zumo de pomarrosa inicialmente para obtener un buen rendimiento son: concentración de sustrato 22° brix; 3,5% de levadura y pH de 3,5.
- La fermentación alcohólica del zumo de pomarrosa se ajusta a una cinética de primer orden, ya que a concentraciones bajas de sustrato existe una dependencia aproximadamente lineal de la velocidad de reacción respecto a la concentración de sustrato.
- HAENH, Hugo, “Bioquímica de las Fermentaciones”, Primera Edición, Editorial Aguilar, Madrid, 1956. 290 p.
- JAGNOW, H. “Biotecnología. Introducción con experimentos modelo”. Editorial Acribia, S.A. Primera Edición, Zaragoza, 1991. 262 p.
- LEVENSPIEL, Octave, “Ingeniería de las Reacciones Químicas”, Tercera Edición, Editorial Limusa, México, 2004. 669 p.
- MERCHUK, José, “Microbiología Industrial”, Editorial Limusa, Segunda Edición, España 1999. 108 p.
- SCRAGG, Alan; “Biotecnología para ingenieros, sistemas biológicos en procesos tecnológicos”, Editorial Limusa, Primera Edición, México DF, 1997. 410 p.
- SOBERÓN, Francisco, “La ingeniería genética y la nueva biotecnología”, Primera Edición, Editorial ISBN, México, D.F, 1996. 181 p.

BIBLIOGRAFÍA

- DORAN, Pauline, “Principios de Ingeniería de los Bioprocesos”, Editorial Acribia, S.A, España, 1998. 385 p.
- USSEGLIO, L. “Química Enológica”. Editorial Mundi-Prensa, Segunda Edición, Madrid, 1998. 400 p.
- WARD, O.P. “Biotecnología de la fermentación”. Editorial Acribia, S.A, Segunda Edición, Zaragoza, 1991. 459 p.

EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR DEL PROCESO DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC)

Héctor Carrera, Jorge Medina
hectormarcelocv@hotmail.com; jmedina.25@iquce.edu.ec

Universidad Central del Ecuador. Facultad de Ingeniería Química. Casilla 17-01-3972
Recibido: 10 noviembre 2014 Aceptado: 16 febrero 2015

RESUMEN

Estudio del catalizador utilizado en la unidad de craqueo catalítico en lecho fluidizado de la Refinería Estatal Esmeraldas, mediante análisis fisicoquímicos empleando procedimientos especializados; para luego evaluar el grado de contaminación durante un período de seis semanas. Para este propósito se inició con la obtención de muestras de: gasóleo que ingresa a la unidad, catalizador fresco de la tolva (F-V1), catalizador de equilibrio de la tolva (F-V2) y catalizador regenerado de la tolva (F-V3). Además se determinaron el contenido de metales alcalinos y pesados en el gasóleo y en las muestras de catalizador, sus propiedades fisicoquímicas y la cantidad de coque presente. También se cuantificó el área de superficie (BET), del catalizador.

De los resultados se puede apreciar que el catalizador fresco se sinteriza parcialmente con una disminución del 80% del área superficial (BET) en comparación con el catalizador regenerado.

PALABRAS CLAVES: Catalizadores; Craqueo Catalítico Fluidizado; Evaluación; Propiedades fisicoquímicas; Sinterización; Metales; Refinería Estatal Esmeraldas.

ABSTRACT

A study of the catalyst used in the fluidized catalytic cracking process unit in the State Esmeraldas Refinery through physicochemical analysis employing specialized procedures, in order to subsequently assess the degree of contamination during a six week period. For this purpose, samples were obtained of the following: gasoil that enters the unit, fresh catalyst from the hopper (F-V1) sampling port, catalyst in equilibrium state from the hopper (F-V2) sampling port, and regenerated catalyst from the hopper (F-V3) sampling port. Also determined were the content of alkaline and heavy metals in the gasoil and in the catalyst samples, their physicochemical properties, and the quantity of coke present. The surface area (BET) of the catalyst was also quantified.

From the results it can be seen that the fresh catalyst is partially sintered with an 80% decrease in surface area (BET), compared to the regenerated catalyst.

KEYWORDS: Catalysts; Fluidized Catalytic Cracking; Evaluation, Physical-Chemical Properties; Sintering; Metals; BET; State Esmeraldas Refinery.

1. INTRODUCCIÓN

La gran demanda de combustibles producidos en las refinerías que cumplen con especificaciones requeridas en cuanto a su comercialización y medioambiente, ha hecho que en la refinación de petróleo se incorpore el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), que utiliza catalizadores y la desactivación del mismo motivó hacer una investigación que permita conocer con exactitud el estado y las características del catalizador utilizado en dicha unidad. En 1987 M. Carrillo y E. Benalcazar[1] ya realizaron un estudio sobre la desactivación de catalizadores, pero dado que los sólidos catalíticos no actúan en una carga de alimentación de composición química constante, es necesario realizar estudios detenidos para contar con información tecnológica que facilite la operación de dicha unidad y por consiguiente de la refinería.

Como el catalizador utilizado en el proceso de FCC se desactiva debido a la deposición de coque que se genera durante la reacción de craqueo y los metales presentes en el proceso, hace pensar que debe existir niveles de concentraciones que origina la desactivación del catalizador y reduzcan el área de superficie BET. El estudio en referencia se lo realizó con ayuda de equipos y ensayos previamente establecidos que permitió cuantificar la cantidad de coque y los metales adsorbidos en la superficie; así como también las diversas propiedades fisicoquímicas presentes en el mismo.

Al comparar los resultados de las variables en referencia, de todas las muestras de catalizador, se puede apreciar que el proceso de craqueo catalítico fluidizado presenta problemas parciales de sinterización de catalizador, debido a la presencia de metales tanto alcalinos como pesados y al ensuciamiento con coque presente en las reacciones del proceso.

2. CRAQUEO CATALÍTICO EN LECHO FLUIDIZADO

Un proceso de craqueo usa altas temperaturas para convertir hidrocarburos pesados en produc-

tos líquidos más valiosos. El proceso catalítico ha superado completamente al craqueo térmico, porque el catalizador permite que las reacciones de craqueo tengan lugar a menores temperaturas y presiones, produciendo naftas de alto octanaje, gases de craqueo más estables, y menores cantidades de productos pesados indeseables. El craqueo catalítico fluidizado (FCC) es un proceso que emplea un catalizador en forma de partículas esféricas muy pequeñas, constituido por zeolita, el cual se fluidiza con vapor. El catalizador fluidizado es continuamente circulado de la zona de regeneración, donde el catalizador que fue desactivado en el reactor, es reactivado.

Además para promover la acción catalítica, el catalizador es el vehículo para la transferencia de calor de la zona de regeneración a la de reacción. Estas dos zonas están localizadas en recipientes separados llamados reactor y regenerador[2].

Los catalizadores de FCC en la actualidad son zeolitas que tienen una estructura que actúa como malla molecular. Esto ha llevado a estabilizar la industria de catalizadores para FCC, debido a su alta actividad, estabilidad y propiedades de catalizadores superiores. Son muy resistentes al rompimiento y a la desactivación térmica.

Como productos se obtienen naftas de alto número de octano y en menor cantidad gas seco, y coque.

La actividad del sólido catalítico tiene lugar en los sitios ácidos, donde el catalizador craquea las moléculas de gasóleo selectivamente a naftas y materiales ligeros y una parcial formación de coque[3].

Las características de los catalizadores de FCC tipo zeolítico son: densidad volumétrica aparente (ABD), resistencia a la atrición, actividad-selectividad (MAT), distribución del tamaño de partículas, volumen de poro (VP), área superficial (BET), estructura molecular y venenos del catalizador.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Sustancias y reactivos

Muestras de catalizador tanto fresco, en equilibrio y regenerado; al igual que el gasóleo de alimentación a la unidad de FCC de la Refinería Estatal Esmeraldas.

3.2. Procedimiento

- Determinación de la densidad volumétrica aparente, ABD[4].
- Determinación del volumen de poro[5].
- Determinación de la distribución del tamaño de partícula[6], por tamizado.
- Pérdida de material volátil a 700°C: A 3,0 gramos de catalizador, se calentó en una mufla a 700°C por un lapso de una hora. Se en-

frió en un desecador, se pesó y se calculó la pérdida.

- Determinación del contenido de metales alcalinos y pesados, en el gasóleo y en el catalizador, por el método de espectrometría de absorción atómica[7].
- Determinación del área de superficie, BET[8].

4. RESULTADOS

Los datos y resultados que a continuación se indican representan los promedios de todos los valores obtenidos en las diferentes pruebas realizadas al gasóleo de carga y al catalizador de FCC de la Refinería Estatal Esmeraldas.

En las figuras que se presentan a continuación se resumen los resultados obtenidos:

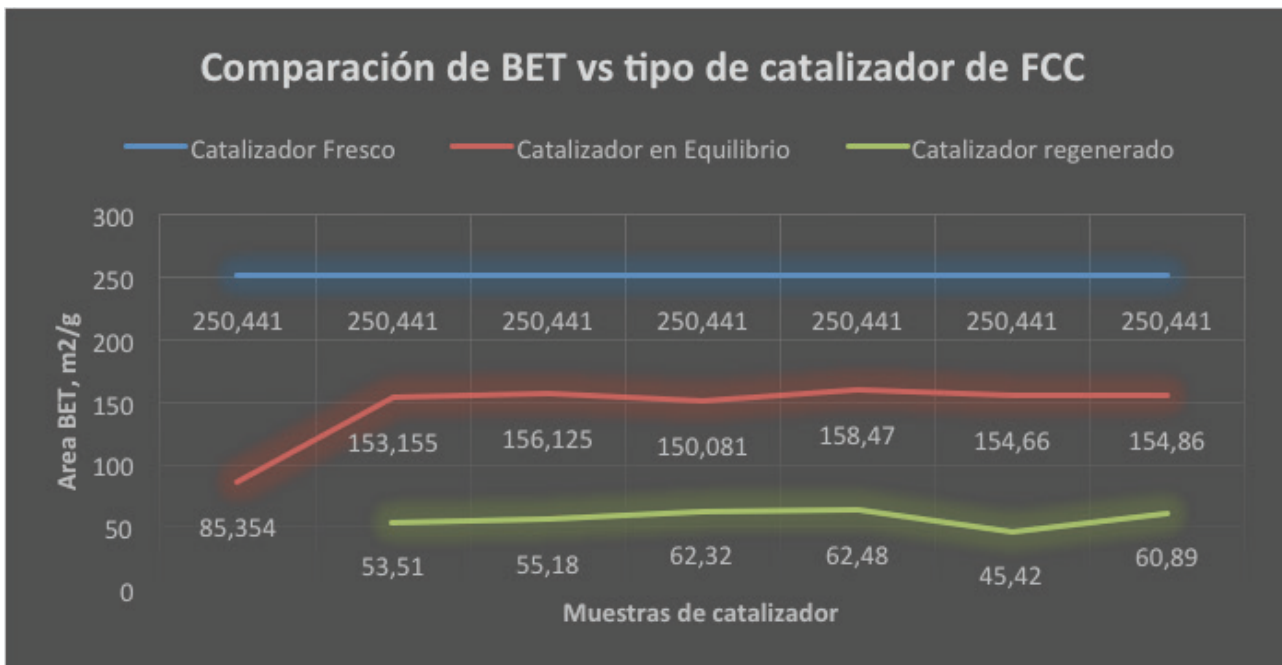


Figura 1. Variación del área de superficie, BET en función de las diferentes muestras de catalizador de FCC.

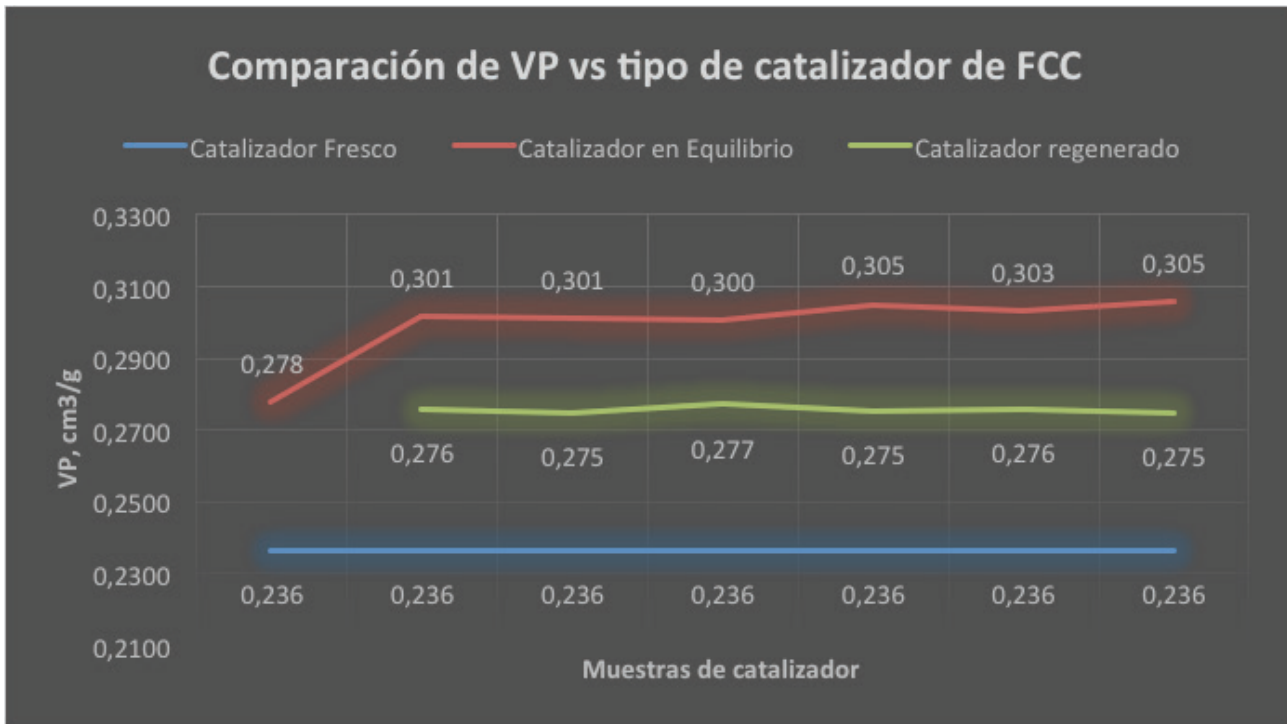


Figura 2. Variación del volumen de poro en función de las diferentes muestras de catalizador de FCC.

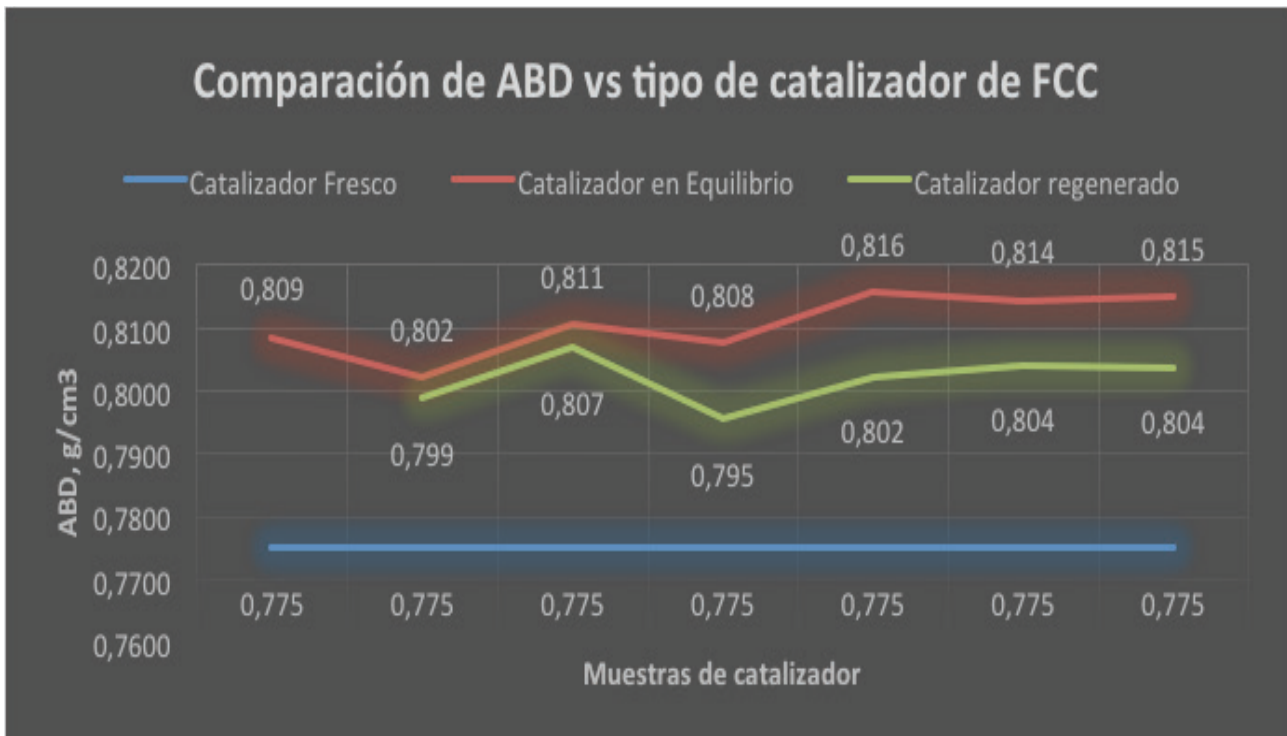


Figura 3. Variación de la densidad volumétrica aparente en función de las diferentes muestras de catalizador de FCC.

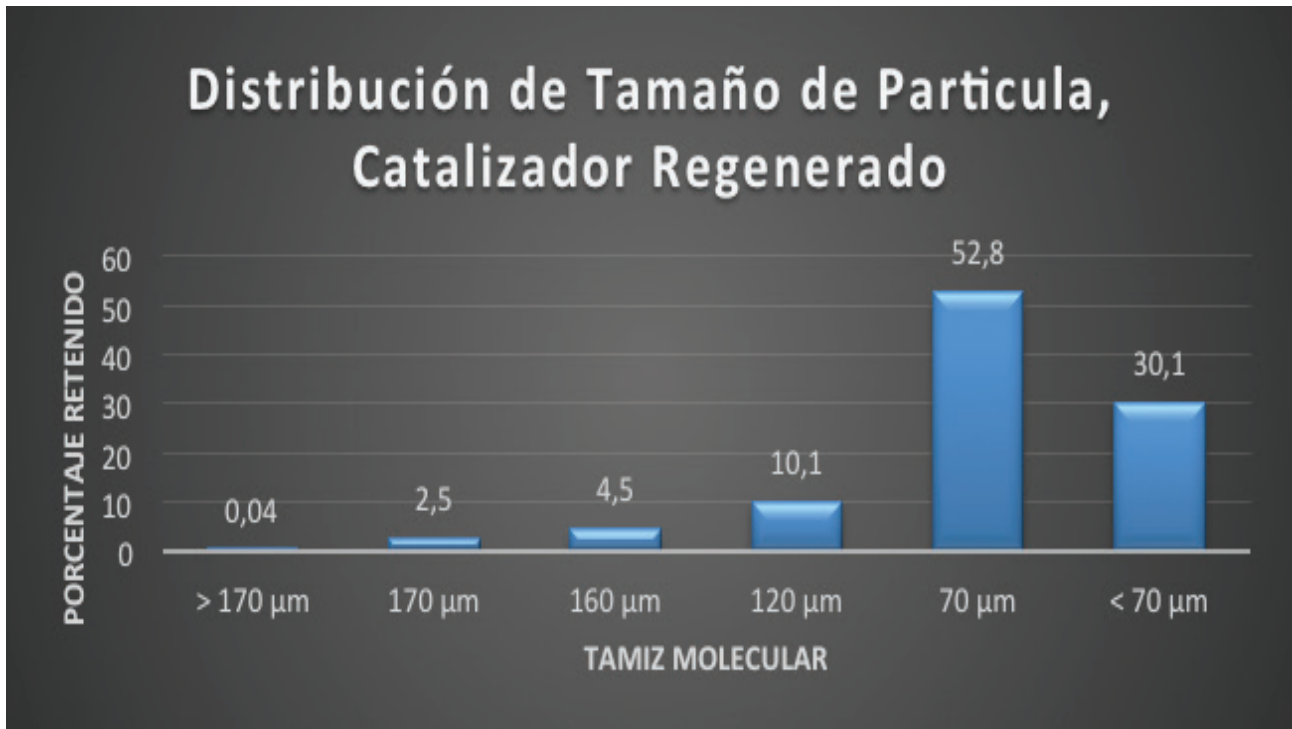


Figura 4. Distribución del tamaño de partícula del catalizador regenerado de FCC.

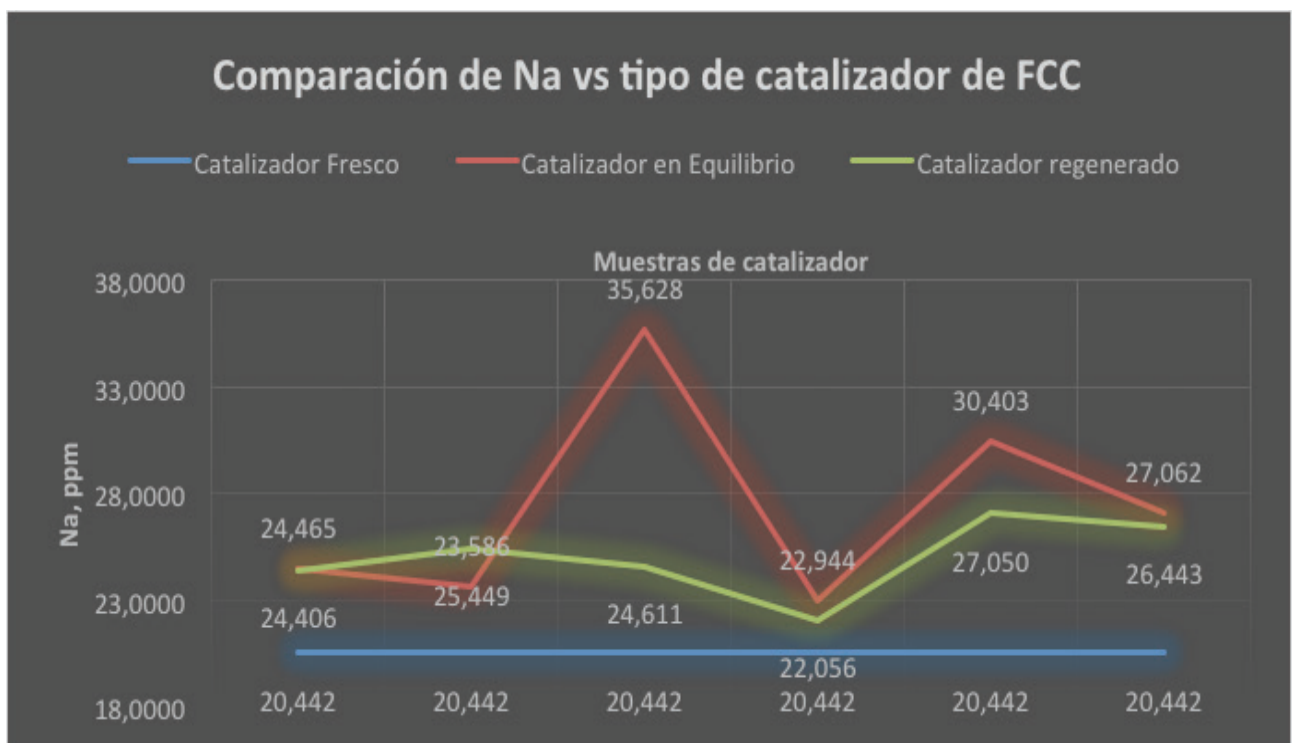


Figura 5. Variación de la concentración de sodio en función de las diferentes muestras de catalizador de FCC.

