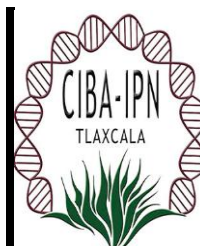




INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL



**CENTRO DE INVESTIGACION EN BIOTECNOLOGIA
APLICADA
CIBA-IPN TLAXCALA**

**TESIS PARA LA OBTENCION DE GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS EN BIOTECNOLOGIA**

TITULO:

“Estudio cinético de la hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas L.* sobre catalizadores Pt-Pd/Al₂O₃ -USY para la producción de biocombustibles”

PRESENTA

M.C. Jorge García Dávila

DIRECTORES:

DRA. ALMA LETICIA MARTINEZ AYALA

DR. SERGIO MEDINA GODOY

TLAXCALA 2014



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SP-14-BIS

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Tepetitla Tlaxcala siendo las 14 horas del día 29 del mes de Mayo del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIBA-IPN para examinar la tesis titulada:

Estudio cinético de la hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas* L. sobre catalizadores Pt-Pd/Al₂O₃-USY para la producción de biocombustibles

Presentada por el alumno:

García Dávila Jorge

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

A	1	0	0	0	5	6
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Doctorado en Ciencias en Biotecnología

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dra. Alma Leticia Martínez Ayala

Dr. Sergio Medina Godoy

Dr Erik Ocaranza Sánchez

Dr. Marlon Rojas López

Dr. Victor Eric Lopez y López

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. David Guillermo Pérez Ishiwara





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de Tepetitla Tlaxcala el día 29 del mes Mayo del año 2014, el (la) que suscribe Jorge García Dávila alumno (a) del Programa de Doctorado en Ciencias en Biotecnología con número de registro A100056, adscrito a Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dra Alma Leticia Martínez Ayala y cede los derechos del trabajo intitulado Estudio cinético de la hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas* L. sobre catalizadores Pt-Pd/Al₂O₃-USY para la producción de biocombustibles, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección jorge.garcia@uptlax.edu.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Jorge García Dávila
Nombre y firma

AGREDECIMIENTOS:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de los estudios de doctorado.

A la red de Energía del Instituto Politécnico Nacional por el apoyo otorgado en proyectos SIP.

Al Dr. Jorge Ramírez Solís por el apoyo en la realización de la parte experimental dentro de las instalaciones de UNICAT-UNAM.

A mi institución CIBA-IPN por brindarme el apoyo, soporte y conocimientos para la realización de este trabajo.

A la Universidad Politécnica de Tlaxcala (UPT) por las facilidades otorgadas durante el desarrollo del trabajo de investigación.

A mis directores de tesis y a los miembros del comité de revisión por sus contribuciones para el desarrollo y mejora de este trabajo. En especial al Dr Erik Ocaranza Sánchez por brindarme sus conocimientos, consejos y amistad durante mi estancia en la institución.

DEDICATORIA

A Dios creador del universo y dueño de mi vida.

A mi esposa Iris que durante este tiempo me ha acompañado y apoyado en esta etapa de mi vida

A mis Hijos Karla Nicole, Johan Joel y Karen Alyn que han sido una bendición y llenan de alegría mi corazón.

Agradezco a amigos y compañeros que formaron parte importante durante mi estancia de estudios doctoral.

INDICE GENERAL

ABSTRACT	1
RESUMEN	3
CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN	5
1.1 ENERGÍA RENOVABLE	5
1.2 PERSPECTIVAS DEL PROCESO DE HIDROCONVERSION	8
1.3 <i>JATROPHA CURCAS L.</i> COMO CULTIVO SUSTENTABLE	9
1.4 DIESEL VERDE	11
1.5 JUSTIFICACION	12
1.5 HIPOTESIS	13
1.7 OBJETIVOS GENERAL Y ESPECIFICOS	14
CAPITULO 2 ANTECEDENTES	15
2.1 PANORAMA ENERGETICO MUNDIAL	15
2.2 PANORAMA ENERGETICO NACIONAL	17
2.3 EL PETROLEO	19
2.4 PROCESOS DEL PETROLEO CRUDO	19
2.4.1 PRETATAMIENTO DE CRUDO	20
2.4.2 HIDROCRAQUEO	20
2.4.3 ISOMERIZACION	23
2.4.4 REFORMACIÓN DE NAFTA	23
2.4.5 HIDROTRATAMIENTO	23
2.5 PRODUCTOS PETROLIFEROS	24
2.6 PROPIEDADES FINALES DEL DIESEL	25
2.7 FUENTES DE ENERGIA RENOVABLE	26
2.7.1 Bioetanol	31
2.7.2 Biodiesel	31

2.8 DIÉSEL VERDE	33
2.9 FUENTES DE ACEITE	36
2.10 FUNDAMENTOS DEL PROCESO DE HIDROCONVERSIÓN	37
2.10.1 HIDROCONVESIÓN DE ACEITES VEGETALES	37
2.10.2 QUIMICA DE HIDROCONVESIÓN DE ACEITES VEGETALES	39
2.10.3 CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL PROCESO DE HIDROCONVERSIÓN DE ACEITES VEGETALES	40
2.11 ESTUDIO CINETICO DEL PROCESO DE HIDRCONVERSIÓN	46
2.12 CARACTERISITICAS DEL ACEITE DE <i>JATROPHA CURCAS L.</i>	47
2.12.1 PERFIL DE ÁCIDOS GRASOS	50
2.13 CATALIZADORES	52
2.14 CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES HETEROGENEROS	54
2.15 PROPIEDADES DE CATALIZADORES HETEROGENEOS	56
2.16 PASOS DE UNA REACCIÓN CATALÍTICA	60
2.17 CATALIZADORES PARA PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO ACEITES VEGETALES	61
2. 18 ZEOLITAS	64
2.19 ZEOLITA TIPO USY	64
2.20 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	66
2.20.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	69
CAPITULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	73
3.1 EXPERIMENTOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LAS REACCIONES DE HIDROCONVERSIÓN DE ACEITE DE <i>JATROPHA CURCAS</i> CON CATALIZADORES DE	

HIDRODESULFURIZACIÓN COMERCIALES.	74
3.1.1 CATALIZADOR HDS NIMO/AL ₂ O ₃	74
3.1.2 CATALIZADOR HDS COMO/AL ₂ O ₃	75
3.1.3 EXPERIMENTOS DE HIDROCONVERSIÓN DE ACEITE DE <i>JATROPHA CURCAS</i> SOBRE CATALIZADORES NI-MO Y CO-MO	75
3.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS DE HIDROCONVERSIÓN DE ACEITE DE <i>JATROPHA CURCAS</i> SOBRE CATALIZADORES NI-MO Y CO-MO	78
3.3 ANALISIS DE PRODUCTOS DE REACCION	81
3.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	81
3.3.2 EL ESPECTROMETRO DE TRANSFORMADA DE FOURIER	84
3.3.3 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJO FTIR DE PRODUCTOS DE REACCIÓN.	86
3.4 CROMATOGRAFÍA.	89
3.4.1 CROMATOGRAFIA DE GASES	90
3.4.2 INSTRUMENTOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES.	91
3.5 ESPECTROCOPIA DE MASAS.	92
3.6 ANÁLISIS POR CG/MSD DE PRODUCTOS DE REACCIÓN	94
3.7 SÍNTESIS DE CATALIZADOR BIFUNCIONAL Pt-Pd/AL ₂ O ₃ –USY	95
3.7.1 PREPARACIÓN DEL SOPORTE Y CATALIZADOR	96
3.7.2 IMPREGNACIÓN DE PLATINO Y/O PALADIO	96
3.7.3 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	99
3.8 EXPERIMENTOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL PROCESO DE HIDROCONVERSIÓN DEL ACEITE DE <i>JATROPHA CURCAS</i> CON CATALIZADOR BIFUNCIONAL	100