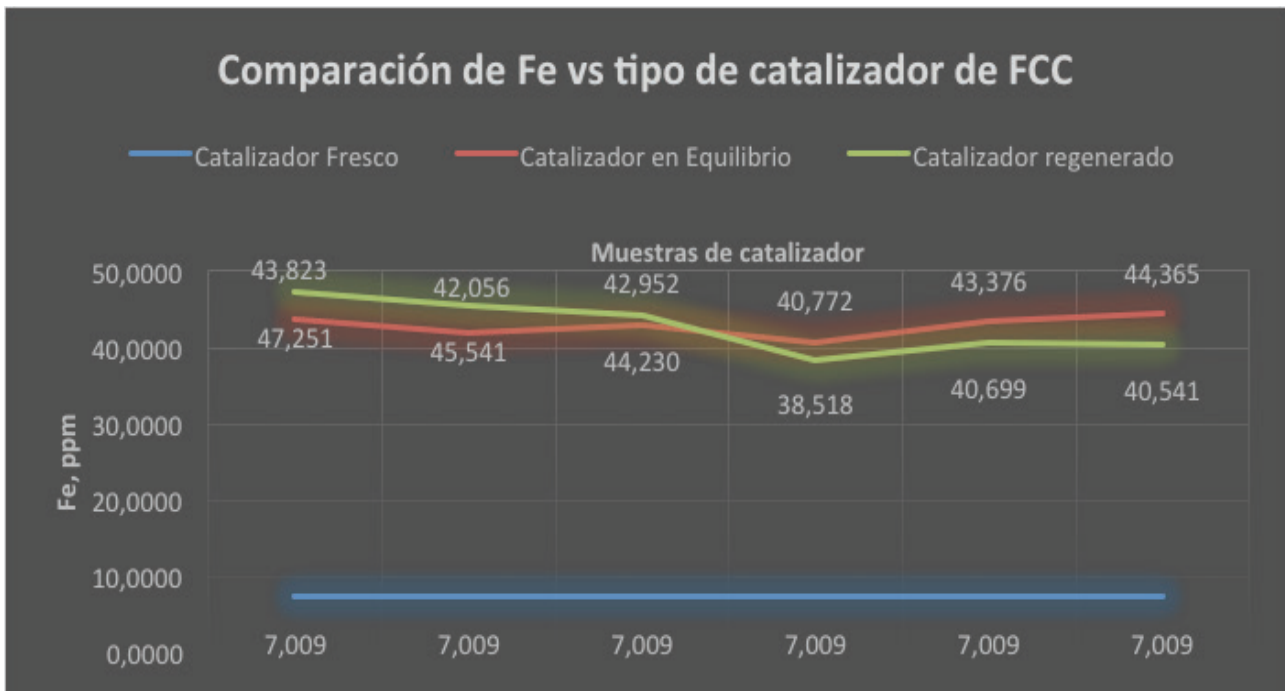


Figura 6. Variación de la concentración de hierro en función de las diferentes muestras de catalizador de FCC.

5. DISCUSIÓN

- El gasóleo analizado presenta una cantidad mínima de metales, tanto alcalinos como pesados, entre los que se ha identificado: hierro y sodio; lo que muestra el ingreso de metales a la carga en la unidad de craqueo catalítico fluidizado y posteriormente se asume el envenenamiento del catalizador utilizado en el proceso, lo que modifica posteriormente el área de superficie, BET y los sitios activos del mismo.
- En los resultados de la determinación de volumen del poro, se puede apreciar que el catalizador fresco tiene un valor de $0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$, mientras que el catalizador en equilibrio de $0,30 \text{ cm}^3/\text{g}$, lo que indica que hay una variación en la porosidad.
- La densidad volumétrica aparente del catalizador tanto fresco, en equilibrio y regenerado tienen la tendencia a permanecer constantes con el paso del tiempo. Al comparar la densidad volumétrica aparente del catalizador fresco, ésta es menor en el de equilibrio y en el regenerado, debido a la presencia de metales que hace que cambie la masa del catalizador.
- En el ensayo de pérdida de material volátil practicado con los diferentes catalizadores, se obtuvieron resultados no concordantes; así el catalizador fresco que no contiene ninguno de los contaminantes pierde el 1,48% en peso, que correspondería a la presencia de humedad; el catalizador regenerado pierde el 0,58% en peso, que se asume es mayoritariamente coque, al igual que en el catalizador de equilibrio cuya pérdida es de 0,22%.
- El análisis de los metales alcalinos y pesados en las diferentes muestras de catalizador tanto fresco, de equilibrio y regenerado, que se realizó mediante el procedimiento de espectrometría de absorción atómica, presenta incrementos de 5 ppm de sodio y 33 ppm de hierro, durante el proceso de craqueo catalítico fluidizado, como se puede apreciar en las figuras 5 y 6. La presencia de níquel y cobalto que no contiene el gasóleo que es la alimentación de la unidad de FCC, se puede justificar su presencia en el catalizador, debido a que provienen de las paredes de la indicada unidad.

- Los resultados de las áreas de superficie, BET, evidencian una vez más la parcial sinterización del catalizador. El catalizador regenerado tiene un área de 60 m²/g, en comparación con la del catalizador fresco que tiene 250 m²/g y la del catalizador de equilibrio 150 m²/g, por lo que se asume que se alcanza el último valor debido a la adición continua de catalizador fresco.

6. CONCLUSIONES

- El envenenamiento principal del catalizador de FCC se debe a la acción principal de sodio como metal alcalino, y, cobre, níquel, hierro, vanadio y zinc como metales pesados, siendo la concentración de estos metales, variables con el paso del tiempo.
- El catalizador de equilibrio del proceso de FCC presenta un valor de área superficial, BET, de 150 m²/g. Se alcanza este valor debido a la adición diaria de catalizador fresco al catalizador regenerado del proceso.
- Existe deposición de coque en el catalizador de FCC, lo que se evidencia mediante el ensayo de pérdidas por volatilidad.
- La presencia de metales como níquel y cobalto en el catalizador tanto de equilibrio como regenerado, provienen de las paredes de la unidad de FCC, ya que el catalizador fresco y el gasóleo no contienen estos metales.
- El contenido de metales como sodio y vanadio, contribuyen a la parcial sinterización del catalizador, debido a que estos actúan originando ablandamientos en los bordes de los catalizadores.

AGRADECIMIENTO

Los autores dejan constancia de su gratitud a Carolina Montero de la Universidad del País Vasco, por su asesoramiento y cuantificación del

área BET. De igual manera a Juan Guerrero de la Refinería Estatal Esmeraldas, por su cooperación en la ejecución, y a Ullrich Stahl por su asesoramiento científico en el desarrollo de esta investigación.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CARRILLO, M.; BENALCÁZAR, E. Evaluación del catalizador de craqueo catalítico fluidizado en proceso, Tesis de grado para la obtención del título de Ingeniero Químico, Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador, 1987, p. 46
- [2] REFINERÍA ESTATAL ESMERALDAS. Catalíticas I, Manual de Operación Unidad Cracking Catalítico y Fraccionamiento, Técnicas Reunidas S.A., Esmeraldas, 2005, p. 1.
- [3] *Ibid.*, p. 34.
- [4] AKZO NOBEL K.T.M. 11804, Determination of apparent bulk density after 600°C, (A.B.D. – 600), Akzo Chemie Nederland B.V., Amsterdam, 1983, p. 2.
- [5] AKZO NOBEL K.T.M. 11816, Determination of pore volumen by wáter titration (after 600°C), AkzoChemie Nederland B.V., Amsterdam, 1983, p. 2.
- [6] AKZO NOBEL K.T.M. 11811, Determination of particle size distribution using micromesh sieves with square holes, Akzo Chemie Nederland B.V., Amsterdam, 1983, p. 2.
- [7] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. APHA 3111B, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, Washington, 1992, pp. 3-14.
- [8] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D4567-

03(2008), Standard Test Method for Single-Point. Determination of Specific Surface Area of Catalysts and Catalyst Carriers Using Nitrogen Adsorption by Continuous

Flow Method – Committee D32 on Catalysts, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 2008, p. 3

APLICACIÓN DE MODELOS MATEMÁTICOS PARA DETERMINAR LA CADUCIDAD DEL ZUMO DE TOMATE DE ÁRBOL

Gabriela Aillón, Eduardo Sánchez
gbiza2@hotmail.com; esanchezs_ec@yahoo.com

Universidad Central del Ecuador. Facultad de Ingeniería Química. Casilla 17-01-3972
Recibido: 15 diciembre 2014 Aceptado: 2 marzo 2015

RESUMEN

Determinación de la caducidad del zumo de tomate de árbol, con ayuda de modelos matemáticos. Para ello, el zumo fue almacenado a la temperatura ambiente y de refrigeración, en envases de plástico y de vidrio, con y sin la adición de antioxidantes. Se determinó la estabilidad del zumo mediante la cuantificación de °Brix, pH, acidez y el análisis sensorial del mismo. Se elaboraron los modelos matemáticos a partir de las características fisicoquímicas medidas experimentalmente, observando que presentan un orden de reacción 2 para la variable °Brix y un orden de reacción 0 para las variables pH y acidez, para todos los tratamientos.

Los modelos matemáticos obtenidos, permiten predecir la caducidad del zumo de tomate de árbol como alimento inocuo y nutritivo en las condiciones estudiadas, observando que la tendencia de sólidos solubles °Brix y acidez es decreciente en función del tiempo, mientras que el pH presenta una tendencia creciente.

PALABRAS CLAVES: Tomate de árbol; *Solanum betaceum*; Deterioro de alimentos; Modelos matemáticos; Almacenamiento; Zumo de frutas.

ABSTRACT

This study is focused on the application of mathematical models for determining the expiration of tree tomato juice. To this end, the juice was stored at both room and cooling temperatures, in both plastic and glass containers, with and without the addition of antioxidants. The stability of the juice was determined by quantifying °Brix, pH, and acidity and by means of a sensory analysis of the juice. Mathematical models were developed from experimentally measured physicochemical characteristics, showing an order of reaction 2 for the °Brix variable and an order of reaction 0 for pH and acidity variables for all treatments.

The mathematical models obtained make it possible to predict the expiration of the tree tomato juice as a safe and nutritious food under the studied conditions and to observe that the trend of soluble solids ° Brix and acidity is to decrease with time, while the pH shows an upward trend.

KEYWORDS: Tree Tomato; *Solanum betaceum*; Food Spoilage; Mathematical Models; Storage; Fruit Juices.

1. INTRODUCCIÓN

El tomate de árbol (*Solanum betaceum Cav.*) es una planta nativa de América del Sur. En el Ecuador, en los últimos años ha tenido una creciente demanda para consumo en fresco y uso industrial, por las características físicas, nutritivas y organolépticas de sus frutos.

Actualmente la gestión de calidad e inocuidad de los alimentos es clave para conseguir la confianza del producto.

La calidad implica muchos aspectos del alimento, como sus características físicas, químicas, microbiológicas, sensoriales, nutricionales y referentes a la inocuidad. En el instante en el cual, uno de estos requisitos se considera como inaceptable, el producto llega al fin de su vida útil.

Los estudios de determinación de la vida útil son fundamentales en el sector alimentario. Se recurre a ellos para lanzar un nuevo producto y para evaluar cómo afectan los cambios de procesos de producción o las reformulaciones en la estabilidad de alimentos ya consumidos.

En los últimos años existe la necesidad de plantear modelos matemáticos, que caractericen a la variación, descomposición, deterioro de los componentes de los alimentos y determinar a qué se debe la finalización de su vida útil.

El objetivo de esta investigación es determinar los factores que influyen en la caducidad del zumo de tomate de árbol, para lo cual se procede a medir los °Brix, pH y acidez a diferentes condiciones de temperatura, con y sin adición de antioxidantes, durante el almacenamiento en dos tipos de envase y determinar los modelos matemáticos que permiten predecir la caducidad del zumo en referencia.

2. CINÉTICA DEL DETERIORO DE LOS ALIMENTOS

“La vida útil de un alimento es el periodo de tiempo en el cual, con unas circunstancias

definidas, el producto mantiene los requisitos de calidad específicos. El concepto de calidad engloba aspectos organolépticos o sensoriales, como el sabor o el olor, nutricionales, como el contenido de nutrientes, o higiénico-sanitarios, relacionados de forma directa con el nivel de seguridad alimentaria.

Estos aspectos hacen referencia a los distintos procesos de deterioro de los elementos: físicos, químicos y microbiológicos, de tal manera que en el momento en el cual alguno de los requisitos de calidad se considera inaceptable, el producto habrá llegado al fin de su vida útil.

Los estudios de determinación de la vida útil deben adaptarse a cada producto concreto para determinar los cambios que experimenta durante su conservación y que influyen en su calidad. Para ello, se toman como referencia los límites establecidos por la ley en cuanto a los resultados analíticos y la valoración de los expertos mediante paneles de cata. Resulta de gran interés develar la variable cuyo cambio identifica el consumidor en primer lugar, que la relaciona con una disminución en la calidad del alimento con cambios de color, sabor, textura o rancidez del producto. En estos estudios, es necesario analizar la velocidad de los procesos de reacción asociada a esas variables, que dependerá en gran medida de las condiciones ambientales”[1].

“La cinética de deterioro de los alimentos se puede expresar matemáticamente aplicando los principios fundamentales de la cinética química. Los cambios de calidad de los alimentos pueden en general, expresarse como una función de la composición de los mismos y de los factores ambientales:

$$\frac{dQ}{dt} = F(C_i, E_j)$$

donde C_i son factores de composición, tales como concentración de algunos compuestos de reacción, enzimas, pH, actividad de agua, así como población microbiana y E_j son factores ambientales tales como temperatura, humedad

relativa, presión total y parcial de diferentes gases y luz entre los más importantes.

La metodología de trabajo consiste en identificar primero las reacciones químicas y biológicas que influyen en la calidad y seguridad del alimento. Entonces a través de un estudio cuidadoso de los componentes del alimento y del proceso, se determinan las reacciones que se consideran que presentan el impacto más crítico”[2].

“Debido a la naturaleza compleja de los alimentos, es difícil determinar mecanismos de las reacciones intermedias que llevan a un particular cambio en la calidad. En la práctica, la degradación de los alimentos y en consecuencia pérdida de vida útil está representada por la pérdida de los requisitos de calidad deseados (Q_d) por ejemplo: nutrientes, sabor característico, etc. o por la formación de factores de calidad indeseables (Q_i), por ejemplo: decoloración, flavor desagradable, etc. Según lo dicho anteriormente, la pérdida de Q_d y la formación de Q_i vendrán expresadas por:

$$-\frac{d[Q_d]}{dt} = k[Q_d]^n \quad (1)$$

$$+\frac{d[Q_i]}{dt} = k'[Q_i]^{n'} \quad (2)$$

donde $[Q_d]$ y $[Q_i]$ son normalmente parámetros químicos, físicos, microbiológicos o sensoriales cuantificables de un sistema alimentario concreto, k y k' son las constantes aparentes o pseudo constantes de velocidad de reacción y n y n' son los órdenes aparentes o pseudo órdenes de la reacción.

Los órdenes y las constantes aparentes de velocidad de reacción se determinan experimentalmente, midiendo las variaciones de $[Q_d]$ y $[Q_i]$ con respecto al tiempo.

Representando gráficamente los valores obtenidos, se podrán trazar las correspondientes curvas o bien ajustar los datos por mínimos cuadrados a la ecuación apropiada” [3].

Para un atributo de calidad Q que disminuya con el tiempo, la ecuación correspondiente es:

$$-\frac{d[Q_d]}{dt} = kQ^n \quad (3)$$

Hay que ser cuidadoso en el momento de tomar la decisión de cuál es el orden aparente apropiado para una determinada reacción.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Preparación de las muestras

Para la realización de la experimentación se utilizaron tomates de árbol de la variedad Anaranjado puntón.

Se seleccionaron frutos de tomate de árbol en estado de madurez aceptable y que no presentaron daños físicos. Se lavaron con agua potable para eliminar impurezas de su superficie, posteriormente se los colocó en agua clorada por dos minutos, se volvió a lavar con abundante agua y finalmente se los dejó secar.

A los frutos secos se los peló para eliminar la cáscara y en un extractor de jugos marca SMC PLATINUM se obtuvo el zumo de tomate de árbol.

Al zumo obtenido se lo dividió en 3 proporciones iguales:

- A la primera, no se le adicionó ningún antioxidante.
- A la segunda, se le adicionó 0,3% en peso de ácido cítrico.
- A la tercera, se le adicionó 0,04% en peso de ácido ascórbico.

Las proporciones de zumos preparadas anteriormente se las colocó en envases de vidrio previamente esterilizados y en envases de plástico PET, desinfectados, para almacenarlos a la

temperatura ambiente (18-20°C) y a la temperatura de refrigeración (4-6°C).

3.2. Diseño experimental

T0: Temperatura ambiente (18-20°C)

T1: Temperatura de refrigeración (4-6°C)

Ax0: sin antioxidante

Ax1: 0,3% Ácido cítrico

Ax2: 0,04% Ácido ascórbico

E0: Envase de plástico, PET

E1: Envase de vidrio

Tabla 1. Codificación de los tratamientos de zumo de tomate de árbol

| Tratamiento | Código |
|-------------|--------|
| T0Ax0E0 | A |
| T0Ax0E1 | B |
| T1Ax0E0 | C |
| T1Ax0E1 | D |
| T0Ax1E0 | E |
| T0Ax1E1 | F |
| T1Ax1E0 | G |
| T1Ax1E1 | H |
| T0Ax2E0 | I |
| T0Ax2E1 | J |
| T1Ax2E0 | K |
| T1Ax2E1 | L |

3.3. Determinación de los parámetros fisicoquímicos del zumo de tomate de árbol

Se midieron cada 24 horas las características fisicoquímicas de todas las muestras del zumo de tomate de árbol:

- Los sólidos solubles, expresados como °Brix mediante la utilización del refractómetro Abbe.
- El pH se determinó utilizando el potenciómetro marca Mettler Toledo.
- Para la determinación de la acidez titulable referida al ácido cítrico, se tomó 1 ml de muestra de zumo se la diluyó con 10 ml de agua destilada. Esta solución se tituló con NaOH 0,1 N, hasta obtener una coloración rosa persistente, de acuerdo al método 942.15A de la AOAC (2010).

3.4. Análisis sensorial

Con este análisis se determinó el tiempo en que el zumo de tomate de árbol con diferentes tratamientos resulta inaceptable para el consumo humano. Se realizaron pruebas de degustación evaluando el color, olor y sabor de los diferentes tratamientos estudiados.

4. RESULTADOS

Tabla 2. Resultados de modelación matemática para °Brix, pH y Acidez del zumo de tomate de árbol durante el almacenamiento a temperatura ambiente (18-20°C)

| Tratamiento | Modelo matemático | R ² | orden de reacción n |
|-------------|--|----------------|---------------------|
| A | $1^{\circ}\text{Brix} = 0,0062 t + 0,0969$ | 0,9055 | 2 |
| | $\text{pH} = 0,161 t + 3,695$ | 0,9755 | 0 |
| | $\% \text{Acidez} = -0,24 t + 1,8112$ | 0,9579 | 0 |
| B | $1^{\circ}\text{Brix} = 0,0053 t + 0,0954$ | 0,8996 | 2 |
| | $\text{pH} = 0,141 t + 3,683$ | 0,9614 | 0 |
| | $\% \text{Acidez} = -0,2368 t + 1,8496$ | 0,9474 | 0 |
| E | $1^{\circ}\text{Brix} = 0,0051 t + 0,0942$ | 0,9388 | 2 |
| | $\text{pH} = 0,1363 t + 3,4371$ | 0,8737 | 0 |
| | $\% \text{Acidez} = -0,1723 t + 2,0881$ | 0,963 | 0 |
| F | $1^{\circ}\text{Brix} = 0,0047 t + 0,0934$ | 0,9406 | 2 |
| | $\text{pH} = 0,1349 t + 3,4012$ | 0,9135 | 0 |
| | $\% \text{Acidez} = -0,1759 t + 2,1144$ | 0,9691 | 0 |
| I | $1^{\circ}\text{Brix} = 0,0048 t + 0,0923$ | 0,9835 | 2 |
| | $\text{pH} = 0,157 t + 3,584$ | 0,9371 | 0 |
| | $\% \text{Acidez} = -0,208 t + 1,9072$ | 0,9043 | 0 |
| J | $1^{\circ}\text{Brix} = 0,0047 t + 0,0906$ | 0,9839 | 2 |
| | $\text{pH} = 0,15 t + 3,571$ | 0,9129 | 0 |
| | $\% \text{Acidez} = -0,208 t + 1,9584$ | 0,8974 | 0 |

Tabla 3. Resultados de modelación matemática para °Brix, pH y Acidez del zumo de tomate de árbol durante el almacenamiento a temperatura de refrigeración (4-6°C)

| Tratamiento | Modelo matemático | R ² | orden de reacción n |
|-------------|--|----------------|---------------------|
| C | $1^{\circ}\text{Brix} = 0,0035 t + 0,0912$ | 0,9845 | 2 |
| | $\text{pH} = 0,0895 t + 3,654$ | 0,9256 | 0 |
| | $\% \text{Acidez} = -0,123 t + 1,8426$ | 0,976 | 0 |
| D | $1^{\circ}\text{Brix} = 0,0032 t + 0,0904$ | 0,9828 | 2 |
| | $\text{pH} = 0,0872 t + 3,6359$ | 0,9331 | 0 |
| | $\% \text{Acidez} = -0,1207 t + 1,8756$ | 0,9563 | 0 |
| G | $1^{\circ}\text{Brix} = 0,0029 t + 0,09$ | 0,973 | 2 |
| | $\text{pH} = 0,1054 t + 3,3213$ | 0,938 | 0 |
| | $\% \text{Acidez} = -0,1367 t + 2,1728$ | 0,9249 | 0 |
| H | $1^{\circ}\text{Brix} = 0,0028 t + 0,089$ | 0,9732 | 2 |
| | $\text{pH} = 0,1041 t + 3,3165$ | 0,9318 | 0 |
| | $\% \text{Acidez} = -0,1312 t + 2,1577$ | 0,9322 | 0 |
| K | $1^{\circ}\text{Brix} = 0,0029 t + 0,0891$ | 0,9789 | 2 |
| | $\text{pH} = 0,0862 t + 3,5822$ | 0,959 | 0 |
| | $\% \text{Acidez} = -0,1218 t + 1,9344$ | 0,9501 | 0 |
| L | $1^{\circ}\text{Brix} = 0,0029 t + 0,0883$ | 0,9847 | 2 |
| | $\text{pH} = 0,0837 t + 3,5702$ | 0,9417 | 0 |
| | $\% \text{Acidez} = -0,1173 t + 1,9457$ | 0,9256 | 0 |

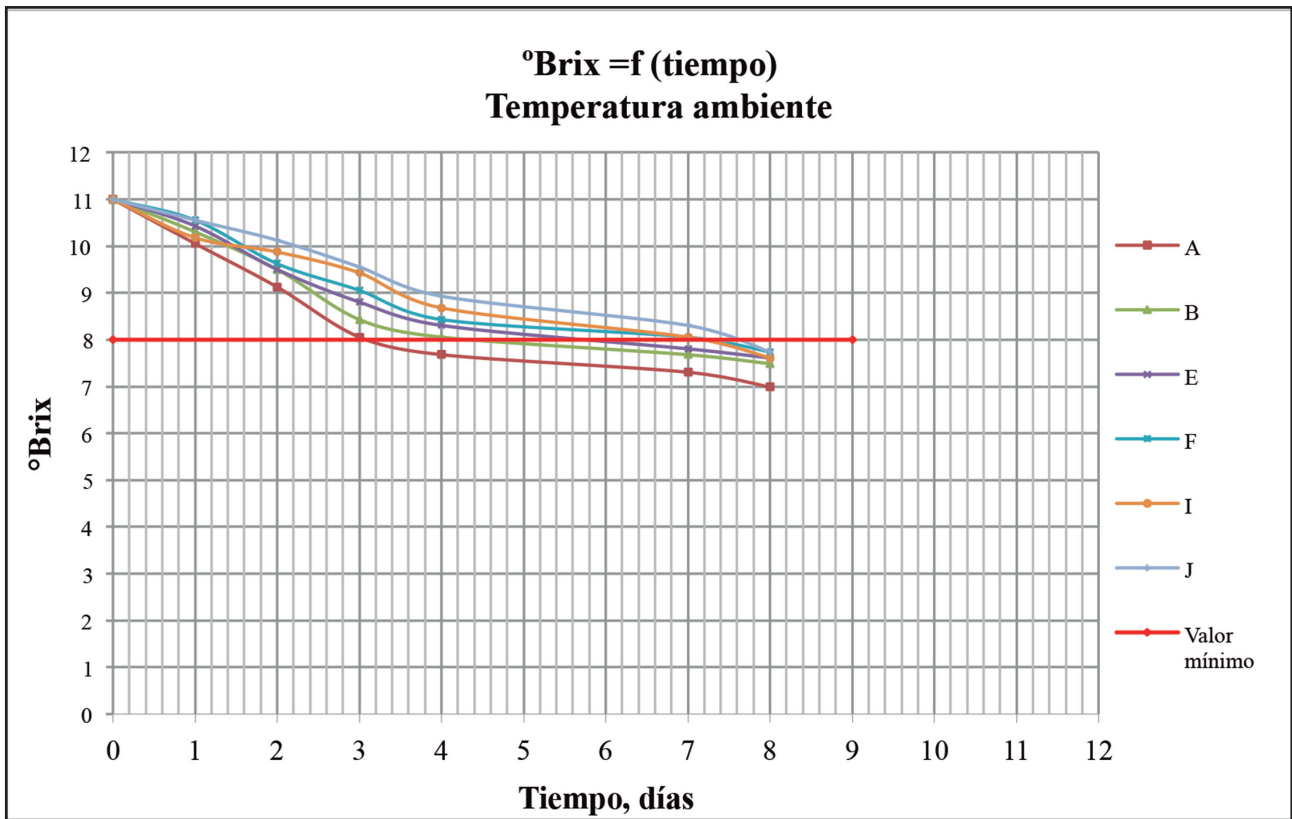


Figura 1. °Brix en función del tiempo a temperatura ambiente.