3.8.1 ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR	101
3.8.2 ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE REACCIÓN DE HIDROCONVERSIÓN CON CATALIZADOR BIFUNCIONAL	102
3.9 ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE HIDROCONVERSIÓN.	104
3.9.1 MODELOS BASADOS EN SEUDOCOMPONENTES (LUMPS DISCRETOS)	105
3.9.2 MODELOS BASADOS EN MEZCLAS CONTINUAS	106
3.9.3 MODELOS DE EVENTOS INDIVIDUALES (SINGLE EVENT)	107
3.10 MODELO DE REACCIÓN Y PARÁMETROS CINÉTICOS PARA EL PROCESO DE HIDROCONVERSIÓN	108
3.11 METODOS DE AJUSTE PARA VALIDACIÓN DE MODELOS CINÉTICOS	110
CAPITULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES	113
4.1 RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE HIDROCONVERSIÓN DE ACEITE DE <i>JATROPHA CURCAS L.</i> DE CATALIZADORES COMERCIALES	113
4.1.1 PERFIL DE ÁCIDOS GRASOS DEL ACEITE DE <i>JATROPHA CURCAS L.</i>	114
4.1.2 CUANTIFICACIÓN DE AZUFRE EN ACEITE DE <i>JATROPHA CURCAS.</i>	115
4.2 EXPERIMENTOS DE HIDROCONVERSIÓN.	116
4.2.1 RESULTADOS POR ESPECTROSCOPIA FTIR.	119
4.2.2 RESULTADOS POR CG/MSD.	124
4.2.3 COMPARACIÓN DE TÉCNICAS DE ANÁLISIS	134
4.3 SÍNTESIS DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES	135
4.4 RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL PROCESO DE HIDROCONVERSIÓN DEL ACEITE DE <i>JATROPHA CURCAS</i> CON CATALIZADOR BIFUNCIONAL	137
4.4.1 RESULTADOS POR ESPECTROSCOPIA FTIR.	138
4.4.2 RESULTADOS POR CG/MSD.	142
4.4.3 ANÁLISIS DE CORTES DE HIDROCARBUROS.	144

4.4.4 COMPARATIVO DE TÉCNICAS DE ANÁLISIS.	146
4.4.5 COMPARATIVO ENTRE CATALIZADORES HDS Y BIFUNCIONAL SINTETIZADO.	147
4.5 ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE HIDROCONVERSIÓN	149
4.6 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS	156
4.6.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE PARÁMETROS CINÉTICOS	161
CAPITULO 5 CONCLUSIONES	165
ÍNDICE DE TABLAS	167
ÍNDICE DE FIGURAS	169
REFERENCIAS	173
ANEXO A1	183

ABSTRACT

Hydrotreating process are widely used in the petrochemical industry to improve fuel characteristics such as the octane, remove contaminants such as, sulfur, nitrogen, heavy metals, aromatic, oxygenated groups and others. All this in order to get lighter fractions of oil clean, which meet environmental standards quality. The hydroconversion process is similar to the hydrotreating process. The hydroconversion process used as initial material vegetable oil of different qualities. The process resides in the processing of free fatty acids of vegetable oils to get linear hydrocarbon chain length fractions of gasoline and diesel type renewable.

The study search the application of the catalytic hydroconversion process on *Jatropha curcas* L seed oil to obtain different hydrocarbon fractions considered the type of liquid biofuels. *Jatropha curcas* L is an oilseed plant, is an inedible species endemic with origins in Central America and Mexico. In addition, these are two toxic and non-toxic varieties. The seed kernel of *Jatropha curcas* L. have reached 60% weight of oil, this performance depends of many factors such as genotype, soil type, climate and growing conditions. *Jatropha curcas* L. is resistant to drought and can adapt in dry soil, so his crop can be established on land not suitable for other crops, so it does not displace food crops. The characteristics of *Jatropha curcas* L. make it are a viable and sustainable for the generation of alternative biofuel. Furthermore, the physicochemical properties of *Jatropha curcas* L. seed oil are recommended for the production of biofuels because of their excellent flow properties at low temperature and high calorific value is slightly less than the petrodiesel. This oil allows for easy incorporation into existing hydrotreating processes, obtaining a mixture similar to fossil fuel also called bio-crude oil. This can be generated by renewable fuels that meet the specifications of the International Standards of fossil fuels.

The activity, selectivity and yield of the hydroconversion process applied to vegetable oils depend of the type of catalyst used. These parameters were monitored by infrared spectroscopy (FTIR) and chromatography coupled with mass spectroscopy (GC/MSD). Therefore in this paper the development of bifunctional catalysts to carry out the total conversion of fatty acids to hydrocarbons, generating high levels of yield focusing in the selectivity of a particular product such as diesel or jet fuel arises from renewable

fuel type. Also to benefit the reaction pathways that promote less polluting gas (CO and CO₂).

The catalyst developed in this work should provide two types of catalytic activity, to generate the desired reactions in the hydroconversion process of vegetable oil. An acidic function which produce the molecular arrangements in the compounds formed and a hydrogenation function which allows the initial rupture of the unsaturated compounds to form the final hydrocarbons.