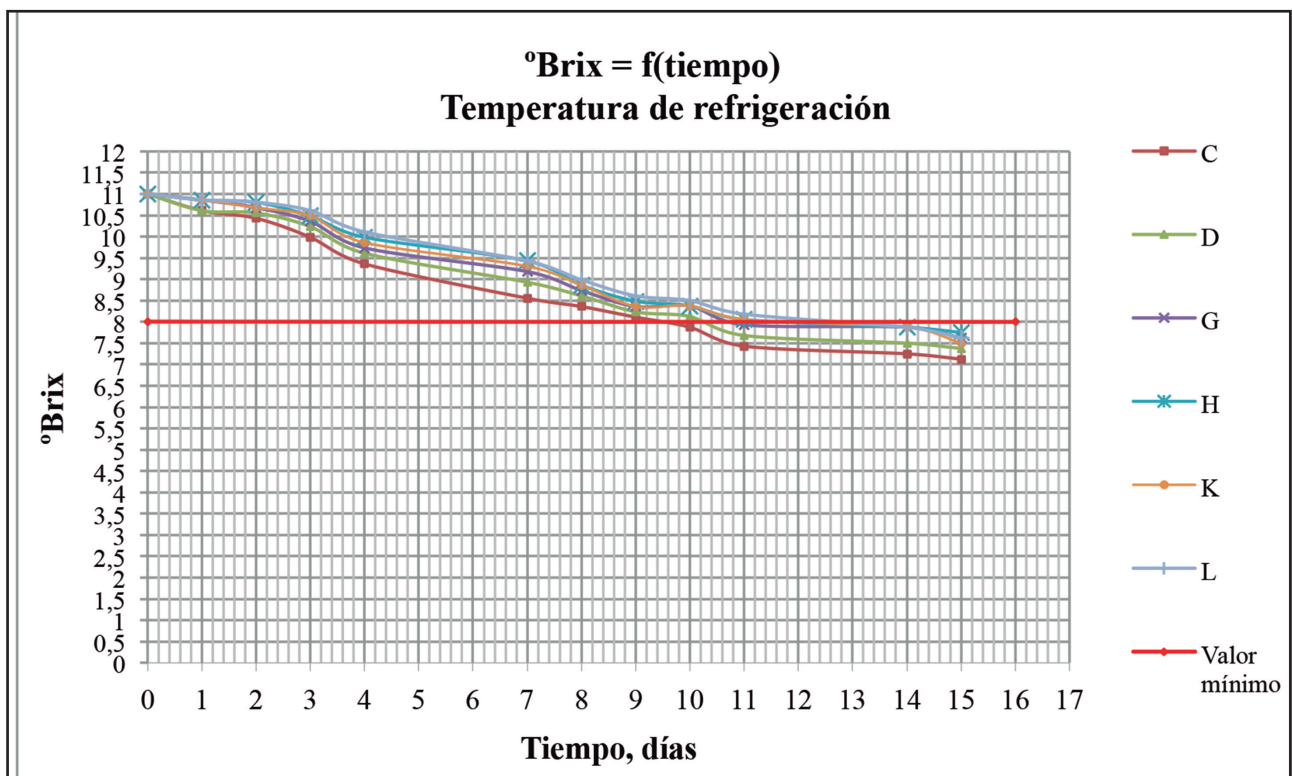


Figura 2. °Brix en función del tiempo a temperatura de refrigeración.

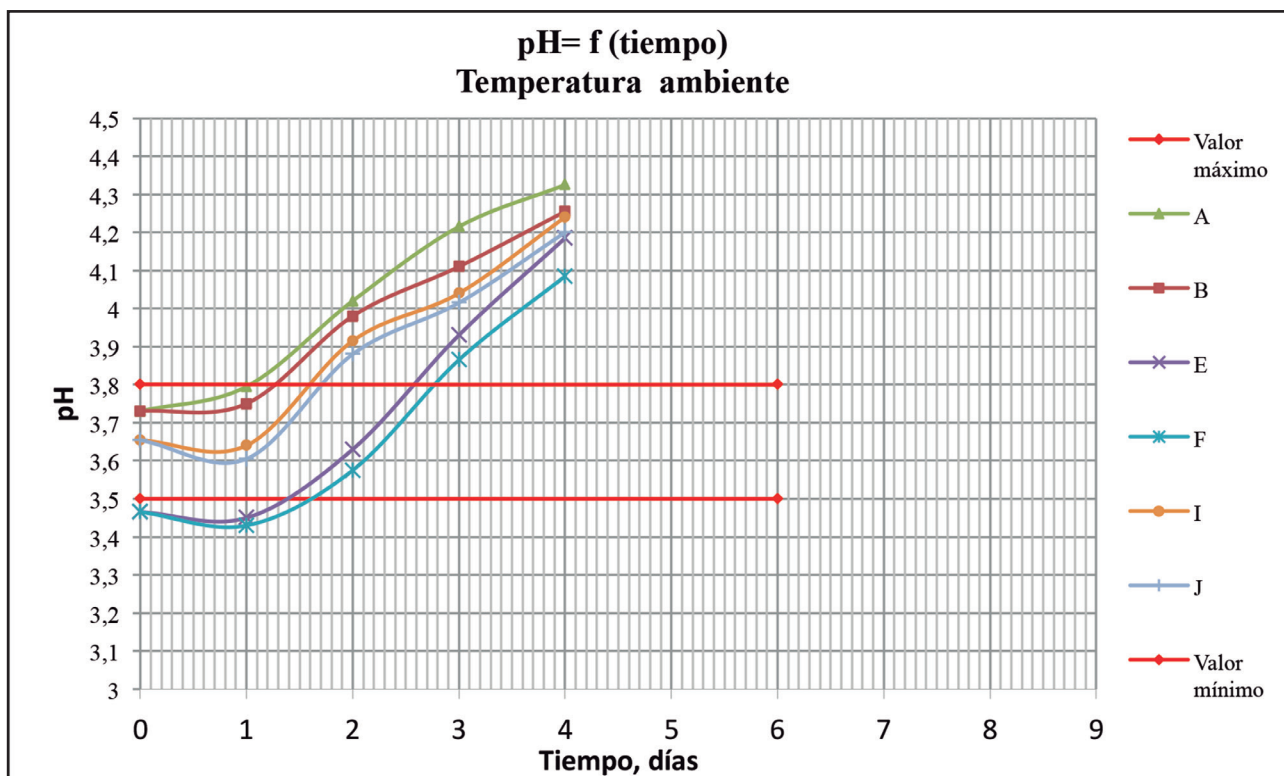


Figura 3. pH en función del tiempo a temperatura ambiente.

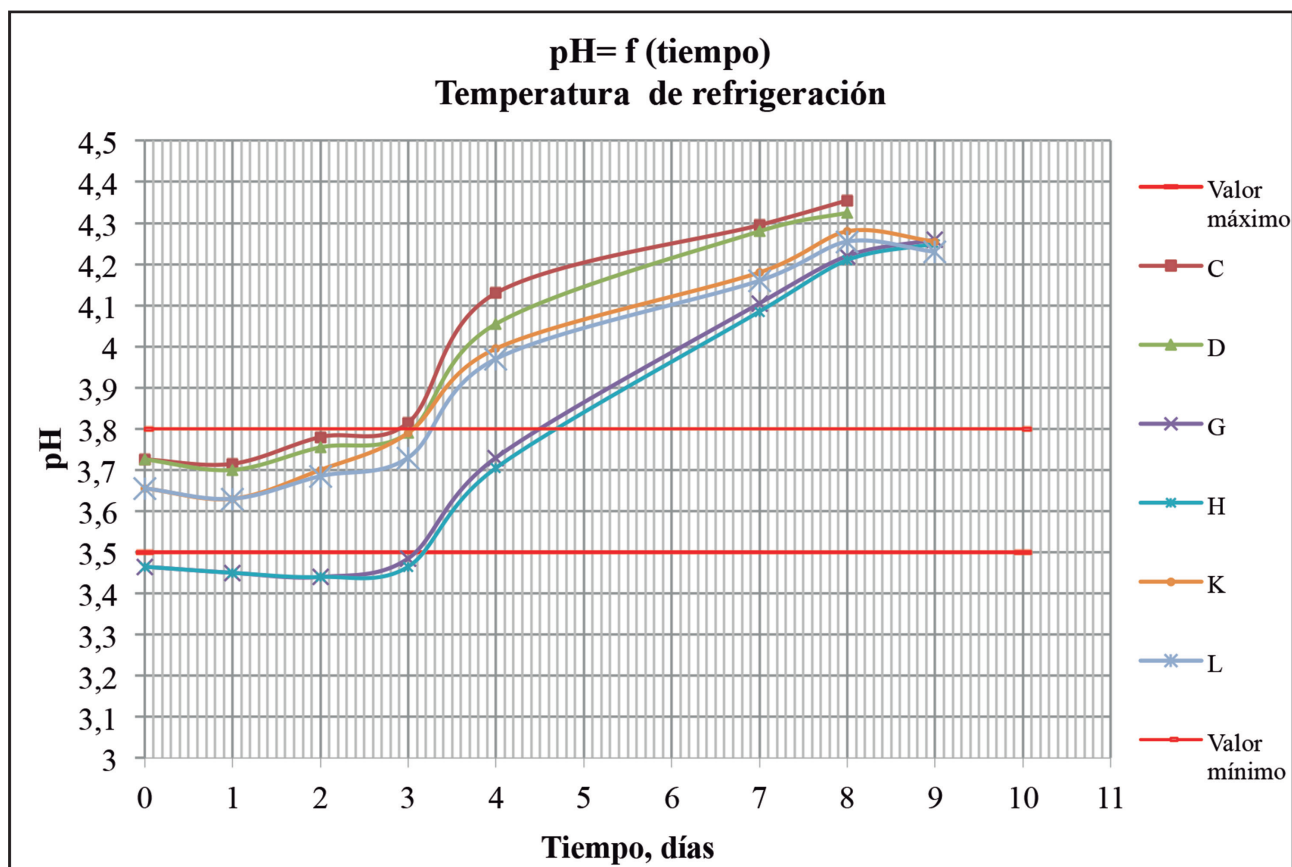


Figura 4. pH en función del tiempo a temperatura de refrigeración.

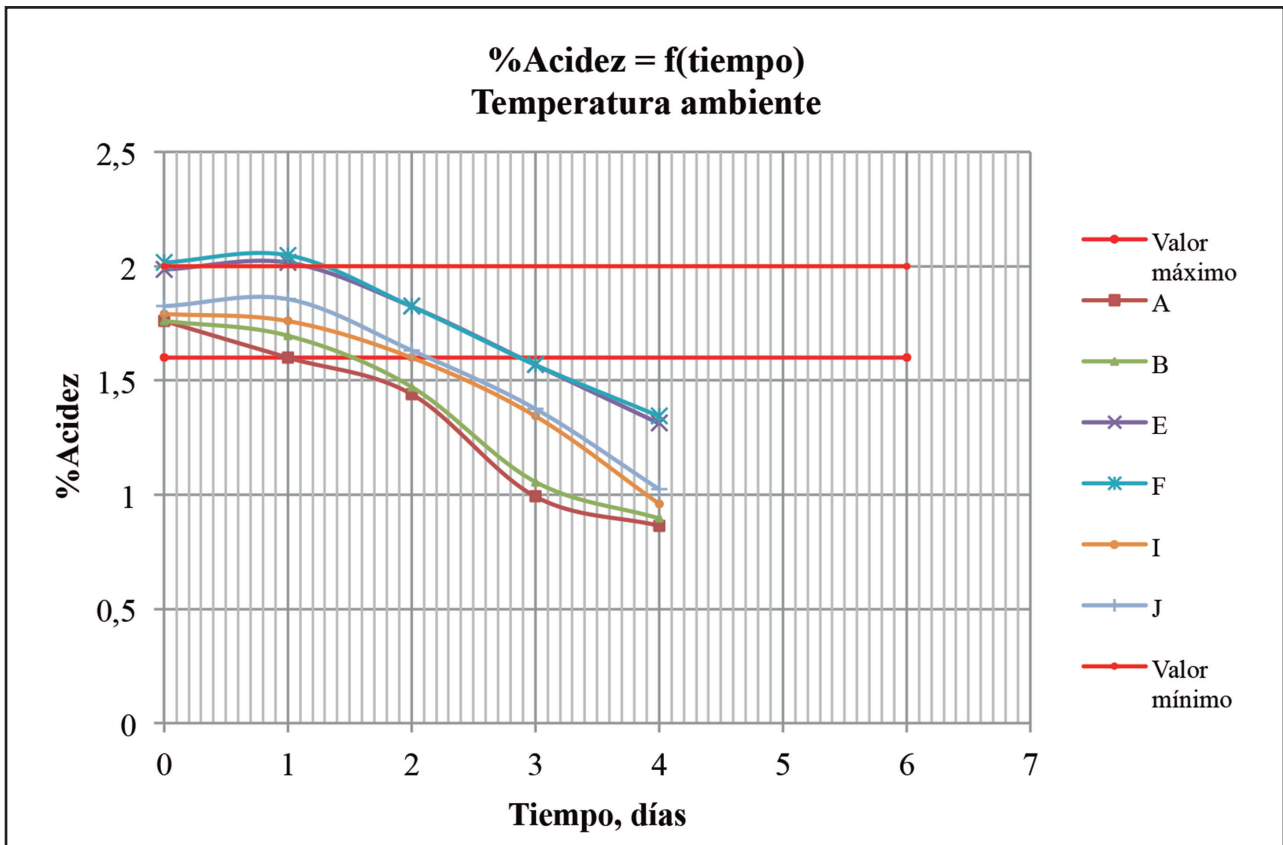


Figura 5. Acidez en función del tiempo a temperatura ambiente.

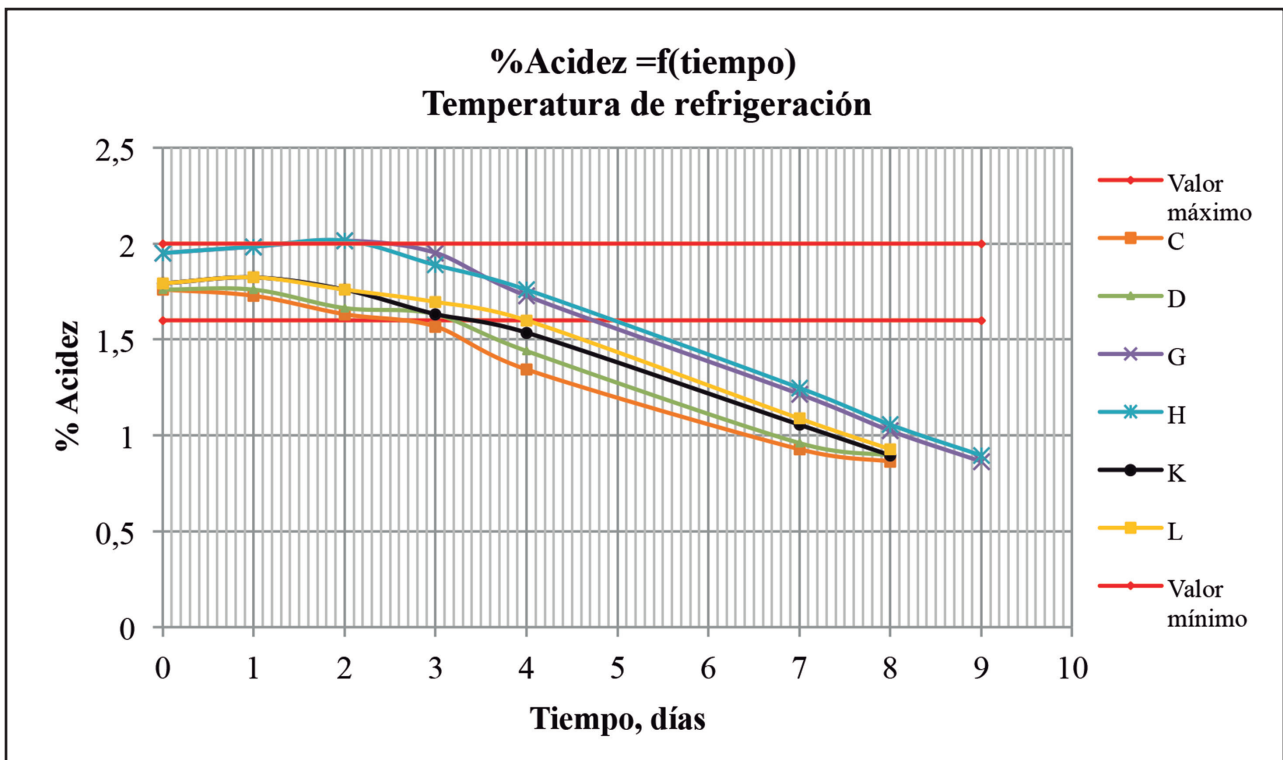


Figura 6. Acidez en función del tiempo a temperatura de refrigeración.

Tabla 4. Resultados del análisis sensorial del zumo de tomate de árbol

| Análisis Sensorial | Tratamiento | Tiempo, días |
|------------------------------|-------------|--------------|
| Temperatura Ambiente | A | 3 |
| | B | 3 |
| | E | 3 |
| | F | 3 |
| | I | 3 |
| | J | 3 |
| Temperatura de Refrigeración | C | 9 |
| | D | 9 |
| | G | 10 |
| | H | 10 |
| | K | 10 |
| | L | 10 |

5. DISCUSIÓN

- Durante la ejecución de la parte experimental del trabajo de investigación para determinar la caducidad del zumo de tomate de árbol en el almacenamiento, la lectura de temperatura ambiente fluctuó entre (18-20°C) y para la refrigeración entre (4-6°C) durante los días de experimentación.
- De acuerdo con los resultados obtenidos y que se indican en las tablas 2 y 3, el orden de reacción encontrado para el parámetro °Brix en todos los tratamientos estudiados del zumo de tomate de árbol, es de segundo orden mientras que para los parámetros pH y % acidez es de orden cero, al obtenerse los mayores factores de correlación. Estas tablas también presentan los modelos matemáticos obtenidos para cada tratamiento.
- En cuanto al análisis de datos como se observa en las figuras 1, 2, 5 y 6, los valores de sólidos solubles °Brix y Acidez de cada uno de los tratamientos estudiados a la temperatura ambiente y de refrigeración disminuyen en

función del tiempo de experimentación, siendo en menor proporción a la temperatura de refrigeración.

- Para el análisis del pH en todos los tratamientos estudiados y mediante las figuras 3 y 4, se puede observar que presenta una tendencia creciente en función del tiempo siendo en menor proporción a la temperatura de refrigeración.
- De acuerdo con el análisis sensorial y observando la tabla 4, el zumo de tomate de árbol con los tratamientos A, B, E, F, I, J fueron rechazados al tercer día por presentar un olor muy desagradable, en cuanto al sabor no se realizó su evaluación porque de acuerdo a los jueces el segundo día ya era muy desagradable; los tratamientos C y D fueron rechazados al noveno día y finalmente los tratamientos G, H, K, L ya eran inaceptables para el consumo al décimo día.

6. CONCLUSIONES

- Los modelos matemáticos obtenidos presentan un orden de reacción 2 para la variable °Brix en todos los tratamientos. Mientras que para las variables pH y porcentaje de Acidez para todos los tratamientos presentan un orden de reacción 0.
- Se concluye que la tendencia de sólidos solubles (°Brix) y acidez en función del tiempo de almacenamiento del zumo de tomate de árbol es decreciente mientras que para el pH la tendencia es creciente, por las figuras resultantes.
- Las mejores condiciones de almacenamiento del zumo de tomate de árbol, tomando en cuenta la aceptabilidad del consumidor, son: en refrigeración (4 a 6°C), tanto en el envase de vidrio o plástico y con adición de antioxidantes, ya que su tiempo de vida útil en almacenamiento fue de 10 días mientras que sin adición de antioxidante fue de 9 días.
- De la investigación realizada se concluye que las variables: temperatura, tiempo de almace-

namiento y la interacción entre éstas, influyen en la evaluación sensorial del color, olor y sabor del zumo en todos los tratamientos; mientras que la adición del antioxidante influye en los atributos color y sabor.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PELAYO, Maite. Vida útil de un alimento. EROSKI CONSUMER. Fundación EROSKI. [en línea]. [Fecha de Consulta: 22 de diciembre de 2012]. Disponible en: <http://www.consumer.es/seguridad-alimentaria/ciencia-y-tecnologia/2010/08/26/195339.php>
2. CASP, A.; ABRIL, J. Procesos de Conservación de Alimentos, Colección Tecnología de alimentos. Ediciones Mundi-Prensa, Segunda edición. 2003. España. p. 55.
3. Ibid., pp. 56-57.