For the development of the acid function usually crystalline materials such as zeolites are used. These silico - aluminates are characterized by the high acidity and the high surface area so its use has spread to the catalyst for hydrotreating processes. In this work, zeolite USY was chosen due its higher acidity and pore size that allows access to molecules larger similar to free fatty acids. Meanwhile the hydrogenating function is provided by transition metals such as platinum that have the highest rates of hydrogenation activity, so platinum were included an acidic catalyst support. The bifunctional catalyst was tested in the hydroconversion of *Jatropha curcas* L. seed oil using diverse acid/metal ratio in order to analyze the catalyst effect on the activity and selectivity of the process. Likewise analyze the reaction parameters such as temperature pressure and residence time (WHSV) effect was analyzed. This information was used for development a parametric study using a kinetic model of the hydroconversion process reactions. The methodology was developed by grouping (LUMPS) that adequately represents hydroconversion process oil of *Jatropha curcas* L. This model proved to be a tool to set the operating conditions of the process of *Jatropha curcas* L. Hydroconversion process suitable for the production of renewable fuels.

RESUMEN

Los procesos de hidrotreatmento son ampliamente usados en la industria petroquímica para mejorar características de los combustibles como lo es el octanaje, y a su vez eliminar contaminantes como azufre, nitrógeno, metales pesados, aromáticos y grupos oxigenados, entre otros. Todo esto con el fin de obtener fracciones más ligeras de crudo menos contaminantes y de mayor calidad, que cumplan con las normas ambientales. El proceso de hidroconversión similar al proceso de hidrotreatmento, utiliza como material de inicio aceites de origen vegetal de diferentes calidades. El proceso reside en la transformación de los ácidos grasos de aceites vegetales en hidrocarburos lineales del orden de longitud de cadena a fracciones de gasolina y diésel de tipo renovables.

En este trabajo se estudia la aplicación del proceso de hidroconversión catalítica sobre aceite de *Jatropha curcas L* para la obtención de diferentes fracciones de hidrocarburos considerados del tipo de biocombustibles líquidos. *Jatropha curcas L* es una planta oleaginosa, es una especie endémica no comestible con origen en Centroamérica y México, en donde se registran variedades tóxicas y no tóxicas. La almendra de la semilla de *Jatropha curcas L*. llega a tener un 60 % en peso de aceite, este rendimiento depende de distintos factores tales como genotipo, tipo de suelo, clima y condiciones de cultivo. La planta de *Jatropha curcas L*. presenta resistencia a sequías y tiene capacidad de crecimiento en suelos áridos, por lo que su cultivo puede establecerse en tierras no apta para otros cultivos, por lo que no desplazaría cultivos alimenticios. Las características de *Jatropha curcas L*. hacen de ella una alternativa viable y sustentable para la generación de biocombustibles. Por otro lado, las propiedades fisicoquímicas del aceite de *Jatropha curcas L*. son recomendables para la producción de biocombustibles debido a sus excelentes propiedades de flujo a bajas temperaturas y alto poder calórico, ligeramente menos al del petrodiesel. Este aceite permite su fácil incorporación a los procesos actuales de hidrotreatmento, obteniendo una mezcla de hidrocarburos similares al de origen fósil llamado también biocrudo, a partir del cual pueden generarse combustibles de origen renovable que cumplan con las especificaciones de las normas Internacionales de combustibles fósiles.

La actividad, selectividad y rendimiento del proceso de hidroconversión aplicado a aceites vegetales dependen en gran medida del tipo de catalizador utilizado el cual fue

monitoreada por Espectroscopia infrarroja (FTIR) y cromatografía de masas acoplado a espectroscopia de masas (CG/MSD). Por lo cual en este trabajo se plantea el desarrollo de catalizadores bifuncionales que lleven a cabo las reacciones de conversión total de los ácidos grasos a hidrocarburos, generando altos niveles de conversión y enfocando la selectividad del proceso hacia un producto en particular como diésel o turbosina de tipo renovables. Así mismo que beneficie las rutas de reacción que promuevan menor cantidad de gases contaminantes (CO y CO₂).

El catalizador desarrollado en este trabajo debe proporcionar dos tipos de actividad catalítica para llevar a cabo las reacciones deseadas en el proceso de hidroconversión de aceites vegetales. Una función ácida la cual genera los arreglos moleculares en los compuestos formados y una función hidrogenante que permita la ruptura inicial de los compuestos insaturados hasta la formación de los hidrocarburos finales.