BIBLIOGRAFÍA

- AOAC.2010. Official Methods of Analysis of AOAC International. 18th edition 2005. Current through Revision 3, 2010. USA.
- ALMACHI SIMBAÑA, Mónica Patricia. Análisis de la vida útil de la papaya durante su almacenamiento mediante modelización matemática. Trabajo de grado. Ingeniera Química. Universidad Central del Ecuador. Escuela de Ingeniería Química. s.e. Quito. 2008. 125 p.
- BORJA TITUAÑA, Verónica Elizabeth. Análisis de la vida útil del zumo de naranja durante el almacenamiento. Trabajo de grado. Ingeniera Química. Universidad Central del Ecuador. Escuela de Ingeniería Química. s.e. Quito. 2009. 110 p.
- CASP A., ABRIL J., Procesos de Conservación de Alimentos. Colección Tecnología de alimentos. Ediciones Mundi-Prensa. Segunda edición. 2003. España. 494 p.
- CUBERO, Nuria. Aditivos Alimentarios. Ediciones Mundi-Prensa. 2002. España.
- DURAN MEDINA, Christian Eduardo. Estabilización de zumo de naranja mediante tratamientos combinados presión- temperatura. Trabajo de Grado. Ingeniero Químico. Universidad Central del Ecuador. Escuela de Ingeniería Química. s.e. Quito. 2004. 107 p.
- FRAIZER, W.C. y WESTHOFF, D.C. Microbiología de los alimentos. 4ª edición española. Editorial Acribia S.A. Zaragoza. 1993. 681p.
- JIBAJA M., Hugo. Modelado de la cinética de absorción de aceite durante el proceso de fritura al vacío de hojuelas de tomate de árbol (*Solanum betaceum* Cav.). [en línea]. Escuela Politécnica Nacional. Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria. Quito. Junio 2010. 148 p. Disponible en: <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/2200>
- MORALES BARREZUETA, Nancy Cecilia. Estabilización de jugos de tomate de árbol y babaco. Trabajo de Grado. Ingeniera Química. Universidad Central del Ecuador. Escuela de Ingeniería Química. Quito. EC. 1989. 104 p.
- Instituto Ecuatoriano de Normalización. Norma Técnica Ecuatoriana. NTE INEN 2337:2008. Jugos, pulpas, concentrados, néctares, bebidas de frutas y vegetales. Requisitos. Quito. 2008.
- PRIMO YÚFERA, Eduardo. Química de los alimentos. Editorial Síntesis. España. 1998. 461 p.
- REINA, Carlos. Manejo Postcosecha y evaluación de la calidad para el tomate de árbol. [en línea]. Universidad Sur Colombiana. Facultad de Ingeniería. Programa de Ingeniería Agrícola. 1998. Neiva. [Fecha de Consulta: 11 de diciembre del 2012]. Disponible en: http://www.agronet.gov.co/www/docs_si2/Manejo%20poscosecha%20y%20evaluacion%20de%20la%20calidad%20en%20tomate%20de%20arbol.pdf

- REVELO, J.; PÉREZ, E.; MAILA, M. El Cultivo de Tomate de árbol. Texto de consulta del estudiante. [en línea]. Quito -Ecuador. [Fecha de Consulta: 4 de diciembre del 2012]. Disponible en:
http://www.iniap.gob.ec/nsite/images/documentos/Cultivo%20_tomate_ecologico.pdf
- SANCHO VALLS, Josep. Introducción al análisis sensorial de alimentos. Editorial Alfaomega. México. 2002, 336 p.

EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO CARGA DE LA REFINERÍA ESMERALDAS

Alexandra Torres, Luis Calle
alex.torres0309@gmail.com;lcalle@iquce.edu.ec

Universidad Central del Ecuador. Facultad de Ingeniería Química. Casilla 17-01-3972
Recibido: 2 febrero 2015 Aceptado: 8 de mayo de 2015

RESUMEN

Al petróleo crudo, procedente del oriente ecuatoriano, que se procesa en la Refinería Estatal Esmeraldas se lo evaluó y caracterizó. Para la determinación de las propiedades fisicoquímicas se tomaron las correspondientes muestras y los ensayos se los realizó de acuerdo con los procedimientos de las normas ASTM. Los puntos reales de ebullición, (TBP), se los obtuvo en una columna de destilación TBP de POLIDIST, Modelo PETRODIST 200 S. De este modo se obtuvieron: temperatura de cabeza y volumen de cada fracción destilada con los que, se graficó la curva de puntos de ebullición verdadera permitiendo conocer el rendimiento en combustibles livianos, medios y pesados. De igual manera se hizo la determinación de las propiedades fisicoquímicas de las diferentes fracciones obtenidas.

De los resultados obtenidos, el crudo carga tiene: un factor de caracterización Kuop de 11,55, lo que indica una base de hidrocarburos mixta, con un volumen de destilado de 70,95% a 506°C del cual, el 14,45% corresponde a naftas; 12,60% a queroseno; 9,10% a diésel; 34,80% a gasóleo y 29,05% a residuo. El contenido de azufre presente en las fracciones se lo debe considerar por la implicación que tiene tanto en la corrosión de los equipos como en la desactivación de los catalizadores.

PALABRAS CLAVES: Petróleo crudo; Refinería Estatal Esmeraldas; Caracterización fisicoquímica; Ensayos ASTM; Destilación TBP; Evaluación.

ABSTRACT

Crude oil originating in the Ecuadorian Amazon and processed in the State Esmeraldas Refinery was evaluated and characterized. In order to determine its physicochemical properties, samples were taken and tests were done according to ASTM procedures. The actual boiling points (TBP) were obtained in a distillation column TBP of POLIDIST, Model PETRODIST 200 S. In this way there were obtained: head temperature and the volume of each distilled fraction, with which the curve of the true boiling points were plotted, making it possible to know the performance of light, medium and heavy fuels. Similarly, a determination of the physicochemical properties of the different fractions obtained was made.

From the results obtained, it was determined that the crude load has: a characterization factor Kuop of 11.55, which indicates a mixed hydrocarbon base with a distillate volume of 70.95% at 506°C, of which 14.45% corresponds to naphtha, 12.60% to kerosene, 9.10% to diesel; 34.80% to gasoil, lea-

ving a residue of 29.05%. The sulfur content found in the fractions must be taken into consideration since it could cause the corrosion of the equipment as well as the deactivation of the catalysts.

KEYWORDS: Crude oil; State Esmeraldas Refinery; Physicochemical characterization; ASTM Tests; TBP Distillation; Evaluation.

1. INTRODUCCIÓN

El Crudo de Carga que se procesa en la Refinería Estatal Esmeraldas, es una mezcla compuesta de petróleos procedentes de diferentes pozos que cambian en función del tiempo; por lo tanto es necesario realizar periódicamente una caracterización fisicoquímica global, que permita determinar sus propiedades, composición e impurezas, y junto con una destilación de puntos de ebullición verdaderos (TBP), se determine el rendimiento en sus fracciones características, además de la determinación de propiedades fisicoquímicas de cada uno de estos cortes. La evaluación y caracterización total del crudo que se procesa en la Refinería Estatal Esmeraldas, se lo realiza en forma parcial, debido a que los laboratorios nacionales no disponen del equipamiento necesario para obtener los puntos reales de ebullición y la caracterización de fracciones, en síntesis para hacer el LIBRO DE LOS CRUDOS, conocido en el léxico de los refinadores como el "ASSAY del petróleo". El presente estudio contribuye a actualizar la información de interés en el área de la refinación del petróleo y abre la opción para futuros estudios de otros crudos.

La caracterización fisicoquímica de los cortes de base ligeras: tanto naftas livianas como pesadas, fracciones medias: queroseno y diésel, y combustibles pesados: gasóleos ligeros y pesados de vacío, se realizó mediante los procedimientos de las normas ASTM.

De los resultados obtenidos, se aprecia que se trata de un crudo y fracciones de base mixta, con un alto contenido de azufre en las fracciones preparadas a partir de los cortes de la "destilación TBP", por lo que sería necesario de procesos de desulfuración, para que los productos cumplan con las especificaciones vigentes referidos al contenido de azufre.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Muestreo

El estudio parte con la toma de muestra del crudo de carga en la Refinería Estatal Esmeraldas, de acuerdo con la Norma ASTM D 4057 "Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products". Manual Pipeline Sampling.

2.2 Destilación TBP

Mediante la aplicación de la Norma ASTM D 5236 "Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill)", se obtuvo a partir del petróleo, los diferentes cortes de la destilación TBP en pequeños intervalos de puntos de ebullición y luego a partir de éstos se prepararon las diferentes fracciones características necesarias para su evaluación.

2.3. Caracterización fisicoquímica

Para la caracterización fisicoquímica del crudo de carga, de sus cortes y fracciones características, se realizaron los diferentes ensayos fisicoquímicos de acuerdo a las normas ASTM INTERNATIONAL.

3. RESULTADOS

Los datos obtenidos en este estudio, se los corrigió a la presión de 1 atm y temperatura de 15,6°C, pero para los que sean pertinentes esta transformación.

3.1 Caracterización fisicoquímica y análisis cromatográfico del crudo de carga

La Tabla 1 contiene las propiedades fisicoquímicas del crudo de carga de la Refinería Estatal Esmeraldas.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del crudo de carga

| Propiedad | Procedimiento | Resultado |
|--------------------------------------|----------------|-----------|
| Densidad API a 15,6°C | ASTM- D287 | 24,6 |
| Densidad Relativa a 15,6°C | ASTM D- 1298 | 0,9065 |
| Factor de caracterización, Kuop | UOP - 375 | 11,55 |
| Viscosidad Cinemática, cSt | ASTM D- 445 | |
| a 25 °C | | 75,64 |
| a 40 °C | | 38,28 |
| a 50 °C | | 24,60 |
| a 100 °C | | 6,81 |
| Punto de vertido,°C | ASTM D- 97 | -37 |
| Punto de inflamación,°C | ASTM D- 56 | 10,4 |
| Presión de vapor reid, kPa | ASTM D- 323 | 22,75 |
| Residuos carbonosos Conradson,%peso | ASTM D- 189 | 8,6971 |
| Residuos carbonosos Ramsbotton,%peso | ASTM D- 524 | 7,0000 |
| Cenizas,%peso | ASTM D- 482 | 0,0482 |
| Insolubles en normal heptano,%peso | ASTM D- 3279 | 9,27 |
| Parafinas,%peso | DIN EN 12606-1 | 2,33 |
| Impurezas | | |
| Agua,%volumen | ASTM D- 4006 | 0,20 |
| Agua y sedimentos, %volumen | ASTM D- 4007 | 0,25 |
| Sedimentos, %peso | ASTM D- 487 | 0,0184 |
| Azufre, %masa | ASTM D- 4294 | 1,3564 |
| Sal,lbNaCl/1000BBL crudo | ASTM D- 3230 | 9,47 |
| Nitrógeno total, ppm | HACH- 875 | 2423,42 |
| Metales | | |
| Hierro, mg/l | ASTM D- 5863 | 0,465 |
| Cobre, mg/l | | <0,05 |
| Níquel, mg/l | | 4,32 |
| Vanadio, mg/l | | 9,008 |
| Sodio, mg/l | | 0,041 |

En la Tabla 2 consta el análisis cromatográfico de los componentes livianos presentes en el crudo de carga.

Tabla 2. Análisis DHA de los componentes livianos presentes en el crudo de carga

| Componente | % peso |
|--|---------------|
| Etano C ₂ H ₆ | 0,0094 |
| Propano C ₃ H ₈ | 0,0817 |
| n-Butano C ₄ H ₁₀ | 0,2564 |
| i-Butano C ₄ H ₁₀ | 0,0720 |
| Total | 0,4195 |
| n-Pentano C ₅ H ₁₂ | 0,3750 |
| i-Pentano C ₅ H ₁₂ | 0,3149 |
| >Hexano C ₆ H ₁₄ | 7,8021 |
| Total | 8,4920 |

3.2 Resultados de la destilación TBP del crudo de carga y propiedades de las fracciones obtenidas.

En la tabla 3 se indican los resultados de destilación TBP y las propiedades principales de las fracciones obtenidas.

Tabla 3. Propiedades de las fracciones obtenidas por destilación TBP del crudo de carga

| Intervalo de Ebullición, °C | Temperatura media ponderada, °C | %Volumen acumulado | %Masa acumulado | Índice de refracción | Azufre, ppm | Peso molecular | Densidad relativa a 15,6°C | Densidad relativa a 20°C | Factor de caracterización Kuop | Índice de correlación |
|-----------------------------|---------------------------------|--------------------|-----------------|----------------------|-------------|----------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 42-57 | 50 | 0,30 | 0,19 | 1,392 | 23 | 88 | 0,6899 | 0,6943 | 12,09 | 20,77 |
| 57-72 | 65 | 1,70 | 1,29 | 1,39 | 32 | 95 | 0,6983 | 0,6859 | 12,13 | 18,04 |
| 72-87 | 80 | 2,50 | 1,93 | 1,393 | 32 | 96 | 0,6989 | 0,6948 | 12,30 | 12,18 |
| 87-102 | 95 | 3,45 | 2,66 | 1,397 | 69 | 100 | 0,7058 | 0,7016 | 12,35 | 9,85 |
| 102-117 | 110 | 4,95 | 3,92 | 1,403 | 108 | 110 | 0,7171 | 0,7131 | 12,32 | 9,98 |
| 117-132 | 125 | 7,05 | 5,63 | 1,408 | 168 | 120 | 0,7285 | 0,7244 | 12,28 | 10,61 |
| 132-147 | 140 | 9,35 | 7,54 | 1,413 | 252 | 125 | 0,7413 | 0,7371 | 12,22 | 12,23 |
| 147-162 | 155 | 12,95 | 10,49 | 1,419 | 475 | 135 | 0,7533 | 0,7493 | 12,17 | 13,78 |
| 162-177 | 170 | 13,45 | 10,86 | 1,432 | 780 | 140 | 0,7807 | 0,7773 | 11,87 | 22,90 |
| 177-192 | 185 | 14,45 | 11,73 | 1,436 | 1150 | 152 | 0,7829 | 0,7794 | 11,97 | 20,34 |
| 192-207 | 200 | 16,75 | 13,74 | 1,437 | 1191 | 160 | 0,7900 | 0,7869 | 11,99 | 20,33 |
| 207-222 | 215 | 18,75 | 15,44 | 1,442 | 1606 | 170 | 0,7987 | 0,7955 | 11,99 | 21,27 |
| 222-237 | 230 | 18,85 | 16,78 | 1,447 | 2204 | 185 | 0,8105 | 0,8072 | 11,93 | 23,88 |
| 237-252 | 245 | 22,85 | 20,40 | 1,455 | 2799 | 190 | 0,8234 | 0,8201 | 11,86 | 27,21 |
| 252-267 | 260 | 27,05 | 24,15 | 1,458 | 2731 | 200 | 0,8287 | 0,8258 | 11,90 | 27,07 |
| 267-282 | 275 | 31,25 | 27,99 | 1,464 | 3841 | 210 | 0,8435 | 0,8405 | 11,80 | 31,57 |
| 282-297 | 297 | 34,65 | 31,07 | 1,470 | 3465 | 235 | 0,8502 | 0,8472 | 11,86 | 31,25 |
| 312-327 | 320 | 36,15 | 32,23 | 1,483 | 4691 | 250 | 0,8722 | 0,8690 | 11,72 | 38,42 |
| 327-342 | 335 | 38,35 | 34,26 | 1,486 | 10225 | 260 | 0,8772 | 0,8740 | 11,75 | 38,80 |
| 342-357 | 350 | 42,65 | 38,41 | 1,488 | 10974 | 280 | 0,8834 | 0,8805 | 11,76 | 39,80 |
| 357-372 | 365 | 47,35 | 42,85 | 1,492 | 11949 | 295 | 0,8899 | 0,8871 | 11,77 | 41,02 |
| 372-387 | 380 | 51,25 | 48,40 | 1,496 | 11978 | 310 | 0,8964 | 0,8935 | 11,77 | 42,33 |
| 387-402 | 395 | 54,85 | 53,71 | 1,50 | 13563 | 310 | 0,9200 | 0,9170 | 11,56 | 51,84 |
| 402-417 | 410 | 58,65 | 57,49 | - | 14093 | 342 | 0,9218 | 0,9188 | 11,62 | 51,12 |
| 417-447 | 432 | 59,15 | 57,98 | - | 15396 | 370 | 0,9380 | 0,9349 | 11,54 | 56,49 |
| 447-462 | 455 | 61,55 | 59,69 | - | 15398 | 390 | 0,9582 | 0,9549 | 11,42 | 63,92 |
| 462-477 | 470 | 64,55 | 62,36 | - | 15777 | 410 | 0,9607 | 0,9571 | 11,47 | 63,77 |

3.3 Destilación TBP del crudo de carga y propiedades características de los cortes

En las figuras que se indican a continuación se puede apreciar los datos obtenidos experimentalmente.

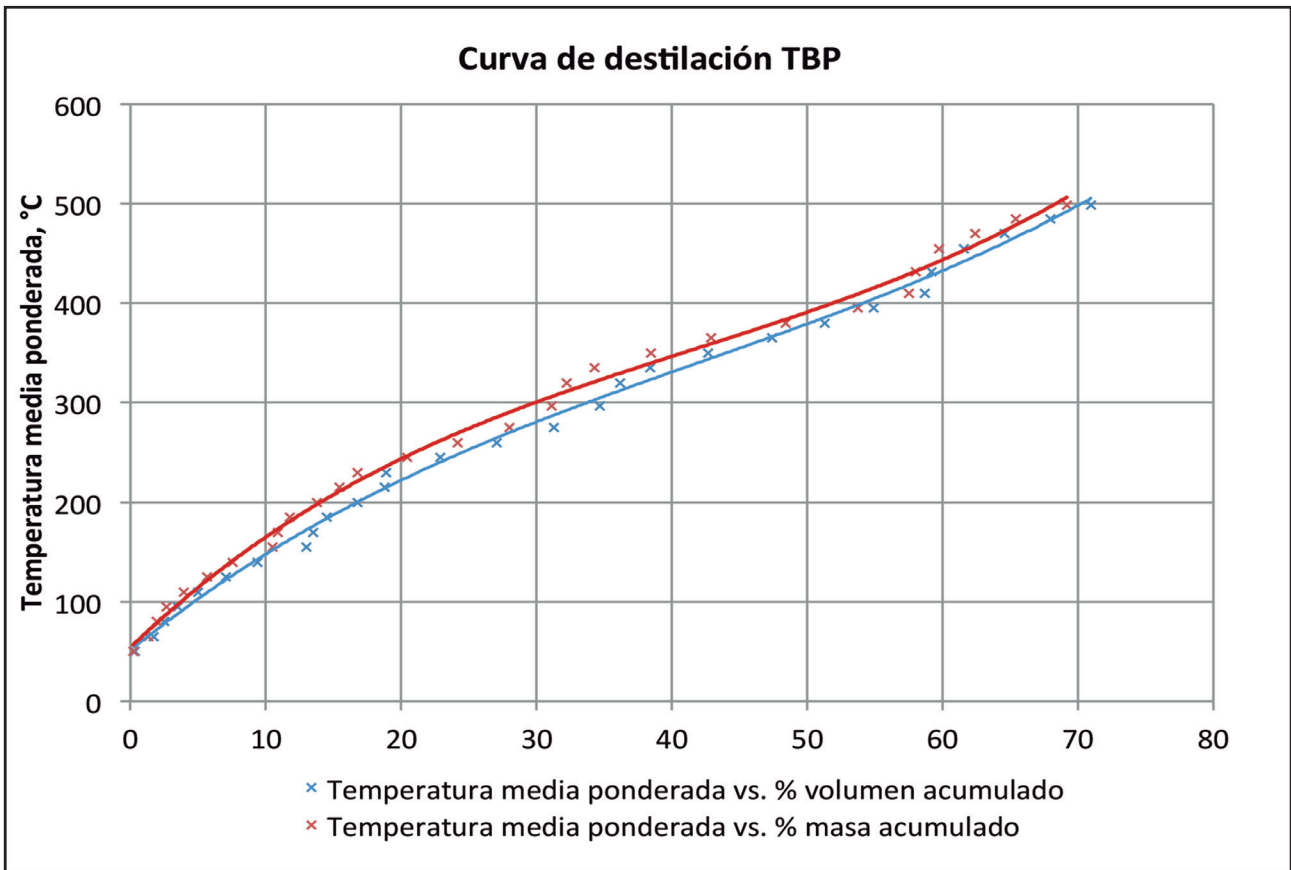


Figura 1. Curva de destilación TBP del crudo de carga.

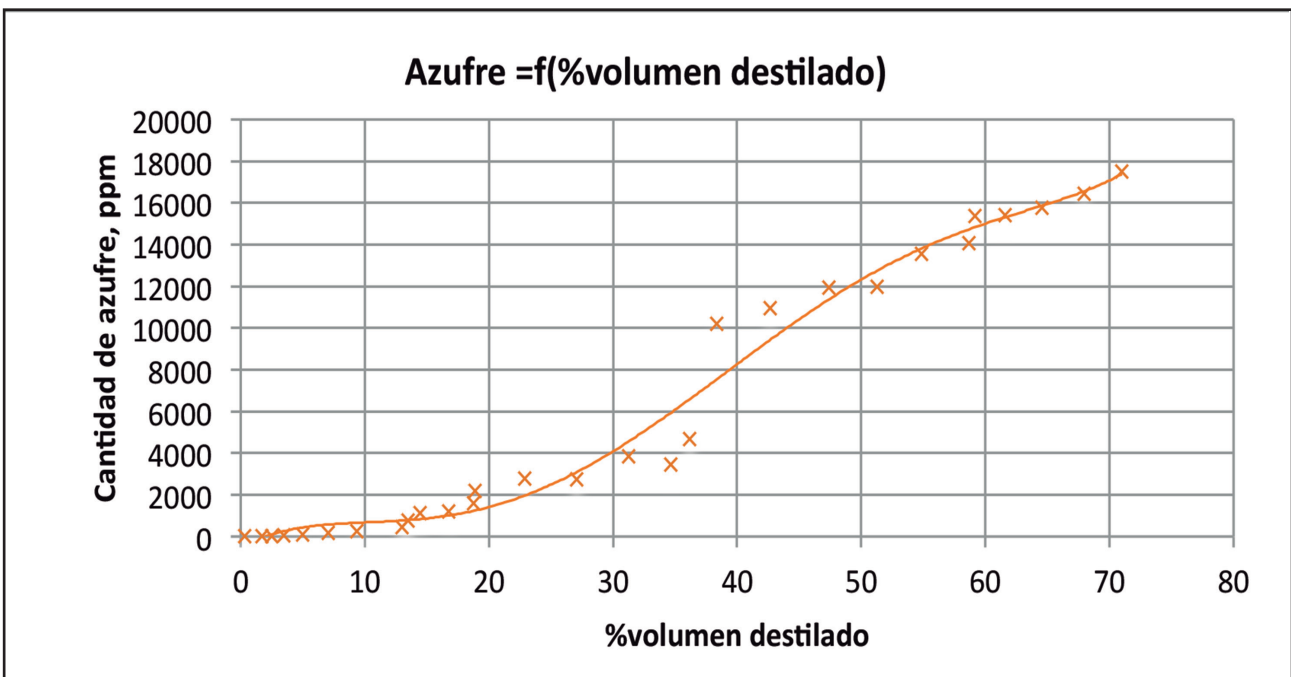


Figura 2. Contenido de azufre presente en las fracciones obtenidas por destilación TBP.