Para el desarrollo de la función ácida generalmente se utilizan materiales cristalinos como las zeolitas. Estos silico-aluminatos se caracterizan por su alta acidez y su gran área superficial por lo que su uso se ha extendido hacia los catalizadores para procesos de hidrotratamiento. En este trabajo se eligió una Zeolita USY debido a su gran acidez y tamaño de poro que permite el acceso a las moléculas de ácidos grasos de mayor tamaño. Por su parte la función hidrogenante esta brindada por átomos metálicos. Los metales de transición como el platino presentan los mayores índices de actividad hidrogenante, por lo que se incorporó el platino a un soporte catalítico ácido. El catalizador bifuncional fue evaluado en la hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas L.* utilizando diferente relación ácido/metal con el fin de analizar el efecto de la formulación del catalizador sobre la actividad y selectividad del proceso. Así mismo se analizó el efecto de otros parámetros de reacción como la temperatura, presión y tiempo de residencia (WHSV). Para esto se desarrolló un análisis paramétrico el cual mediante el uso de un modelo cinético de las reacciones de hidroconversión, desarrollado mediante la metodología de agrupamiento (LUMPS) que represente adecuadamente al proceso de hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas L.*

Este modelo resultó ser una herramienta para establecer las condiciones de operación del proceso de Hidroconversión de *Jatropha curcas L.* adecuadas para la producción de combustibles renovables.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

1.1 ENERGIA RENOVABLE

La actual demanda de combustibles líquidos, el alza de precios y la eventual escases de los mismos, han generado en la comunidad mundial, la necesidad de buscar un remplazo que sea renovable y que cumpla con las especificaciones de calidad para los carburantes líquidos. Las investigaciones a nivel mundial se han centrado en la producción de combustibles a partir de biomasa, tal es el caso de bioetanol y biodiesel entre otros [58].

Los biocombustibles de tipo líquido representan una opción de corto plazo para la transición de combustibles de origen fósil a combustibles de tipo renovable que logren beneficios ambientales más significativos. Una de las clasificaciones de los biocombustibles está en función de la materia prima de origen, los biocombustibles de primera generación son aquellos que utilizan fuentes de aceite vegetal a partir de alimentos de consumo humano como son el maíz, y caña de azúcar; para ser considerados combustibles de segunda generación el aceite debe provenir de materias primas de cultivos no alimenticios o de residuos agroindustriales; los combustibles de tercera generación son aquellos que se obtienen de fuentes a partir de microalgas y microorganismos productores de aceite. [61].

La producción de combustibles avanzados genera un mejor balance energético y una marcada mitigación de gases de efecto invernadero, pero aún falta estudios de pertinencia en costos y de manejo sustentabilidad de los materiales y del proceso mismo [1]. Los combustibles avanzados (segunda y tercera generación) deben de cumplir los siguientes indicadores de sustentabilidad.

- 1) Balance energético: es la cantidad de energía contenida en el biocombustible respecto a la energía consumida en su fabricación y se mide como índice energético (IE).
- 2) Emisión de gases de efecto invernadero: (GEI) Es la sumatoria de los equivalentes de CO₂ emitidos durante las fases de producción y distribución del biocombustible, que incluye cambio de uso de suelo y manejo de materia prima.
- 3) Rendimiento Unitario: Cantidad de biocombustible obtenido ya sea en volumen, o peso por unidad de superficie utilizada (hectáreas) [2].

En la figura 1 se muestran las metas de producción de combustibles avanzados y convencionales que demuestran el potencial de crecimiento de este tipo de energéticos de segunda y tercera generación. En la figura 2 se muestra un comparativo de emisiones de gases de efecto invernadero de combustibles convencionales y avanzados de diferentes fuentes materiales, donde se demuestra una reducción superior al 90% en formación de CO₂ al utilizar residuos agroindustriales y procesos alternos a la transesterificación para la producción de diésel renovable.

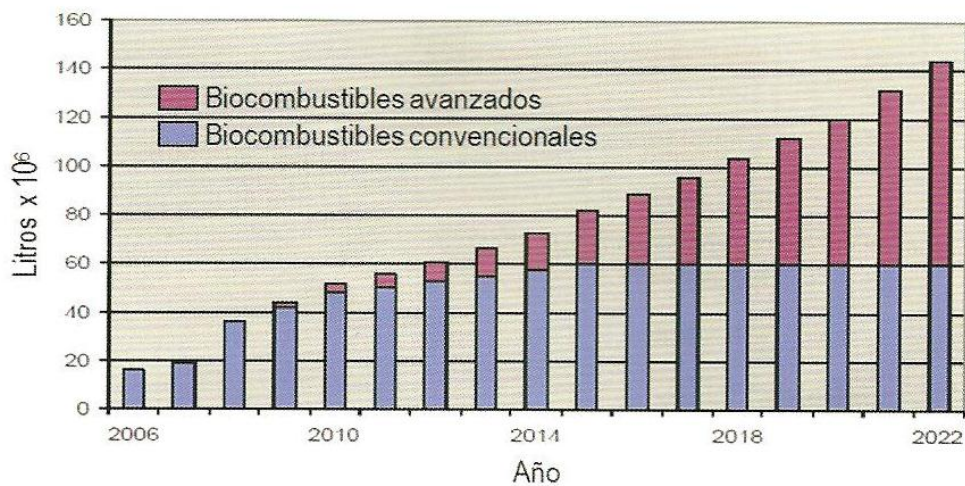


Figura 1 Metas de producción de biocombustibles en EE.UU. [3].

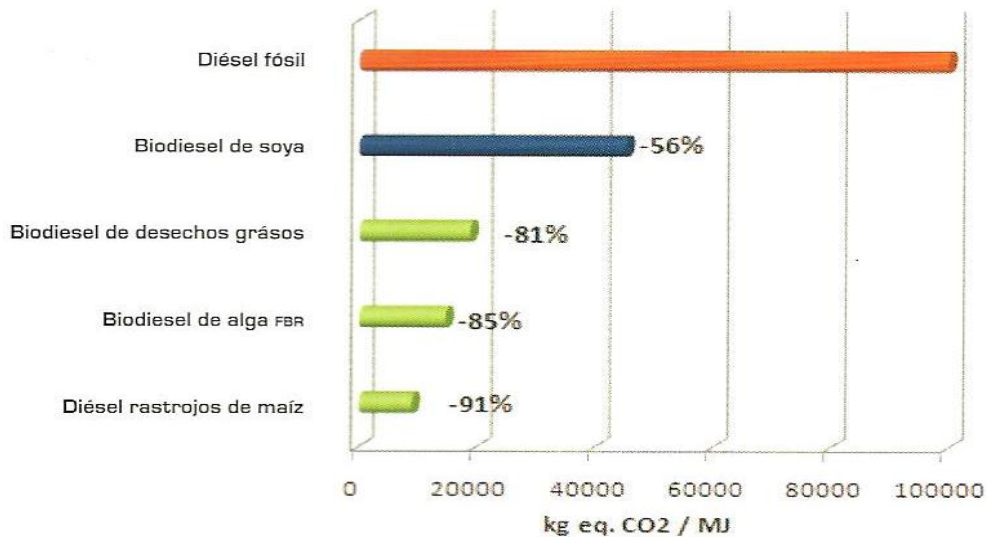


Figura 2. Comparativo de GEI de diferentes biocombustibles líquidos [3].

Además de los beneficios ambientales de sustentabilidad respecto del diésel fósil, las emisiones de gases durante la combustión no se producen óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y se reduce hasta en un 90 % la producción de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs).

El biodiesel es una mezcla de metil ésteres obtenidos mediante un proceso de transesterificación de triglicéridos presentes en los aceites vegetales. Esta tecnología ha tenido gran auge debido a su fácil obtención y altos rendimientos en el proceso reactivo, sin embargo para etapas línea abajo existen operaciones unitarias tales como la remoción de catalizador, la separación de ácidos grasos libres y glicerol, que incrementa el costo del proceso. Respecto a las propiedades fisicoquímicas del biodiesel por transesterificación presenta ciertas desventajas con respecto al diésel fósil como son un número de cetano bajo, índice de fluidez bajo, y punto de nube alto que presentan diferencias significativas dependiendo de la composición de ácidos grasos de origen, lo que limita su aplicación directa al 100% en automotores y solo es incorporado en fracciones pequeñas como son B5 a B20 [4, 5].