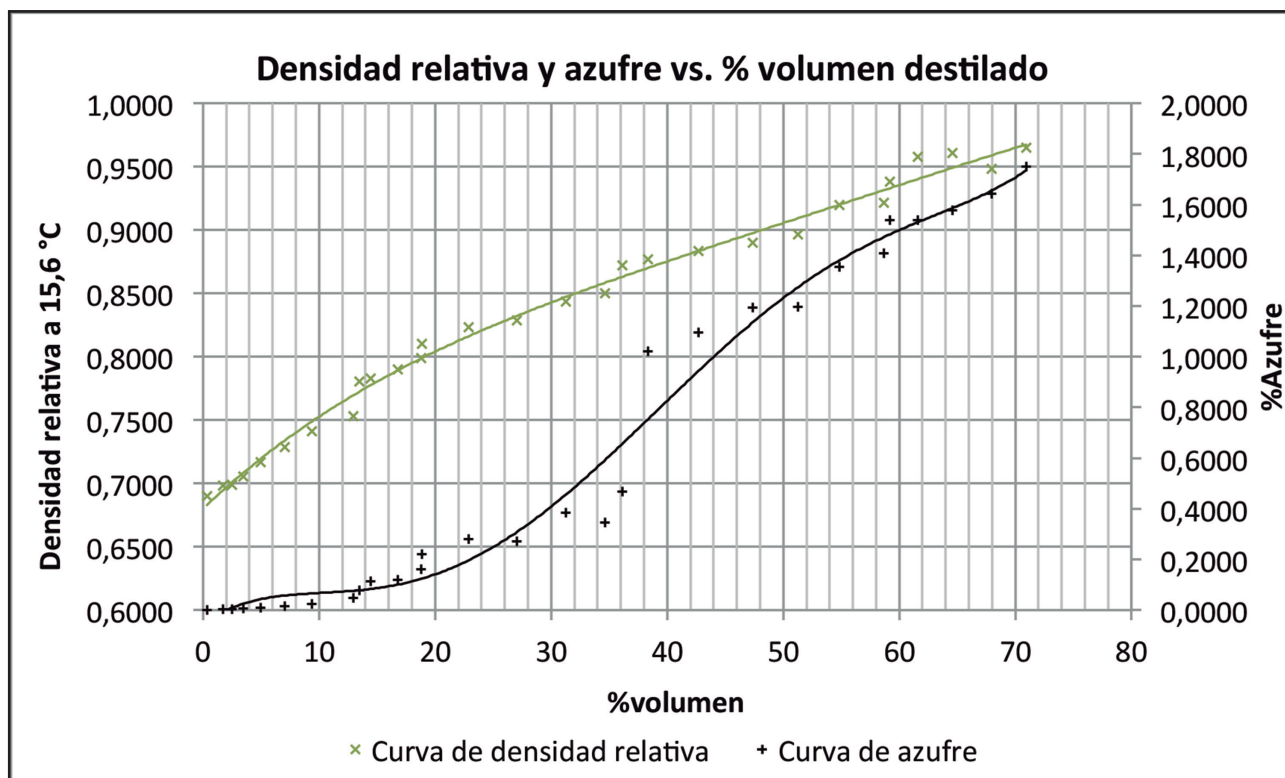


Figura 3. Comparación de la densidad relativa y contenido de azufre de los diferentes cortes vs. %volumen recuperado del crudo de carga.

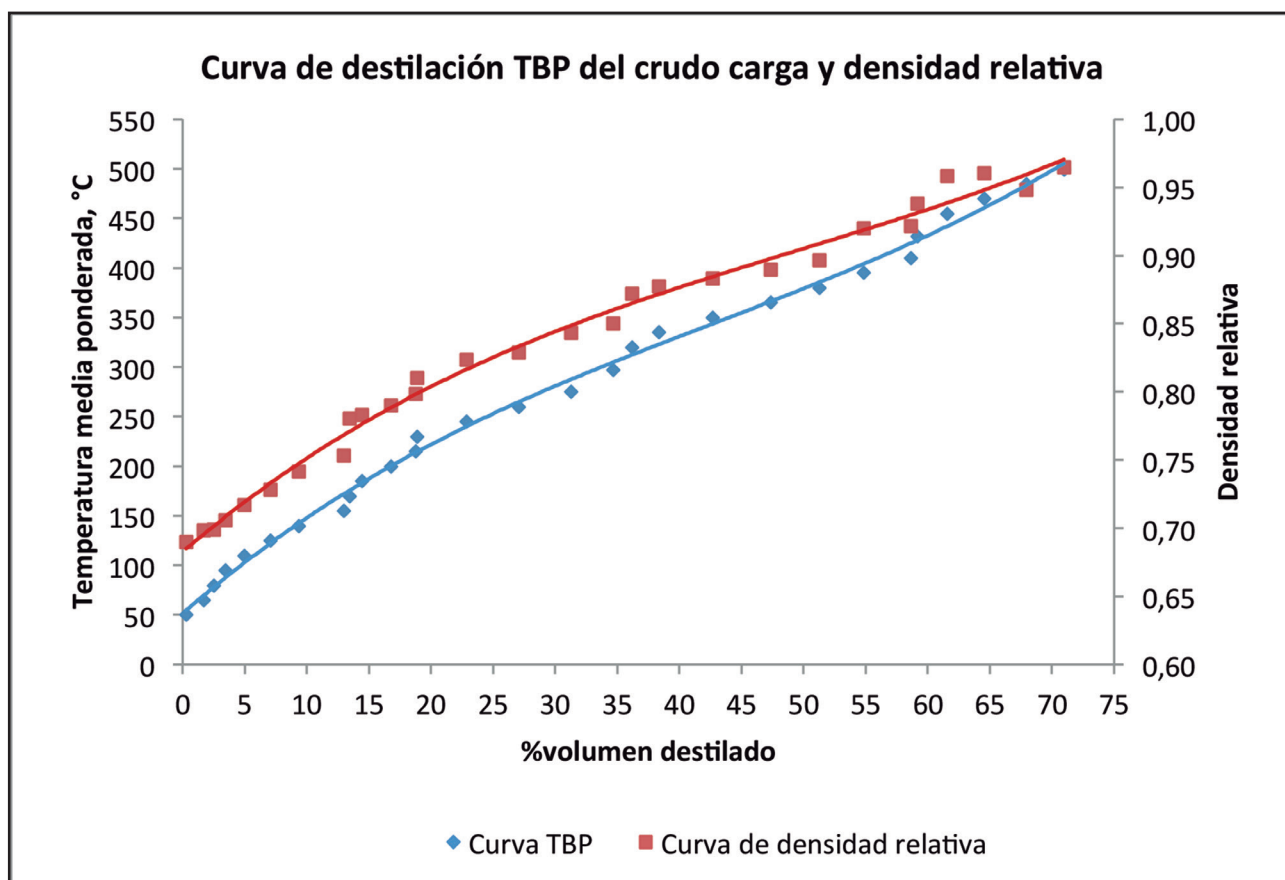


Figura 4. Comparación entre las curvas de destilación TPB y la de densidad relativa del crudo de carga.

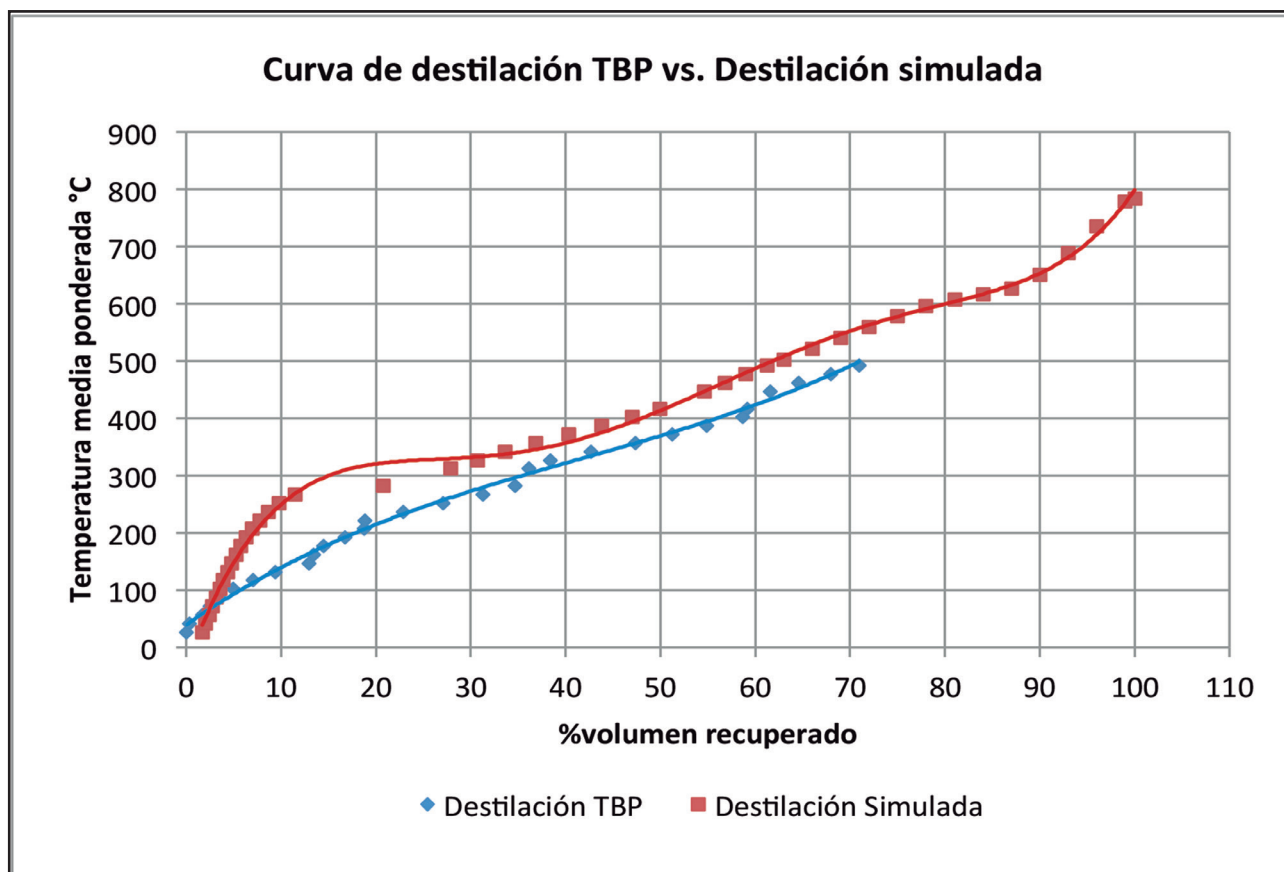


Figura 5. Comparación entre las curvas de destilación TBP y la de destilación simulada.

Tabla 4. Rendimiento y densidad relativa media para los cortes obtenidos por destilación TBP del crudo de carga.

| Fracciones obtenidas por destilación TBP | %volumen | Densidad relativa media | Rango de corte °C |
|--|----------|-------------------------|-------------------|
| Nafta ligera | 2,50 | 0,6938 | 27-87 |
| Nafta pesada | 11,95 | 0,7375 | 87-192 |
| Kerosene | 12,60 | 0,8063 | 192-267 |
| Diésel | 9,10 | 0,8563 | 267-342 |
| Gasóleo ligero | 22,50 | 0,9125 | 342-417 |
| Gasóleo pesado | 12,30 | 0,958 | 417-506 |
| Total | 70,95 | - | - |
| Residuo | 29,05 | - | - |

La figura 6 establece las curvas denominadas propiedades-rendimientos que se realizó en base al criterio del autor James Gary.

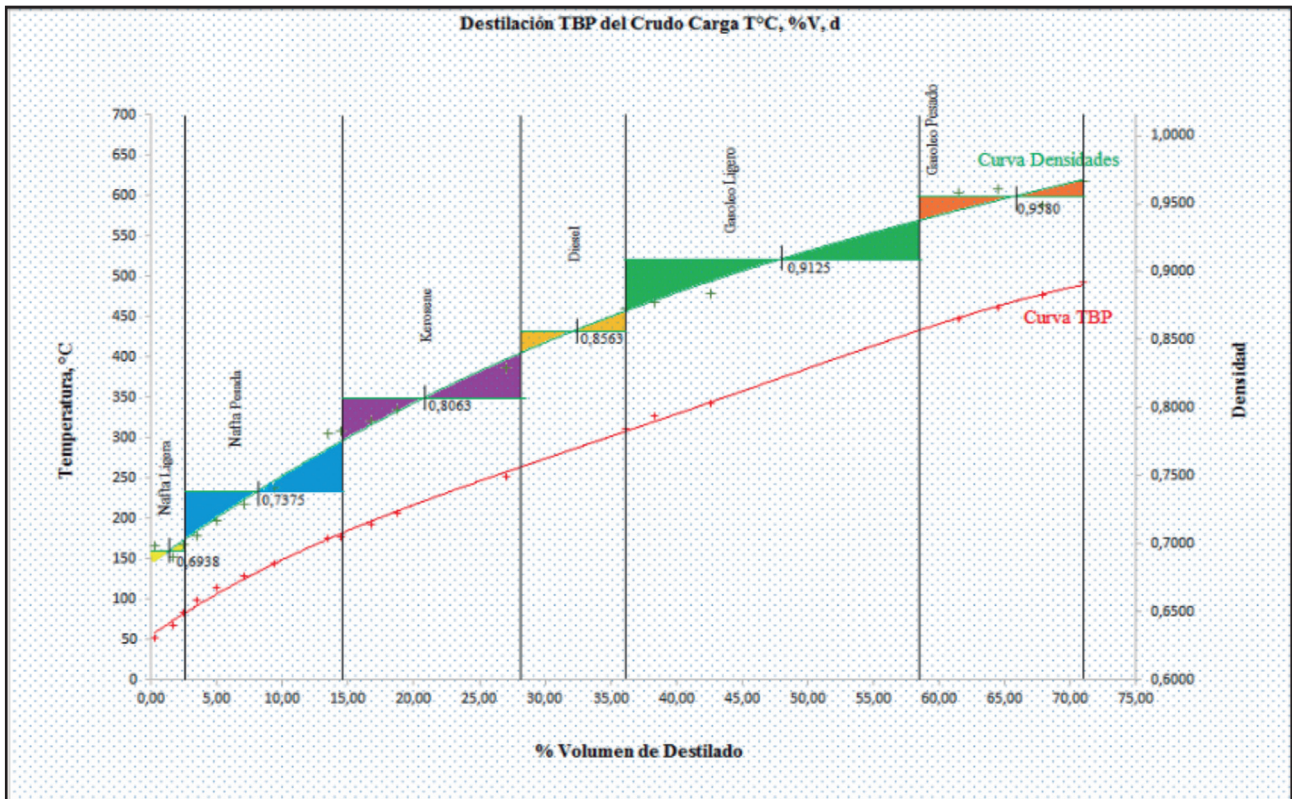


Figura 6. Curva de rendimiento del crudo carga.

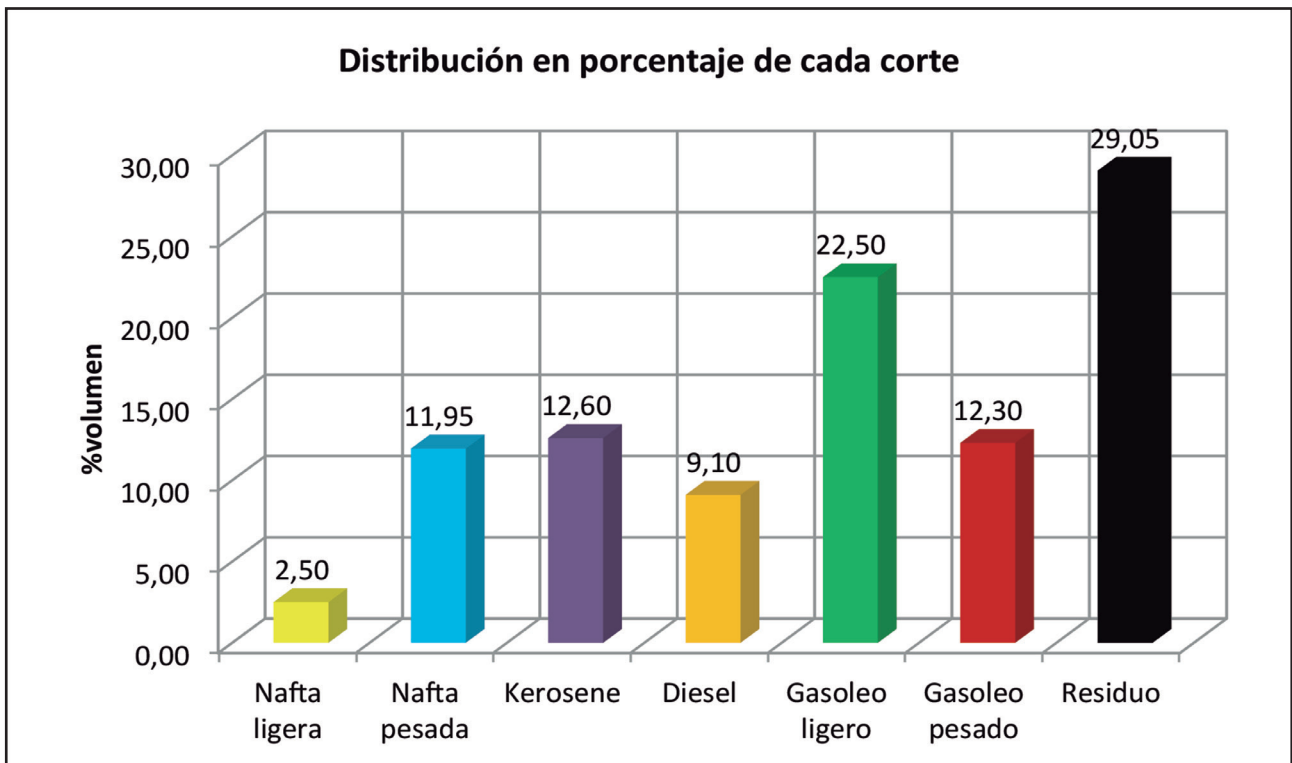


Figura 7. Distribución en porcentaje de cada corte del crudo de carga.

3.4 Caracterización fisicoquímica de fracciones livianas, medianas y pesadas de destilación TBP

Tabla 5. Caracterización fisicoquímica de fracciones livianas

| Propiedad | Procedimiento | Corte: (27-72)°C | Corte (102-207)°C |
|--|---------------|------------------|-------------------|
| Rendimiento, % Volumen | ASTM D 5236 | 1,70 | 11,75 |
| Rendimiento, % Peso | | 1,29 | 9,57 |
| Localización en crudo % Volumen | | 0,0-1,70 | 1,70-13,45 |
| Localización en crudo % Peso | | 0,0-1,29 | 1,29-10,86 |
| Peso molecular | | 92 | 106 |
| Análisis PNA | ASTM D-3238 | | |
| % Parafínicos | | 81,07 | 71,77 |
| % Aromáticos | | 6,73 | 9,72 |
| % Nafténicos | | 12,19 | 18,51 |
| Densidad API a 15,6 °C | ASTM D-287 | 84,2 | 60,7 |
| Densidad Relativa a 15,6 °C | ASTM D-1298 | 0,6560 | 0,7362 |
| Color ASTM | ASTM D-1500 | <0,5 | <0,5 |
| Azufre total, % peso | ASTM D-4294 | 0,0004 | 0,0288 |
| Corrosión al cobre 3 h, 50°C | ASTM D-130 | 1A | 1A |
| Índice de Refracción | ASTM D-1218 | 1,392 | 1,413 |
| Contenido de gomas sin lavar, mg/100 ml | ASTM D-381 | 27,8 | <0,5 |
| Contenido de gomas lavadas, mg/100 ml | | 3,0 | <0,5 |
| Presión de Vapor Reid, kPa | ASTM D-323 | 81,36 | 44,82 |
| Destilación ASTM, °C | ASTM D-86 | | |
| IBP | | 33 | 47 |
| 5 %vol | | 37 | 60 |
| 10 %vol | | 43 | 67 |
| 20 %vol | | 53 | 78 |
| 30 %vol | | 61 | 93 |
| 40 %vol | | 69 | 101 |
| 50 %vol | | 78 | 115 |
| 60 %vol | | 86 | 130 |
| 70 %vol | | 90 | 147 |
| 80 %vol | | 104 | 164 |
| 90 %vol | | 123 | 192 |
| 95 %vol | | 139 | 200 |
| FBP | | 161 | 233 |
| Recuperado, %vol | 98 | 98 | |
| Presión, mm Hg | 760 | 760 | |

Tabla 6. Caracterización fisicoquímica de fracciones medianas

| Propiedad | Procedimiento | Corte: (177-267)°C | Corte: (267-327)°C |
|---|---------------|--------------------|--------------------|
| Rendimiento, % Volumen | | 13,60 | 9,10 |
| Rendimiento, % Peso | ASTM D-5236 | 13,30 | 8,08 |
| Localización en crudo, % Volumen | | 13,45-27,05 | 27,05-36,15 |
| Localización en crudo, % Peso | | 10,86-24,15 | 24,15-32,23 |
| Peso molecular | | 164 | 200 |
| Análisis PNA | ASTM D-3238 | | |
| %Parafínicos | | 52,52 | 49,84 |
| %Aromáticos | | 4,72 | 12,04 |
| %Nafténicos | | 42,76 | 38,12 |
| Densidad API a 15,6°C | ASTM D-287 | 42,6 | 34,8 |
| Densidad Relativa a 15,6°C | ASTM D-1298 | 0,8128 | 0,8509 |
| Color ASTM | ASTM D-1500 | <0,5 | <0,5 |
| Azufre total,% peso | ASTM D-1294 | 0,1845 | 0,5896 |
| Corrosión a la lámina de cobre | ASTM D-130 | 1A | 1A |
| Viscosidad Cinemática a 50°C | ASTM D-445 | 1,33 | - |
| Viscosidad a 37,8 °C, cSt | | - | 2,88 |
| Viscosidad a 40 °C, cSt | | - | 2,69 |
| Índice de refracción | ASTM D-1218 | 1,448 | 1,470 |
| Punto de inflamación,°C | ASTM D-93 | 60,4 | 82,4 |
| Punto de vertido,°C | ASTM D-976 | -71 | -44 |
| Contenido de gomas sin lavar, mg/100 ml | ASTM D-381 | 0,2 | - |
| Contenido de gomas lavadas, mg/100 ml | ASTM D-381 | <0,5 | - |
| Destilación ASTM,°C | ASTM D-86 | | |
| IBP | | 132 | 190 |
| 5%vol | | 160 | 210 |
| 10 %vol | | 168 | 221 |
| 20%vol | | 175 | 238 |
| 30 %vol | | 181 | 244 |
| 40%vol | | 188 | 258 |
| 50%vol | | 198 | 267 |
| 60%vol | | 207 | 276 |
| 70%vol | | 216 | 284 |
| 80%vol | | 223 | 296 |
| 90%vol | | 245 | 313 |
| 95%vol | | | 260 |
| FBP | | 289 | 350 |
| Recuperado, %vol | | 99 | 99 |
| Presión, mm Hg | | 760 | 760 |

Tabla 7. Caracterización fisicoquímica de fracciones pesadas

| Propiedad | Procedimiento | Corte: (327-417)°C | Corte: (417-506)°C |
|---------------------------------|---------------|--------------------|--------------------|
| Rendimiento, %Volumen | ASTM D- 5236 | 22,50 | 12,30 |
| Rendimiento, %Peso | | 25,26 | 11,67 |
| Localización en crudo, %Volumen | | 36,15-58,65 | 58,65-70,95 |
| Localización en crudo, %Peso | | 32,23-57,49 | 57,49-69,17 |
| Densidad API a 15,6°C | ASTM D-287 | 25,9 | 16,4 |
| Densidad Relativa a 15,6°C | ASTM D-1298 | 0,8987 | 0,9569 |
| Color ASTM | ASTM D-1500 | 1,5 | 7 |
| Azufre total,%peso | ASTM D-4294 | 1,2114 | 1,6241 |
| Carbón Conradson | ASTM D-189 | 0,0524 | 0,0349 |
| Carbón Ramsbottom | ASTM D-524 | 0,1100 | 0,090 |
| Cenizas, %peso | ASTM D-482 | 0,0010 | 0,029 |
| Viscosidad Saybolt a 50°C | ASTM D-88 | 57,88 | 474,05 |
| Sodio, mg/L | ASTM D- 5863 | 0,280 | 0,385 |
| Vanadio, mg/L | | < 0,700 | < 0,700 |
| Cobre, mg/L | | < 0,050 | < 0,050 |
| Níquel, mg/L | | < 0,150 | < 0,150 |
| Hierro, mg/L | | < 0,250 | 0,274 |

4. DISCUSIÓN

- Los resultados del presente estudio corresponden al petróleo de carga de la Refinería Estatal Esmeraldas que tiene 24,6°API; agua y sedimentos 0,25% en volumen; contenido de sal de 9,47 lb NaCl/1000 BBL crudo y contenido de azufre de 1,36 % en masa. La destilación de puntos de ebullición verdaderos (TBP), se la efectuó en una columna de destilación POLIDIST, Modelo PETRODIST 200 S.
- Al representar la temperatura de cabeza y el volumen de destilado (Ver Figura 1), se obtiene una curva con una ligera dispersión en los datos, dispersión debida al cambio de presión de vacío que se debe efectuar para poder destilar las fracciones pesadas, y al uso de un modelo matemático para convertir la temperatura de la presión de vacío utilizada y obtener las correspondientes, referidas a una atmósfera.
- Las Figuras 2 y 3 ratifican que el contenido de azufre se incrementa a medida que las fracciones van haciéndose más pesadas; así por ejemplo para el último corte destilado, la cantidad de azufre es de 17.510 ppm.
- En la Figura 5 se comparan los resultados obtenidos mediante destilación simulada (método cromatográfico) y destilación TBP. En esta última se llega hasta una temperatura de 492°C con una recuperación de destilado del 71% en volumen, debido a que se debería incrementar la presión de vacío para poder destilar los hidrocarburos de mayor peso molecular.
- De acuerdo a la Figura 7 los rendimientos de las fracciones características del crudo de carga de la Refinería Estatal Esmeraldas fueron determinados con base en las notas del autor James Gary (2003), por lo que si variamos los rangos TBP para sus cortes cambian los rendimientos.