Investigaciones recientes se han enfocado a la obtención de sustitutos energéticos del diésel mediante procesos como lo son la Pirolisis, Cracking catalítico e Hidrotratamiento de aceites vegetales [4]. La Pirolisis es una técnica muy utilizada en la industria petroquímica, como medio de obtención de hidrocarburos ligeros a partir de fracciones pesadas [6], que se le ha dado un giro para su aplicación en aceites de origen vegetales, las investigaciones lo reflejan como una alternativa de obtención de biocombustibles (biodiesel, gasolina y gases de combustión) pero con la restricción de formar cantidades importantes de bióxido de carbono, monóxido de carbono y coque, así mismo de los altos requerimientos energéticos para llevar a cabo el proceso [7 8]. En cambio el cracking catalítico se apoya en la utilización de catalizadores que rompen los enlaces del triglicérido y dan origen a una gran variedad de compuestos alifáticos, saturados, no saturados, ramificados, aromáticos, cíclicos, gases y coque [4].

Los catalizadores utilizados para los procesos de cracking catalítico de aceites vegetales son muy diversos, entre los más utilizados son las zeolitas MCM-48, USY, ZSM-5 y H-Beta incorporadas con la ayuda principalmente de matrices de sílice y/o alúmina. La incorporación por impregnación de metales con actividad hidrogenante como son Pt, Pd, Ni, W, Sb y Cu permiten obtener catalizadores bifuncionales que se caracterizan por sus propiedades de acidez, selectividad de forma, área superficial alta, tamaño de poro pequeño y gran estabilidad térmica, que son mayores a las propiedades de los catalizadores utilizados en procesos de hidrodesulfurización [4, 9, 10].

Los procesos de hidrotratamiento son procesos muy utilizados en el área de Petroquímica y la industria de la refinación, principalmente se aplica para la eliminación de contaminantes como son azufre hidrodesulfuración (HDS), nitrógeno hidrodesnitrógenación (HDN), metales

hidrodesmetalización (HDM), aromáticos hidrodesaromatización (HDA) y oxígeno (HDO). Estos procesos se aplican a cortes de crudo pesado, por medio de presiones parciales altas de hidrógeno y altas temperaturas de reacción [11], Los procesos de hidrotratamiento incrementan el número de octano y cetano de los combustibles líquidos para cumplir con las normas de calidad y ambiental [12]. Los catalizadores utilizados en procesos de hidrotratamiento presentan posibilidad de actividad de hidroconversión en aceites vegetales.

1.2 PERSPECTIVAS DEL PROCESO DE HIDROCONVERSION

El proceso de hidroconversión aplicado a aceites vegetales es una técnica relativamente nueva que a diferencia de la pirolisis y cracking catalítico, se utiliza gas hidrógeno durante el desarrollo de la reacción y con la ayuda de catalizadores heterogéneos bifuncionales, se ha demostrado que existe una disminución importante en la formación de coque, se consume menor energía a comparación de la pirolisis y dependiendo del catalizador usado existe una mayor selectividad hacia la formación de fracciones de diésel y/o gasolina [13]. Dependiendo de las características del catalizador, combinado con las condiciones de operación de hidrotratamiento existe una gran gama de posibles orientaciones hacia la formación de varios compuestos tales como, isómeros de hidrocarburos, aromáticos, olefinas, compuestos oxigenados, e hidrocarburos lineales y ramificados [49].

El proceso de hidroconversión aplicado en aceites vegetales, tiene la finalidad de remover los compuestos oxigenados, paralelamente llevar a cabo reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados por remoción de los dobles enlaces y reacciones de desintegración (hidrodesintegración) generando compuestos parafínicos cortos a partir de las cadenas de ácidos grasos. Entre las reacciones que se llevan a cabo en el proceso se pueden mencionar tres rutas globales, la descarbonilación, hidrodesoxigenación y la descarboxilación (ver figura 3) [14 15].