- El cálculo de la distribución del rendimiento, expresado en % en volumen, se lo realizó de acuerdo al criterio de James Gary (2003). Los resultados se los aprecia en las Figuras 6 y 7.

5. CONCLUSIONES

- El Crudo de Carga de la Refinería Estatal Esmeraldas tiene un factor de caracterización Kuop de 11,55 lo que indica que tiene una base de hidrocarburos mixtos.
- Al realizar la distribución de cada corte consecutivo, se obtuvo un porcentaje en volumen total de: naftas 14,45%; queroseno 12,60%; diésel 9,10%; gasóleos 34,80% y un residuo de 29,05%, debido a que el petróleo crudo de carga tiene una densidad API de 24,6, concluyendo que el crudo de carga tiene un mayor rendimiento en productos pesados y residuo.
- El contenido de azufre para el corte (267-327)°C, es de 0,59%, concentración que debe disminuirse para que cumpla con los requisitos del diesel.
- Para el corte (177-267)°C el punto de vertido es -71 °C, por lo que se concluye que el rango establecido presenta un punto bajo que no va a originar inconvenientes al ser usado como combustible base para Jet Fuel, es decir, que puede soportar bajas temperaturas cuando los aviones se encuentran a una altura del orden de 10 km.
- La destilación ASTM para el corte (27-72)°C se encuentra de acuerdo con la especificación máxima para la formulación de gasolinas.
- El contenido de residuo carbonoso, para los cortes de gasóleo es menor a 1% y no guarda relación con la temperatura de corte establecida.
- El corte (102-207)°C, no cumple con la especificación de destilación ASTM, debido a que superan los requisitos máximos de temperatura del 90% de recuperado y punto final establecidos para gasolinas. Esto implica que se debe reducir el rango de destilación para poder realizar cortes que presenten mayor cantidad en compuestos livianos y así evitar componentes pesados que alteren los datos finales de temperatura.
- El corte (267-327)°C tiene 49,8% de hidrocarburos parafínicos y un número de cetano de 47,3; lo que ratifica la relación directa que existe entre el número de cetano y la concentración de hidrocarburos parafínicos.
- El residuo de la destilación TBP, tiene un contenido de parafinas de 2,25%; concentración que facilitaría la producción de asfaltos.
- Los rendimientos de las fracciones características del crudo de carga de la Refinería Estatal Esmeraldas son los siguientes: nafta ligera 2,50; nafa pesada, 11,95; queroseno, 12,60%; diésel 9,10; gasóleo ligero 22,50, gasóleo pesado 12,30 y residuo de destilación 29,50.

AGRADECIMIENTO

Los autores expresan su agradecimiento a EP PETROECUADOR, a la Gerencia de Refinación, al personal de la Refinería Estatal Esmeraldas y personal técnico de estas empresas, por su ayuda y asesoramiento técnico para el desarrollo de este estudio.

BIBLIOGRAFÍA

- ASTM, American Society of Testing and Materials. Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels. Volume 05-02, Philadelphia, Editorial ASTM, 2005.
- CALLE, Luis. Química y características del petróleo y productos básicos, Universidad Central del Ecuador. Escuela de Ingeniería Química, Quito. 2008.
- GARY, J.; HANDWERK, G. Refino de Pe-

- tróleo, 1ra edición, Barcelona, Editorial Reverté. Reimpresión 2003.
- RIAZI, M.R. Characterization and Properties, Petroleum Fractions. American Society For Testing and Materials, ASTM, First Edition, Philadelphia, 2005.
 - SALVATORE, J. RAND. Significance of Test for Petroleum Products. American Society For Testing and Materials, ASTM, Seventh Edition, Bridgeport, 2010.
 - TOTTEN, George. Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance and Testing. American Society For Testing and Materials, ASTM, First Edition, Philadelphia, 2005.
 - WAUQUIER, J. P. El Refino del petróleo, petróleo crudo, productos petrolíferos y esquemas de fabricación, Instituto Francés del Petróleo. Ediciones Díaz de Santos, Madrid, 2004.

EVALUACIÓN DE LOS FACTORES QUE AFECTAN A LA PRODUCCIÓN EN EL CAMPO “IRO A” DEL BLOQUE 16

Gustavo Montenegro, David Flor
dgustavomiq@hotmail.com; dflor_arteaga@hotmail.com

Universidad Central del Ecuador. Facultad de Ingeniería Química. Casilla 17-01-3972
Recibido: 10 febrero 2015 Aceptado: 14 mayo 2015

RESUMEN

Estudio de los factores que afectan la producción de 39 pozos petroleros del campo “Iro A” del bloque 16, provincia de Orellana, identificando los puntos críticos del sistema de bombeo electrosumergible, particularmente del equipo de fondo, para tomar acciones que aseguren la integridad y vida útil de los pozos y líneas de producción.

Para la evaluación se consideraron los informes de los trabajos de reacondicionamiento de los pozos, el tiempo de vida útil de cada equipo y los daños y costos que implican que un pozo deje de producir. El índice de Oddo–Tomson que predice la tendencia del agua de formación a formar incrustaciones en el sistema y en la tubería, se obtuvo a partir de modelos matemáticos que incluyen las siguientes variables: características fisicoquímicas del fluido que se extrae de los reservorios Basal Tena, U superior, U inferior, U media, M1 y condiciones de producción, según corresponda a cada pozo, con el objeto de realizar un mapa de corrosividad del campo que relacione los parámetros antes mencionados.

Las aguas de formación de los reservorios U media y U superior, con salinidades altas, entre 60.000 ppm y 99.000 ppm, tienden mayormente a formar incrustaciones, luego las principales y más costosas causas por las que un pozo se va a reacondicionamiento son los problemas mecánicos-eléctricos en el equipo de fondo, seguidos por problemas de escala y corrosión.

PALABRAS CLAVES: Pozos petrolíferos; Agua de formación; Corrosión; Incrustaciones; Índice de Oddo–Tomson; Evaluación; Bombeo electrosumergible; Reacondicionamiento.

ABSTRACT

An assessment of the factors affecting the production of 39 oil wells in “IRO A” field of Block16, Orellana province identifying the critical points of the electric submersible pumping system, particularly bottom hole equipment, in order to take actions that ensure the integrity and useful life of the wells and production lines.

Included in the evaluation were reports on well work overs, the useful life of each piece of equipment, and the damages and costs involved in a well’s ceasing to be productive.

The Oddo-Tomson Index, which predicts the tendency of formation water to form scale in the system and the tubing, was obtained from mathematical models that include the following variables: physi-

cochemical characteristics of the fluid being extracted from reservoirs Basal Tena, upper U, lower U, middle U, M1, as well as production conditions, peculiar to each well, with the objective of making a field corrosion map that interrelates the parameters mentioned above.

Formation water from reservoirs middle U and upper U, with high salinity, between 60000 ppm and 99000 ppm, especially tend to form scale, subsequently the principal and most costly cause of a well's requiring a work over involving mechanical-electrical bottom equipment, followed by scale and corrosion.

KEYWORDS: Oil well; Formation water; Corrosion; Scaling; Oddo–Tomson Index; Evaluation; Electro submersible pumping; Work over.

1. INTRODUCCIÓN

El petróleo desde su yacimiento se encuentra asociado con grandes cantidades de gas y agua de formación, por esta razón las operadoras dedicadas a la producción de petróleo gastan grandes cantidades de dinero para hacer frente a los problemas ocasionados por estos fluidos.

El agua de formación, debido a su alto contenido de sales y metales pesados, afecta en gran medida a la integridad de las tuberías y a los equipos utilizados para la extracción y deshidratación del petróleo, provocando problemas de corrosión o formación de incrustaciones. Por tal razón es necesario el estudio de las características físicas y químicas del agua de formación, así como de las condiciones de operación para la selección de un tratamiento químico adecuado que asegure una vida útil aceptable de los equipos y tuberías.

La meta principal de toda industria productora de petróleo, es tener la máxima producción del recurso a un costo razonable.

Uno de los problemas que dificultan llegar a esta meta es el paro de producción de ciertos pozos, debido a daños que se producen generalmente en el sistema de levantamiento artificial y en el yacimiento productor de petróleo, todo esto conllevan a la realización de trabajos de reacondicionamiento de pozos.

El presente trabajo analiza los principales factores que afectan a la producción de petróleo, basándose en los daños y evidencias más comunes encontrados en los informes de los trabajos de reacondicionamiento de los pozos y teniendo como una de las metas principales la elaboración de un mapa de corrosividad del campo “Iro A” ubicado en el bloque 16, con la finalidad de identificar puntos críticos en el sistema, de tal manera que permita tomar las acciones necesarias para asegurar la integridad de pozos y líneas, mantener un tiempo de vida útil aceptable en los equipos y plantear recomendaciones que ayuden a disminuir pérdidas innecesarias en la producción.

2. EXTRACCIÓN DE PETRÓLEO

2.1 Bombeo electrosumergible

El sistema de bombeo electrosumergible (B.E.S) es un sistema de levantamiento artificial que emplea la energía eléctrica convertida en energía mecánica, para levantar una columna de fluido desde un nivel determinado hasta la superficie, descargándolo a una determinada presión.

El bombeo electrosumergible ha probado ser un sistema artificial de producción eficiente y económica. En la industria petrolera es necesario seleccionar adecuadamente el sistema de extracción de petróleo más idóneo basándose en

las características de la formación y las propiedades de los fluidos; es decir un pozo candidato a producir artificialmente petróleo con bombeo electrosumergible, debe reunir características que no afecten su funcionamiento como las altas relaciones gas/aceite, las altas temperaturas, la presencia de arena en los fluidos producidos, que son factores con influencias indeseables sobre la eficiencia del equipo[1].

2.2 Trabajos de reacondicionamiento de pozos

Conjunto de actividades operativas a desarrollar en un pozo para restaurarlo e incrementar su producción. Usualmente involucran a un taladro de servicios a pozos, sin embargo muchos tipos de reacondicionamiento son realizados sin taladros[2].

2.3 Agua de formación

El agua que está en la formación se halla a la presión y temperatura de la misma, y al ser el agua un disolvente universal, con el tiempo que ha permanecido en esas condiciones, disuelve las sales y mantiene los diferentes iones que la conforman, en un equilibrio químico.

Cuando se inicia la explotación del petróleo por medio de pozos productores, el agua de formación empieza a salir junto con el petróleo hacia la superficie, cambiando sus condiciones de presión y temperatura.

Al ser la presión y la temperatura cada vez menor, esta agua de formación que se hallaba a condiciones de yacimiento se sobresatura de las sales disueltas a lo largo de la tubería de producción y en la superficie.

Por esta razón los iones en solución forman las diferentes sales, que se precipitan como incrustaciones adherentes en las líneas de conducción y demás equipos de producción.

Estas incrustaciones pueden ser diferentes, dependiendo de la composición fisicoquímica del agua que se maneje; por tanto los primeros problemas en las instalaciones de producción de

petróleo son las precipitaciones de las diferentes sales[3].

2.4 Formación de escala

El nombre escala es generalmente aplicado a cualquier deposición dura formada en un equipo que está en presencia de agua. Por esta definición, los depósitos de escala en los procesos de producción de petróleo, pueden ser productos insolubles de corrosión, tales como: sulfuros de hierro, carbonato de calcio y óxidos de hierro, o también escala mineral que se precipita directamente del agua[4].

2.5 Predicción de formación de escala mediante índices de saturación

Los índices de saturación son una medida del grado de sobresaturación de las sales de carbonato de calcio en la solución que las contiene, en este caso, agua de formación e indica la fuerza motriz disponible para causar una precipitación en forma de escala o incrustaciones. Mientras mayor sea el valor del índice de saturación, es mayor la probabilidad de que la formación y precipitación de escala ocurra, sin embargo, este índice no predice la cantidad exacta de escala que precipitará[5].

2.6 Método de Oddo y Tomson

Las ecuaciones desarrolladas por Oddo y Tomson permiten el cálculo de un índice de saturación y considera el efecto de la presión total del sistema y la manera en que varía la presión parcial de CO₂[6].

3. EXPERIMENTACIÓN

3.1 Análisis de evidencias de los trabajos de reacondicionamiento de los pozos

De las bases de datos existentes de los registros de reacondicionamiento de los pozos, se obtuvo información importante acerca del tiempo de vida de cada equipo, el número de rea-

condicionamientos que se realizó a cada pozo, zonas productoras, especificaciones del equipo de fondo, materiales de tubería, juntas y costos detallados de lo que implica realizar un reacondicionamiento.

Con la información obtenida se determinó en primer lugar, la frecuencia con la que se realizó los reacondicionamientos en cada pozo en un tiempo determinado, luego se considera el tipo de daño al equipo, es decir las causas por las que se realizó el reacondicionamiento y el costo que llevó realizarlo, después se plantea un análisis de materiales y tipos de juntas utilizados en la completación del pozo y finalmente se plantea un análisis de la inyección del biocida, en pozos que pueden fallar por causa de corrosión por bacterias.

3.2 Análisis de tendencias de cada pozo determinadas a partir del cálculo del índice de saturación de Oddo y Tomson

La información necesaria para el cálculo del índice de saturación de Oddo y Tomson se obtuvo de los análisis físicoquímicos del agua de formación, condiciones de presión y temperatura en el fondo, descarga de la bomba y cabeza del pozo, profundidad a la que se encuentra el equipo electrosumergible y caudales de crudo, agua de formación y gas.

El sistema objeto del presente análisis, recae en dos casos de cálculo, el primero en el que se desconoce el pH y la fase gas se encuentra ausente, esto ocurre en el fondo de ciertos pozos que trabajan sobre la presión de burbuja y, el segundo caso en que la fase gas está presente y aumenta a medida que el fluido se acerca a la superficie del pozo y la presión del sistema disminuye.

4. RESULTADOS

En las tablas y gráficos que se indican a continuación se encuentran los resultados del presente estudio.

Tabla 1. Problemas por los que se realizan los trabajos de reacondicionamiento de pozos

| Problema | Frecuencia | Porcentaje % |
|------------------|------------|--------------|
| Sello | 14 | 23 |
| Motor | 13 | 21 |
| Escala | 8 | 13 |
| Bajo aislamiento | 6 | 10 |
| Corrosión | 6 | 10 |
| Reservorio | 4 | 6 |
| Eje | 4 | 6 |
| Operación | 4 | 6 |
| Cable | 3 | 5 |
| Total | 62 | 100 |

Tabla 2. Costos que implica la realización de trabajos de reacondicionamiento de pozos en función de causas de falla

| Problema | Costo, \$ | Porcentaje, % |
|------------------|----------------------|---------------|
| Sello | 2'987.083,50 | 24,46% |
| Escala | 2'295.923,97 | 18,80% |
| Motor | 1'895.263,33 | 15,52% |
| Corrosión | 1'555.209,33 | 12,74% |
| Reservorio | 1'174.290,00 | 9,62% |
| Eje | 762.601,05 | 6,24% |
| Operación | 560.848,80 | 4,59% |
| Cable | 509.996,00 | 4,18% |
| Bajo aislamiento | 470.311,00 | 3,85% |
| TOTAL | 12'211.526,98 | 100,00 |

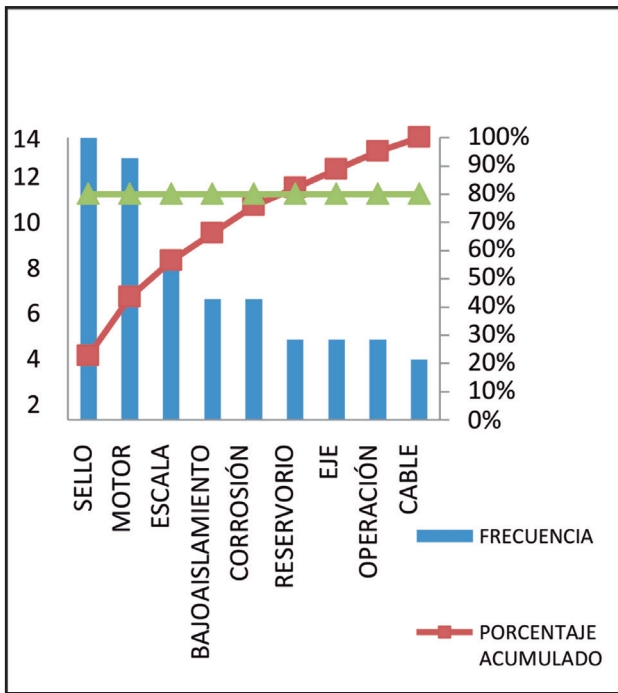


Figura 1. Diagrama de Pareto de las causas por las que se realizan los trabajos de reacondicionamiento de pozos en el campo “Iro A”.

Tabla 3. Análisis de causas generales por las que se realiza el reacondicionamiento de pozos

| Causas Generales de reacondicionamiento de pozos | Frecuencia | Porcentaje, % |
|--|------------|---------------|
| ELÉCTRICO | 22 | 35,48 |
| RESERVORIO | 18 | 29,03 |
| MECÁNICO | 18 | 29,03 |
| OPERACIÓN | 4 | 6,45 |
| TOTAL | 62 | 100,00 |

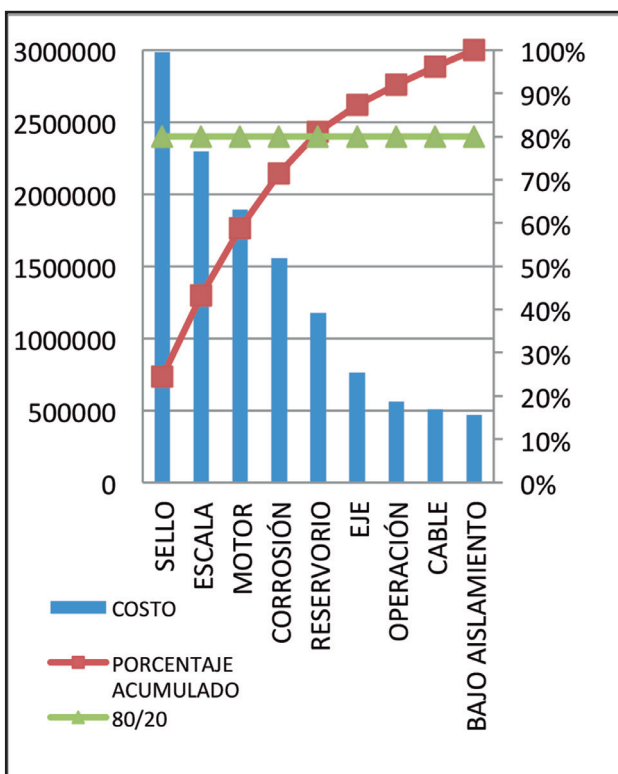


Figura 2. Diagrama de Pareto de los costos que implica la realización de trabajos de reacondicionamiento en función de causas de falla en el campo “Iro A”.

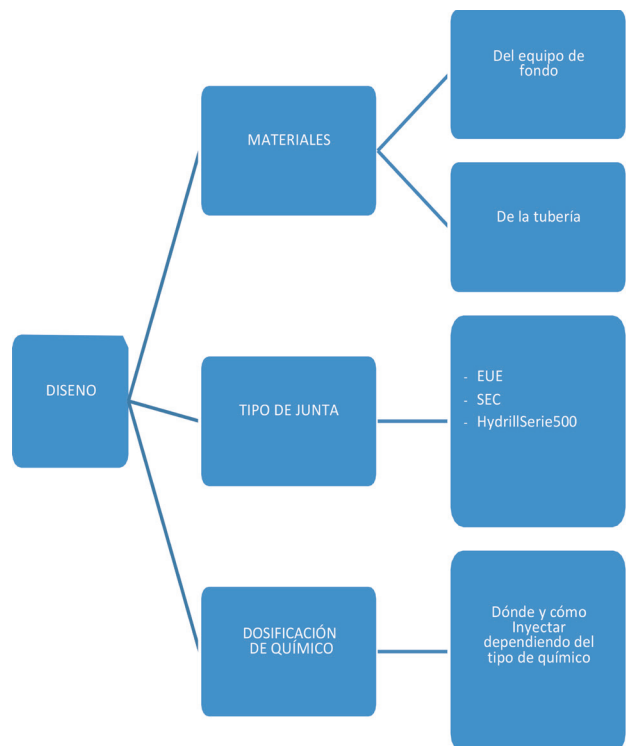


Figura 3. Factores de diseño que pueden llevar a un pozo a reacondicionamiento en el campo “Iro A”.

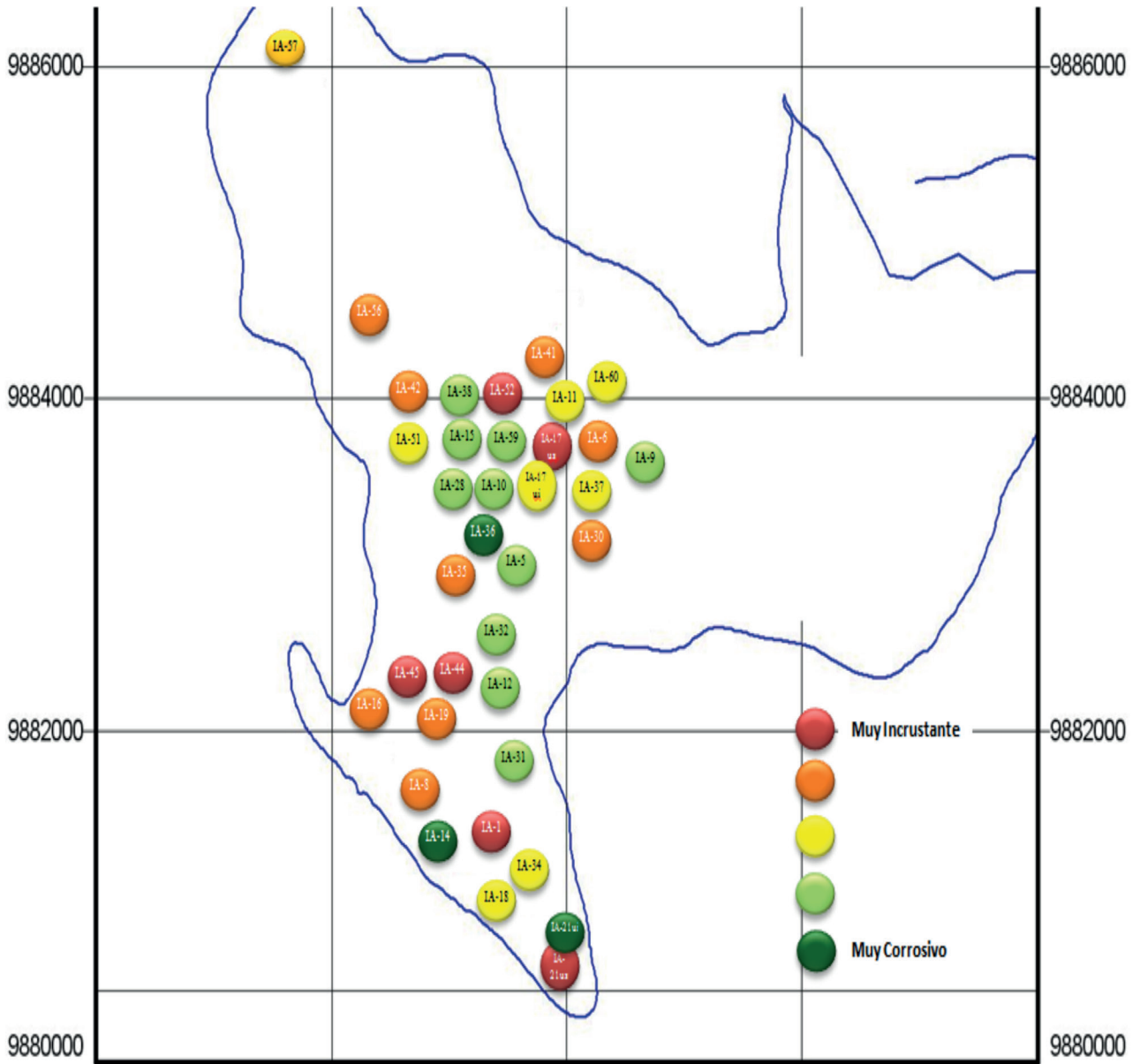


Figura 4. Mapa de Corrosividad del Campo "Iro A".

Tabla 4. Análisis de tendencias de los pozos del campo “Iro A” del bloque 16

| POZO | ZONA PRODUCTORA | TAPÓN | SALINIDAD | CORTEDE AGUA,% | H ₂ S,mg/L | PONDERACIÓN |
|---------|-----------------|-------|-----------|----------------|-----------------------|-------------|
| IRO A52 | Us | NO | 73000 | 96,05 | 5 | 10 |
| IRO A1 | Um | NO | 56000 | 88 | 13 | 10 |
| IRO A45 | Us | NO | 90170 | 31 | 10 | 10 |
| IRO A44 | Us | NO | 99350 | 71,25 | 10 | 10 |
| IRO A21 | Us | NO | 78000 | 82 | 10 | 9 |
| IRO A17 | Us | NO | 68500 | 96 | 15 | 9 |
| IRO A30 | M1 | NO | 17000 | 97,4 | 15 | 8 |
| IRO A16 | Um | SI | 35200 | 72 | 15 | 8 |
| IRO A19 | Um | SI | 58400 | 28 | 5 | 8 |
| IRO A42 | Us | NO | 74000 | 92,3 | 8 | 8 |
| IRO A41 | Us | NO | 70000 | 90,27 | 10 | 7 |
| IRO A56 | Ui | NO | 20000 | 83,2 | 15 | 7 |
| IRO A8 | Um | SI | 36300 | 58,5 | 10 | 7 |
| IRO A35 | BT | NO | 47800 | 25 | 5 | 7 |
| IRO A6 | Ui | NO | 15300 | 97 | 20 | 7 |
| IRO A7 | Ui | NO | 18500 | 93,6 | 20 | 6 |
| IRO A18 | Um | NO | 30200 | 71 | 10 | 6 |
| IRO A51 | Ui | NO | 21100 | 80 | 10 | 6 |
| IRO A17 | Ui | NO | 17600 | 96,7 | 20 | 6 |
| IRO A37 | M1 | NO | 18400 | 97,5 | 80 | 5 |
| IRO A60 | M1 | NO | 23500 | 82,37 | 25 | 5 |
| IRO A34 | M1 | NO | 25000 | 30 | 70 | 5 |
| IRO A11 | Ui | NO | 17000 | 95,5 | 20 | 5 |
| IRO A57 | Ui | NO | 18600 | 96,37 | 25 | 5 |
| IRO A32 | M1 | NO | 16000 | 97 | 30 | 4 |
| IRO A9 | Ui | NO | 18000 | 96 | 50 | 4 |
| IRO A38 | M1 | NO | 23200 | 84,5 | 30 | 4 |
| IRO A5 | Ui | NO | 18100 | 93 | 22 | 4 |
| IRO A15 | Ui | NO | 17600 | 95,7 | 16,2 | 3 |
| IRO A10 | M1 | NO | 18700 | 95 | 40 | 3 |
| IRO A28 | Ui | NO | 18000 | 95,5 | 20 | 3 |
| IRO A59 | M1 | NO | 16700 | 98 | 100 | 3 |
| IRO A12 | M1 | NO | 18000 | 95 | 20 | 3 |
| IRO A31 | M1 | NO | 16000 | 97 | 20 | 3 |
| IRO A21 | Ui | NO | 18000 | 94,9 | 25 | 2 |
| IRO A14 | M1 | NO | 16700 | 94 | 20 | 2 |
| IRO A36 | M1 | NO | 17100 | 95,3 | 5 | 1 |

MUY INCRUSTANTE

MUY CORROSIVO

DISCUSIÓN

- Se partió del análisis de las evidencias de los daños en el equipo de fondo, tubería y juntas, indicados en los reportes de los reacondicionamiento de pozos, los cuales fueron de gran ayuda, pues identifican las partes dañadas y las causas que pudieron haber causado dichos daños; esta información fue clasificada en tablas y se tuvo una idea clara de los puntos más críticos de la plataforma de pozos del campo “Iro A”; sin embargo, debido a la existencia de pozos nuevos, los cuales no tienen ningún tipo de evidencia, dado que no se les ha realizado ningún trabajo de reacondicionamiento, no se determinaron los aspectos críticos de los mismos.
- De los informes de los trabajos de reacondicionamiento de pozos y análisis de fallas en los equipos de fondo, se tiene una amplia información del estado con el cual salieron el equipo electrosumergible, la tubería y las juntas del pozo; sin embargo fue necesario realizar un estudio para determinar la causa inicial de los problemas, considerando además que no siempre se realizaban informes del análisis de fallas del equipo de fondo en todos los pozos que dejaban de producir.
- El análisis para determinar la tendencia del pozo a formar incrustaciones, o presentar corrosión, se basó en el cálculo del índice de saturación de Odde y Tomson, el cual también lo realiza la empresa encargada del tratamiento químico del campo. El aporte del presente estudio es la inclusión de las condiciones de descarga de la bomba en el cálculo del índice de saturación, lo cual se consideró importante hacerlo, porque proporciona una idea más clara de lo que sucede en el equipo de fondo, el cual se quiere mantener con un tiempo de vida útil aceptable.
- En los diagramas de Pareto, se aprecia que las principales causas por la que los pozos van a reacondicionamiento, son daños eléctricos y mecánicos en el equipo, seguidos por daños a causa de formación de escala, por lo cual es

necesario realizar un estudio técnico y económico del tipo de material usado en el equipo y tubería, el tipo de junta utilizada y la regularidad de dosificación de biocida en los pozos.

- Es necesario hacer un seguimiento sistemático del comportamiento del equipo de fondo, es decir, cambios de presión, de temperatura y vibraciones, por medio del sensor que éste tiene; además se debe realizar análisis fisicoquímicos del agua de formación, con la finalidad de detectar cualquier cambio en sus propiedades y tomar acciones preventivas, especialmente en la dosificación de los productos químicos y así evitar que el pozo deje de producir, por problemas de corrosión o incrustaciones.

6. CONCLUSIONES

- Del análisis de la frecuencia con que se realizaron los trabajos de reacondicionamiento de pozos y de los tiempos de vida de los equipos electrosumergibles en el campo “Iro A”, se determina que los puntos más críticos son los pozos “Iro A37”, “Iro A1”, “Iro A21”, “Iro A33” e “Iro A8”. Cabe recalcar que en el presente estudio no se incluye el análisis del comportamiento de los pozos nuevos.
- Al analizar el diagrama de Pareto (Figura 1) sobre las causas por las cuales se realiza el reacondicionamiento de pozos, se tiene que los principales problemas son: sello, motor, escala, bajo aislamiento y corrosión; concluyéndose que la principal razón por la que el pozo deja de producir se debe a daños en el equipo de fondo.
- Al incluir los costos de cada reacondicionamiento, el diagrama de Pareto (Figura 2), determina que los daños más costosos son por problemas eléctricos y de reservorio, coincidiendo con lo especificado anteriormente, en que las principales y más costosas causas son por problemas en el equipo de fondo, seguidos por problemas de escala y corrosión.

- Del mapa de corrosividad (Figura 4) obtenido, se aprecia que el campo estudiado, en su mayoría tiende más a la formación de escala, específicamente en la cabeza y fondo; mientras que, en el punto de descarga tiende a ser más corrosivo. Los puntos más críticos son los pozos “Iro A1”, “Iro A52”, “Iro A45” e “Iro A44”, que tienden a formar escala; mientras que los pozos que tienden a ser más corrosivos son: el “Iro A36”, “Iro A14” e “Iro A21Ui”.
- De las causas generales de los reacondicionamientos de pozos (Tabla 3), y de la clasificación de fallas presentada por la empresa Baker Centrilift, se concluye que los principales problemas que llevan a un pozo a parar su producción se debe a daños eléctricos en el equipo de fondo, seguidos de problemas en el reservorio, principalmente de escala.
- De la tabla de análisis de tendencias de los pozos de “Iro A” (Tabla 4), obtenida mediante el cálculo del índice de Oddo y Thomson, a partir de los resultados de los análisis fisicoquímicos, condiciones de presión, temperatura y flujos de gas, agua y crudo presente en cada pozo del campo se observa que las aguas de formación más salinas, cuyas concentraciones varían entre 60.000 y 99.000 ppm, son las de mayor tendencia a formar incrustaciones, en especial las pertenecientes a los reservorios U media y U superior.

AGRADECIMIENTO

Los autores expresan su agradecimiento al Departamento de Ingeniería de Producción de Repsol-Ecuador, por su valioso apoyo para el desarrollo de este estudio.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ESPÍN, Cristian. Resumen de Bombeo Electrosumergible, Ensayo para Ingeniería Industrial, Tecnológico de Ciudad de Madero, México, 2012, p.1 [Fecha de consulta: 5 de septiembre 2012]. Disponible en: <http://www.buenastareas.com/ensayos/Bombeo-Electro-Sumergible/7208190.html>
- [2] ÑACATO, Santiago. Análisis técnico- económico para incrementar la producción de petróleo mediante la reevaluación de los pozos cerrados en el campo Shushufindi para su reapertura. Trabajo de Grado. Ingeniero de Petróleos, Universidad Central del Ecuador. Escuela de Ingeniería de Petróleos, Quito, 2010 p. 32. [Fecha de consulta: 5 septiembre 2012]. Disponible en: <http://repositorio.eppetroecuador.ec/bitstream/20000/197/1/T-UCE-095.PDF>
- [3] CHERREZ, Luis. Evaluación de la reinyección de agua a la formación “Tiyuyacu” del campo Sacha. Trabajo de Grado. Ingeniero de Petróleos, Universidad Central del Ecuador. Escuela de Ingeniería de Petróleos, Quito, 2009 p. 26. [Fecha de consulta: 20 de octubre del 2012]. Disponible en: <http://repositorio.eppetroecuador.ec/bitstream/20000/198/1/T-UCE-075.PDF>
- [4] Ibid., p. 31
- [5] PATTON, Charles. Applied Water Technology. Campbell Petroleum Series, USA, 1995. p. 70
- [6] Ibid., p. 71

ESTUDIO DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS EN EL RELLENO SANITARIO DE LAGO AGRIO

Marcela Dávila, Luis Alberto Aguirre
marceladavila60@gmail.com; laguirre100@yahoo.es

Universidad Central del Ecuador. Facultad de Ingeniería Química. Casilla 17-01-3972
Recibido: 23 febrero 2015 Aceptado: 1 junio 2015

RESUMEN

Determinación del mejor sistema de tratamiento de los lixiviados del relleno sanitario del cantón Lago Agrio. Se realizó la caracterización fisicoquímica de los lixiviados generados en dos celdas (domos uno y dos) donde actualmente se vierten totalmente los residuos sólidos generados en este cantón. Para su tratamiento, se plantearon dos métodos: 1) aireación–coagulación–floculación y cloración; 2) ozonización–coagulación–floculación y cloración. Se evaluaron los resultados de cada tratamiento en función de las siguientes variables: pH, DQO, tiempo de reacción y cantidad de químicos utilizados.

Los resultados indican que la mejor opción es el método uno, aireación- coagulación- floculación y cloración con hipoclorito de sodio; ya que, permite la reducción de hasta 99,23% de DQO; mientras que el pH, nitrógeno amoniacal, DBO₅ y sólidos totales, entre otros, se encuentran dentro de los rangos establecidos por el Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria (TULAS), para la descarga a un cuerpo de agua dulce.

PALABRAS CLAVES: Rellenos sanitarios; Lixiviados; Tratamiento de lixiviados; Cantón Lago Agrio.

ABSTRACT

Determination of the best leachate treatment system for the Lago Agrio Landfill. The study begins with the physicochemical characterization of leachates produced in two cells (domes, one and two), where all solid residues generated in this town are currently discharged. Two methods were proposed for their treatment: (1) aeration – coagulation – flocculation and chlorination; (2) ozonization – coagulation – flocculation and chlorination. The results of each treatment are evaluated in terms of the following variables: pH, DQO, reaction time and the quantity of chemicals used.

The results indicate that the first method -- aeration- coagulation and flocculation sodium hypochlorite – is the best option since it reduces the DQO demand by a factor of up to 99.23%, while pH, ammonia nitrogen, DBO₅ and total solids, among other factors, are found to be within the ranges established by the Unified Text of Secondary Environmental Legislation (TULAS) for discharge into a body of fresh water.

KEYWORDS: Landfills; Leachates; Leachate treatment; Lago- Agrio town.

1. INTRODUCCIÓN

Enterrar los residuos sólidos urbanos ha sido, y es aún, la práctica más utilizada por las sociedades del mundo para su manejo y a pesar de la creciente conciencia mundial sobre la necesidad de Reducir, Reusar y Reciclar (tres R), la implementación real de estas políticas ha encontrado numerosos obstáculos que han impedido su materialización. En Latinoamérica, en donde el costo del capital es alto y en donde existen numerosas necesidades insatisfechas que compiten por los recursos, con frecuencia terminan los rellenos sanitarios siendo las opciones más utilizadas a pesar de la clara conciencia de que las prioridades las fijan las tres R.

Una vez que se han enterrado los residuos sólidos es necesario minimizar los impactos de esta práctica. Para empezar, el agua que ha entrado en contacto con la basura recoge gran cantidad de las sustancias que originalmente estaban dentro del residuo, quedando de esa manera altamente contaminada. Esta agua se denomina lixiviado, y es uno de los líquidos más contaminantes que se conozcan. De no recogerse adecuadamente y luego tratarse, el lixiviado puede contaminar a su vez aguas subterráneas, aguas superficiales y suelos. Por esta razón, y para evitar que esto ocurra, los rellenos sanitarios se impermeabilizan, se drenan apropiadamente y los lixiviados recogidos por estos drenes, son sometidos a tratamiento.

En el cantón Lago Agrio, existe un botadero de basura a cielo abierto creado hace dos años, donde se realiza la disposición total de aproximadamente 324 Ton/semana de residuos, provenientes del área residencial, comercial, de servicios y hospitales. Mensualmente se generan alrededor de 90 m³ de lixiviados, que debe ser

tratados antes de descargarlos al medio ambiente, ya que si no se controlan adecuadamente pueden afectar la megadiversidad de la flora y fauna que existe en esta región, así como a comunidades cercanas, como la de Puerto Rico que utilizan las aguas de los ríos y esteros colindantes para sus actividades diarias. Como se trata de un proceso contaminante que se produce de manera lenta, sus efectos no suelen percibirse sino hasta varios años después.

Por lo expuesto, el objetivo del trabajo fue estudiar un sistema de tratamiento para el lixiviado generado en el Relleno Sanitario de este cantón.

Se plantearon dos alternativas de tratamientos fisicoquímicos: 1) aireación-coagulación-floculación y cloración, y 2) ozonización-coagulación-floculación y cloración. Los objetivos específicos fueron determinar cuáles son los principales contaminantes en los lixiviados y encontrar el mejor método que disminuya eficientemente estos contaminantes y que se adapte a las condiciones actuales del relleno sanitario.

La mejor alternativa correspondió al tratamiento 1) aireación-coagulación-floculación y cloración con la que se obtuvo una reducción del 99,23% del DQO.

2. TRATAMIENTO FISICOQUÍMICO DE LIXIVIADOS

Las ventajas de este tipo de tratamientos es que requieren corto tiempo para su puesta en marcha, simplicidad de equipamiento y material, fácil automatización y poca sensibilidad a los cambios de temperatura. El tratamiento se puede aplicar dependiendo del tipo de lixiviado que se tenga y de la edad del vertedero [1].

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de los diferentes tipos de lixiviados

| PARÁMETRO | TIPO DE LIXIVIADO | | |
|---------------------------|-------------------|------------|---------|
| | JOVEN | INTERMEDIO | ESTABLE |
| Edad del vertedero (años) | <1 | 1-5 | >5 |
| pH | <6,5 | 6,5 – 7,5 | >7,5 |
| DBO ₅ /DQO | 0,6 -1 | 0,3- 0,6 | 0-0,3 |
| DQO (g/L) | >15 | 5-15 | <5 |
| N-NH ₃ (mg/L) | <400 | nd* | >400 |
| Metales pesados (mg/L) | >2 | <2 | <2 |

nd*: no hay disponibilidad de datos

2.1. Tratamiento primario

Consiste en la oxidación de la materia orgánica presente en el lixiviado, usando aire u ozono.

2.1.1. Aireación. Es uno de los procedimientos fisicoquímicos más utilizados en el tratamiento de lixiviados, debido a la alta concentración de nitrógeno amoniacal que presentan los mismos.

Consiste en burbujear aire a través de los lixiviados, de tal forma que se reduce la concentración de NH₃, que pasa desde la fase líquida (lixiviado) a la fase gas (aire). Para poder realizar este tratamiento es necesario elevar el pH hasta 11, lo que se consigue normalmente con adición de cal.

2.1.2. Ozonización. La molécula de ozono es sumamente reactiva, y tiene un potencial de oxidación mayor que el cloro y sus derivados (ácido hipocloroso e ión hipoclorito), lo cual le confiere una gran actividad química. El sistema de producción de ozono más elemental, consiste de una lámpara ultravioleta de alta intensidad que provoca la disociación de algunas de las moléculas de oxígeno que contiene el aire y los átomos de oxígeno producidos se combinan con las moléculas de oxígeno no disociado produciendo moléculas de ozono, como lo indican las reacciones:



2.2. Tratamiento secundario

Es un proceso fisicoquímico que implica la remoción de una amplia variedad de compuestos contaminantes, regularizando las variaciones de caudal y concentración de compuestos en los efluentes. Las principales operaciones del tratamiento primario de un efluente son la neutralización y la clarificación que comprende: la floculación y sedimentación.

2.2.1. Coagulación. Las partículas coloidales y las cargas negativas presente en el agua, repartidas en su superficie proporcionan estabilidad a las suspensiones coloidales. La coagulación es el fenómeno de desestabilización de partículas coloidales, por la adición de una sustancia llamada coagulante, el cual neutraliza las cargas eléctricas de estas partículas, dando lugar a la formación de coágulos de mayor densidad, capaces de sedimentar.

2.2.2. Floculación. Es la agrupación de partículas descargadas al ponerse en contacto unas con otras, dando lugar a la formación de flóculos capaces de ser retenidos en la fase posterior del tratamiento del agua, es decir, que es la etapa en donde los coágulos formados en la coagulación se juntan formando aglomerados (flóculos); de tal manera que se puedan sedimentar. El flóculo formado por la aglomeración de varios coloides, no sedimentan fácilmente, ya que no tiene el peso y volumen suficiente para hacerlo. Por lo tanto se aplican sustancias floculantes, es decir, sustancias que aumenta la densidad de los flóculos haciendo más fácil el proceso de sedimentación.

2.3 Tratamiento terciario

Este es un paso de afinación de variables, con el fin de cumplir con los respectivos parámetros para la descarga.

2.3.1 Desinfección con hipoclorito de sodio.

Por su alto poder oxidante, el cloro empleado en la desinfección causa daños irreversibles al entrar en contacto con las células microbianas, modificando y destruyendo la pared celular y el ADN de los microorganismos impidiendo su reproducción. Esta es la reacción que se produce con hipoclorito de sodio y el agua:



3. MATERIALES Y MÉTODOS

Para el presente estudio se toma una muestra representativa de lixiviado nativo generado en el relleno sanitario de Lago Agrio; de la cual una cantidad se envía a un laboratorio certificado para su caracterización fisicoquímica y el resto se lo divide en dos partes:

- a) Una es sometida a un proceso de oxidación por 8 días usando aire. El primero, segundo, cuarto, sexto y octavo día se tomó una muestra del lixiviado aireado, se agrega cal para

subir el pH hasta 11 y luego se determina la mejor dosis de floculante (Poliacrilamida) y coagulante (PAC) mediante prueba de jarras. Un vez que se ha clarificado el lixiviado, se agrega hipoclorito de sodio para desinfección y ácido cítrico para ajuste de pH.

- b) A la otra se le somete a oxidación mediante ozonificación por cuatro días, el primero, segundo y cuarto día se toma una muestra de lixiviado ozonificado y se sigue el mismo proceso de elevación de pH, clarificación, desinfección y ajuste de pH, antes indicado.

En cada uno de los procesos se debe controlar el pH y DQO para las tres mejores dosificaciones de cada día. Una vez que se haya determinado la mejor dosificación de cada proceso se repiten en tres litros de lixiviado nativo respectivamente, para enviar a analizar los parámetros definidos en la tabla 12 “Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce”, del anexo 1, libro VI de la Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso agua.

4. RESULTADOS

4.1 Resultados del tratamiento de aireación, coagulación-floculación.

Tabla 2. Reducción del DQO mediante la aplicación del tratamiento con aireación-coagulación-floculación.

| PAC, ppm | 1500 | | | | 1000 | | | | 600 | |
|---------------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|
| Día | 1 | | 2 | | 4 | | 6 | | 8 | |
| Poliacrilamida, ppm | DQO, mg/L | % reducción DQO | DQO, mg/L | % reducción DQO | DQO, mg/L | % reducción DQO | DQO, mg/L | % reducción DQO | DQO, mg/L | % reducción DQO |
| 0 | 1050 | 77,76 | 857 | 81,85 | 789 | 83,29 | 678 | 85,64 | 424 | 91,02 |
| 600 | 537 | 88,62 | 467 | 90,11 | 457 | 89,94 | 329 | 93,03 | 158 | 96,65 |
| 1000 | 437 | 90,74 | 430 | 90,89 | 398 | 91,57 | 289 | 93,88 | 67 | 98,58 |
| 1500 | 378 | 91,99 | 365 | 92,27 | 330 | 93,01 | 267 | 94,34 | 54 | 98,86 |

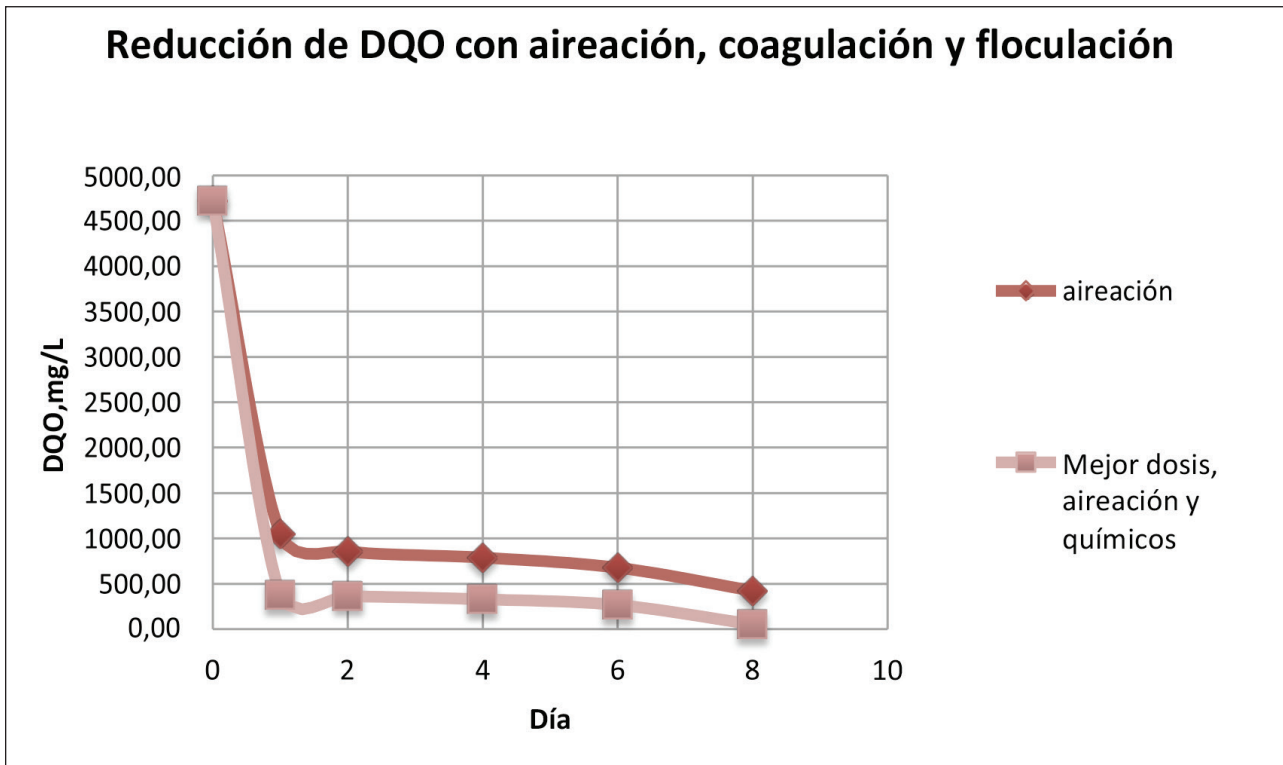


Figura 1. Reducción de DQO, con aireación-coagulación-floculación.

4.2. Resultados del tratamiento con ozonización-coagulación-floculación.

Tabla 3. Reducción del DQO mediante la aplicación del tratamiento con ozonización-coagulación-floculación.

| PAC,ppm | 1500 | | 1000 | | 600 | |
|---------------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|
| | Día 1 | | Día 2 | | Día 4 | |
| Poliacrilamida, ppm | DQO,mg/L | % reducción DQO | DQO,mg/L | % reducción DQO | DQO,mg/L | % reducción DQO |
| 0 | 936 | 80,17 | 457 | 90,32 | 323 | 93,16 |
| 600 | 675 | 85,70 | 356 | 92,46 | 245 | 94,81 |
| 1000 | 564 | 88,05 | 298 | 93,69 | 189 | 96,00 |
| 1500 | 423 | 91,04 | 265 | 94,39 | 85 | 98,20 |

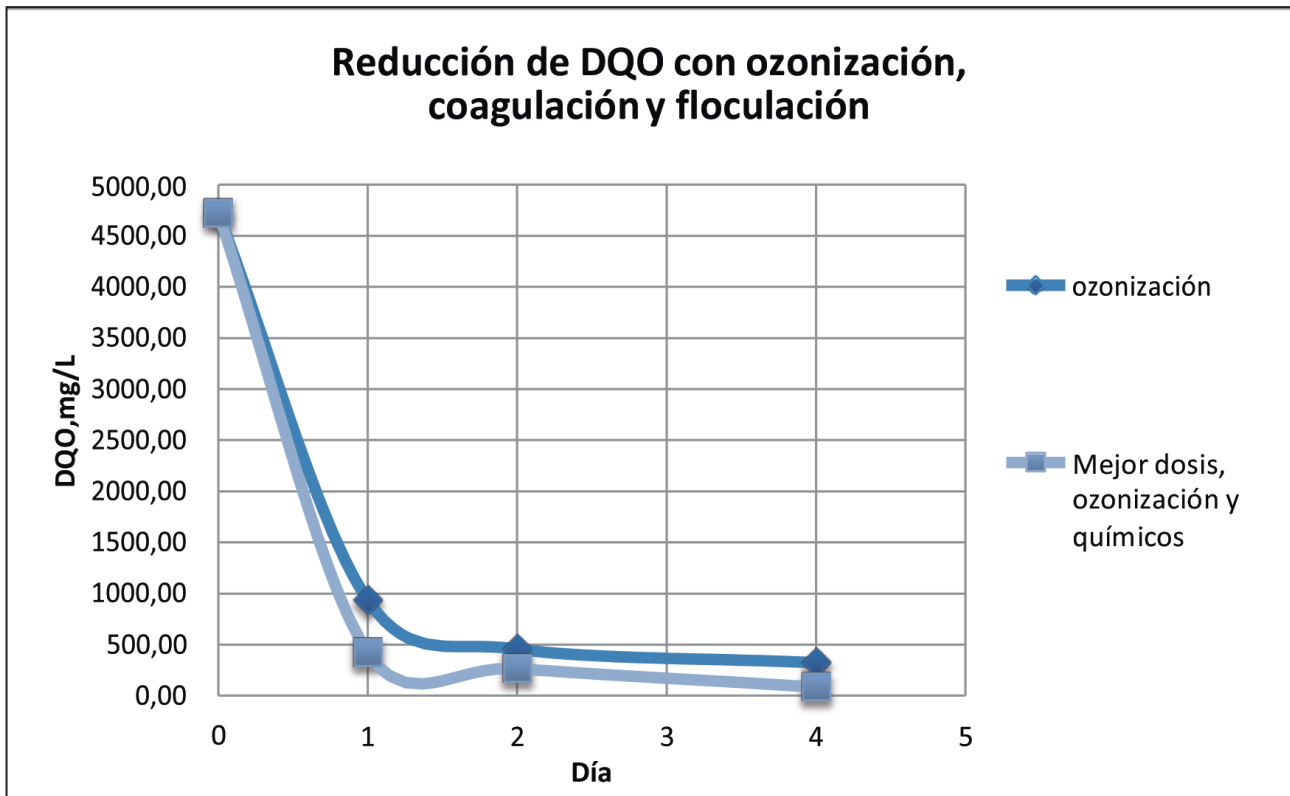


Figura 2. Reducción de DQO, con ozonización-coagulación-floculación.

5. DISCUSIÓN

- La caracterización fisicoquímica de los lixiviados corresponde al del relleno sanitario del cantón Lago Agrio, donde se realiza la disposición final de los residuos sólidos del cantón antes indicado.
- Los lixiviados generados en el relleno sanitario del cantón Lago Agrio, presentan características que no son constantes durante un año calendario, debido a la variación de las condiciones climáticas. Por esta razón se tomaron muestras durante el mes de septiembre, en el cual existe una precipitación promedio de todo el año.
- Para decidir el tipo de tratamiento fue necesario determinar la relación DBO_5/DQO de la muestra inicial, que dio un valor igual a 0,16 lo que según la bibliografía consultada es recomendable hacer un tratamiento fisicoquímico.

- Debido a la gran cantidad de materia orgánica presente en el lixiviado y a la necesidad de desinfección de estas aguas, se aplica como último paso hipoclorito de sodio, en una dosis de 5.000 ppm, cantidad establecida de acuerdo a pruebas que se realizaron usando ortotolidina para determinar el cloro libre, valor que fue igual a cero en todas las muestras. De esta manera se evitó la formación de trihalometanos por el exceso de cloro.

6. CONCLUSIONES

- Para los dos métodos utilizados, el pH, DBO_5 , sólidos totales, nitrógeno amoniacal, y demás parámetros se encuentran dentro del rango establecido en el Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria, TULAS, para la descarga a un cuerpo de agua dulce.
- Del lixiviado tratado mediante la aplicación del método ozonización-coagulación-flocula-

ción, se obtiene un porcentaje de reducción del 98,50% alcanzando un DQO de 71,01 mg/l.

- En los dos métodos de tratamiento planteados, las mejores dosis de PAC y de Poliacrilamida son 600 y 1500 ppm, respectivamente. La cantidad de PAC que se necesita se reduce con el paso de los días, al contrario de lo que sucede con la Poliacrilamida en donde la cantidad de químico necesaria aumenta con el paso de los días.
- La mejor alternativa de acuerdo con los métodos de experimentación utilizados en el presente trabajo para el tratamiento de los lixiviados generados en el relleno sanitario del cantón Lago Agrio, es con aireación-coagulación-floculación y como último paso cloración con hipoclorito de sodio. Esto permite reducir hasta 99,23% la materia orgánica presente, alcanzando un DQO de 36,26 mg/L.

AGRADECIMIENTO

Un especial reconocimiento al Ing. Nelson Cevallos, Gerente General de la empresa Soluciones Ambientales Especializadas, SAMBIES, por su ayuda al desarrollo del presente estudio.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARTÍNEZ, Oscar. Mejoras en el tratamiento de lixiviados de vertederos de RSU mediante procesos de oxidación avanzada. Tesis Doctoral. Universidad de Cantabria. Departamento de Ingeniería Química Cantabria 2008 p. 136

BIBLIOGRAFÍA

- AGUILAR, Soraya. Gestión Integrada de Residuos Sólidos Urbanos en el sector de Calde-

rón. Trabajo de Grado. Ingeniera Ambiental. Universidad Central del Ecuador. Escuela de Ingeniería Ambiental. Quito. 2005.

- FUERTES, Héctor. Diseño de la Planta de Tratamiento de Lixiviado, para el Relleno Sanitario de la Ciudad de Ibarra. Trabajo de Grado. Ingeniero Ambiental. Universidad Central del Ecuador. Escuela de Ingeniería Ambiental. Quito. 2008.
- GAVILANES, Cristina. Tratamiento del Agua Residual de la Empresa Extractora de Aceite de Palmiste, AEXAV. Trabajo de Grado. Ingeniera Química. Universidad Central del Ecuador. Escuela de Ingeniería Química. Quito. 2010.
- IHS, NATURA INC. Estudio de Impacto Ambiental y Plan de Manejo Ambiental Proyecto Relleno Sanitario del Cantón Lago Agrio. Quito. 2010.
- Instituto Ecuatoriano de Obras Sanitarias. Normas para estudio y diseño de sistemas de agua potable y disposición de aguas residuales para poblaciones mayores a 1000 habitantes. Industria de Artes Gráficas. Quito-Ecuador. 1993.
- Presidencia de la República del Ecuador. *Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: Recurso agua*. Anexo I, Libro VI: De la Calidad Ambiental, del Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente. Decreto N° 3.516. Quito. Marzo 2003.
- TCHOBANOGLIOUS, George. Gestión Integral de Residuos Sólidos, Volumen I y II. McGRAW-HILL. México. 1998.

INSTRUCCIONES PARA LA PUBLICACIÓN DE ARTÍCULOS CIENTÍFICOS Y TÉCNICOS

“Procesos y Energía” es una revista de difusión científica y tecnológica de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador, que publica artículos originales en las áreas de Procesos Industriales, Energía, Biotecnología Industrial, Medio Ambiente y temas relacionados.

La periodicidad de la revista en versión impresa y digital es anual y acoge las normativas correspondientes para su inclusión en el catálogo LATINDEX.

La Revista “Procesos y Energía”, acepta preferentemente para su publicación artículos de la siguiente tipología:

- Artículo de investigación.- Presentación detallada de resultados originales de trabajos de investigación, que aportan un nuevo conocimiento en el ámbito de la revista. Los artículos en lo posible no deben exceder las 6.000 palabras o 10 páginas impresas incluyendo figuras y tablas.
- Revisiones.- Análisis de una o varias obras científicas y su relevancia en la investigación de un tema de interés actual o campo emergente. Debe incluir los principales hallazgos y reunir las publicaciones de un número significativo de fuentes originales. En estas revisiones se comparan y se detallan posibles conflictos entre el trabajo de investigación y lo que proporciona el “Estado Actual del Conocimiento”. Normalmente se trata de una revisión por pares (peer review), proceso por el cual los autores evalúan el trabajo de sus colegas. Estas revisiones tendrán prioridad en la revista. No deben exceder de las 10.000 palabras.
- Artículo corto.- Conocido en el idioma inglés como “Short Communications”, se trata de un documento de investigación que constituye una descripción concisa pero completa de una investigación limitada, que no se incluirá en un artículo posterior. Debe ser lo más documentado posible, tanto por referencias a la literatura científica como mediante la descripción de los procedimientos experimentales empleados, como un artículo regular. No deben exceder las 2.000 palabras.
- Cartas al Editor.- Posiciones críticas analíticas o interpretativas sobre aspectos planteados por artículos recientemente publicados en la revista o por desarrollos científicos en los ámbitos de la misma, que contribuyen a la discusión de la comunidad científica y técnica. Estos pueden presentarse de manera informal al Editor en cualquier momento.

Proceso para la publicación del artículo

Las propuestas deben enviarse a: Universidad Central del Ecuador. Facultad de Ingeniería Química, Ciudad Universitaria, calle Ritter S/N y Bolivia, casilla postal 17-01-3972 Quito- Ecuador, con una carta dirigida al Editor o Director de la Revista, en la cual certifique que el autor está de acuerdo con someter el artículo a consideración del Comité de Científico de la Revista y debe incluir sus datos personales: nacionalidad, formación académica, correo electrónico, teléfonos para su contacto o dirección postal.

1. El artículo debe llevar la información de la clasificación de la tipología del artículo, según lo establecido por la Revista y la clasificación dentro de una disciplina, especialidad y subespecialidad, según la clasificación hecha por la Facultad, basada en los códigos de la UNESCO.
2. El artículo debe entregarse en versión impresa y digital (disco compacto), a la Oficina de la Re-

vista o enviarse al correo electrónico: procesos.energia.fiq@uce.edu.ec. En los dos casos deberá entregar con una carta dirigida al Director o Editor de la revista

3. Se comunicará la recepción del artículo por correo electrónico a los autores y se iniciará el proceso de revisión preliminar por parte del Editor y del Consejo Editorial. Si el artículo cumple con las normas y políticas definidas por la revista para su publicación, se lo aceptará y pasará al proceso de calificación por parte del Comité Científico. En esta etapa el autor deberá atender las sugerencias del Comité.

CONTENIDO

Cualquier artículo para ser considerado por el Consejo Editorial, para su posible publicación en la Revista “Procesos y Energía”, debe incluir los siguientes componentes:

1. Título.- Debe ser descriptivo, conciso e informativo indicando la esencia del trabajo de investigación (no mayor a las 16 palabras). Debe ir escrito en mayúsculas y centrado.
2. Información de los autores.- Debe indicarse: nombres completos, instituciones a la que están vinculados y dirección de recepción de la correspondencia o su dirección electrónica.
3. Resumen en español e inglés. Será conciso y deberá indicar brevemente el propósito de la investigación, la metodología utilizada, los principales resultados y conclusiones importantes. Su extensión será de máximo 150 palabras. Cuando el autor no domine el inglés, deberá buscar ayuda de personas expertas en el mismo.
4. Palabras claves en español e inglés.- Inmediatamente después del resumen, deben incluirse al menos cuatro palabras claves que identifiquen aspectos principales del artículo que permitirá su mejor localización en los índices internacionales. Se separarán con punto y coma.
5. Introducción.- Describe el planteamiento general del trabajo, así como su contexto, antecedentes, el estado actual del conocimiento de la temática abordada, los objetivos, la importancia, el alcance del trabajo, las limitaciones y el método utilizado.
6. Teoría.- Fundamentos teóricos relevantes que sustentan y establecen las bases del trabajo.
7. Materiales y Métodos.- Se deben proporcionar suficientes detalles de los métodos utilizados, para permitir reproducir el trabajo. Los que ya han sido publicados deben indicarse a través de referencias, solamente las modificaciones relevantes deben ser descritas.
8. Resultados.- Deben ser claros y concisos. Se indicarán los más relevantes en secuencia ordenada, que evidencien el cumplimiento del objetivo del trabajo. Las tablas, gráficos o ilustraciones son el complemento del texto para la descripción de los resultados, se enumerarán en forma correlativa, contarán con su respectivo título y de ser necesario con el significado de la simbología.
9. Discusión.- Analiza las relaciones entre los resultados obtenidos con el conocimiento que existe sobre el tema. Debe interpretar el significado de los fenómenos, las causas, sus efectos y sus implicaciones teóricas así como la validación y confiabilidad de los resultados obtenidos y los problemas relevantes surgidos en el desarrollo de la parte experimental. Una combinación de Resultados y Discusión es a menudo apropiada
10. Conclusiones.- Se indicarán las más relevantes y referidas exclusivamente a los resultados alcanzados a la culminación del trabajo.
11. Agradecimiento.- Se especificarán la (s) persona (s) y/o instituciones que han colaborado en forma significativa con el desarrollo técnico del trabajo. ES OPCIONAL.
12. Las citas bibliográficas y/o bibliografía se colocarán al final del artículo. Se utilizarán de preferencia las normas ISO en versión corta o extendida, para estas últimas se indican algunos ejemplos:

Artículos de revistas:

Romero, Elizabeth M. y Páez, Luis A. El desarrollo del conocimiento científico. Metodología de la Investigación, Vol. 15, N° 10, Enero 1988, pp. 605-606.

Libros:

Martínez, Pedro y Núñez, Juan Antonio. Innovación tecnológica en las pequeñas empresas madereras. 2° ed. Madrid, Editorial Salvat, 1978. p. 246.

Patentes de invención:

Cook, Eugene A. y Gottschlich, Wolfgang F. Reducing metal oxide formation a continuous metal sheet in the hot dip coating. U.S. 4,183,983. (Cl. C23C1/02), 15 Jan 1980. p. 8.

Tesis

Patton, Frederick, Multiple Modes of Shear Failure in Rock Related Materials. Tesis Doctoral. Doctor of Philosophy. Universidad de Illinois, Urbana, 2007. pp. 10-22.

Documento presentado a un Congreso o Reunión Científica:

Uribe, Josué. Sistemas de tratamiento de agua con Osmosis Inversa. Memorias del Simposio Nacional del Agua (3°, 1998, Quito, Ecuador). Osmosis Inversa. Universidad Central del Ecuador. Quito, 1999. pp. 39-50.

Monografías electrónicas:

PENICHE, Eduardo; KUNKEL, Joseph y COOPER, Bernard. *El crecimiento industrial en Estados Unidos de América* [en línea]. Chicago: The University of Chicago Press. 1993 [Fecha de consulta: 8 Agosto 1998]. Disponible en: <<http://nhmeed.cc.tx.us/1re/ke/peniche.html>>.

SISTEMA DE ARBITRAJE

Los artículos científicos recibidos por el Editor de la revista PROCESOS Y ENERGÍA, serán sometidos al siguiente sistema de arbitraje:

1. En primer lugar, serán evaluados por el Consejo de Redacción. El sistema queda establecido de acuerdo al sistema de pares, garantizándose la lectura de cada artículo por un mínimo de dos miembros. En caso de que sea necesario, se llevará a cabo una tercera lectura por otro miembro del Consejo. Dicha evaluación estará basada en los criterios cualitativos y formales definidos en la normativa de la revista.
2. Se notificará por escrito a todos aquellos autores cuyos artículos hayan sido desestimados por el Consejo Editorial los motivos de dicha decisión.
3. Los artículos preseleccionados serán sometidos a la valoración del Comité Científico, procurando que cada uno de ellos sea valorado por dos de sus miembros.
4. Se notificará por escrito a todos aquellos autores cuyos artículos hayan sido desestimados por el Comité Científico los motivos de dicha decisión. Del mismo modo, se notificarán las aceptaciones a aquellos que vayan a formar parte de la publicación con su artículo.

NORMAS PARA LA PRESENTACIÓN DE ARTÍCULOS

- La extensión de los artículos dependerá de su tipología, los artículos científicos en lo posible no deberán superar las 10 páginas y los artículos de revisión las 30 páginas. El tamaño será INEN A4, una sola columna, el interlineado será sencillo, la letra Times New Roman 12 o su equivalente.
- Los márgenes a excepción del resumen y abstract serán: superior, derecho e izquierdo = 2,5 cm e inferior = 2 cm; para el resumen y abstract, el derecho e izquierdo serán = 2,5 cm.
- El artículo estará dividido en secciones y subsecciones claramente definidas, que deben estar numeradas y tener un encabezamiento, el cual debe ir en negrillas y separados del texto por un espacio interlineal. El título de las secciones irá en mayúscula sostenida y el de las subsecciones solo la primera o los nombres propios irán con mayúsculas.
- Entre párrafos no se dejarán espacios interlineales. El texto se marginará a la izquierda dejando sólo en la primera línea del párrafo una sangría de tres espacios, así como en las viñetas o literales.
- Las expresiones matemáticas deben hacerse con un editor de fórmulas adecuado y los símbolos especiales se identificarán en forma apropiada.
- Se utilizará el Sistema Internacional de Unidades (SI).
- Las fotografías, tablas y figuras siempre deben ir siempre en fondo blanco, se utilizarán de ser el caso colores que puedan distinguirse y mínimo una resolución de 600 dpi. En caso de figuras de dispersiones X, Y, cada curva deberá tener un formato particularizado, el cual se identificará al final de la figura. Preferiblemente se debe adjuntar un archivo que contenga estas imágenes en sus programas originales con el objeto de evitar problemas de visualización. Las fotografías deben presentarse en papel brillante, en impresión de calidad láser o similar.

POLÍTICAS EDITORIALES

- Se publicará solo un artículo por autor en un mismo número de la revista.
- No se recibirán artículos que no cumplan satisfactoriamente con las normas establecidas.



Esta edición que consta de 300 ejemplares en papel couché de 115 grs., se terminó de imprimir el 16 de noviembre de 2015, siendo Rector de la Universidad Central del Ecuador el señor Dr. Fernando Sempértegui Ontaneda, y Directora de Comunicación y Cultura, Ivanova Nieto Nasputh.



I
N
G
E
N
I
E
R
I
A

Q
U
I
M
I
C
A

FACULTAD DE LA CREATIVIDAD

“Un científico descubre lo que existe... Un ingeniero crea lo que nunca existió”.
Theodore von Kármán