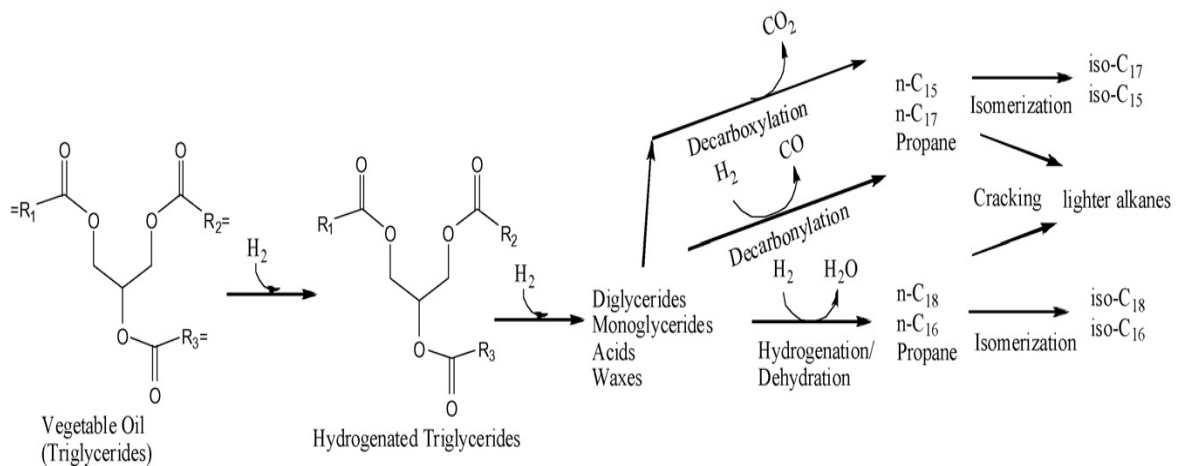


Figura 3 Esquema global de hidroconversión de aceites vegetales [15]

Las reacciones inician a partir de los triglicéridos del aceite vegetal donde se obtienen parafinas con número de átomos carbono similares a las cadenas de los ácidos grasos, a su vez se obtienen cadenas parafinas de cadenas de carbono menores, a la par se forman isómeros de cadenas similares. Del proceso de hidroconversión se generan gases como monóxido, bióxido de carbono y subproductos tales como aromáticos y naftenos de reacciones secundarias del tipo de arreglos moleculares [16].

Existen trabajos realizados de hidroconversión con aceite de colza y coco donde se enfocan principalmente en analizar la actividad y selectividad de los catalizadores así como condiciones de operación [16]. No existen reportes previos en la utilización de aceite de *Jatropha curcas L.* en procesos de hidroconversión a pesar de ser uno de los aceites de mayor capacidad calorífica y con propiedades fisicoquímicas cercanas a las del diésel fósil lo cual permite su aplicación directa a procesos de hidroconversión sin afectar la calidad del diésel fósil aun realizando una mezcla en cualquier proporción.

1.3 JATROPHA CURCAS L. COMO CULTIVO SUSTENTABLE

Características de la planta y semilla

Jatropha curcas L. es un arbusto de 3 a 5 m de altura euforbiáceas, dicotiledónea, a cinco años de su plantación se obtiene el máximo de su producción y se mantiene por 40 años donde posteriormente declina, durante el año se obtiene dos picos de floración uno en noviembre y el otro en mayo sobre todo en regiones ecuatoriales húmedas. La semilla tiene un periodo de 90 días de maduración donde la almendra cambia de color verde a amarillo.

La planta de *Jatropha curcas L.* es una especie endémica de gran propagación en zonas ecuatoriales existiendo gran variedad de ecotipos tóxicos y no tóxicos, en función de la presencia de esteroides de forbol en semilla, especialmente en México, crece en condiciones no favorables de suelo y agua, presenta resistencia a enfermedades.[17] La planta de *Jatropha curcas L.* tiene múltiples aplicaciones, En México la semilla se usa tradicionalmente para la elaboración de platillos, las hojas presentan propiedades anti-inflamatorias, también se utiliza como abono orgánico, el aceite es usado para la elaboración de jabón.

Existen diferentes regiones donde se ha demostrado que el contenido de aceite en las semillas está en el rango del 40 al 60% en peso que va a depender del clima y condiciones de cultivo (riego, poda y fertilización), La semilla contiene cantidades importantes de proteína que van del 27 al 32%, lo cual representa una gran oportunidad de sustentabilidad ya que al ser una especie perenne no comestible, tiene ventajas sobre otras semillas productoras de aceite [18,19].

Jatropha curcas L. crece en regiones marginales de suelo, con bajas precipitaciones, tipos de suelo arenosos y salinos, crece satisfactoriamente en tierras no aptas para labor donde otros cultivos de carácter alimenticio no lo hacen, es tolerante y resiste a enfermedades y pesticidas. Crece en altitudes de cero a 1300 msnm en zonas tropicales y subtropicales con precipitaciones anuales entre los 300 y 1000 mm. Existen 175 especies distribuidas en África, Asia, Centroamérica y el Caribe. En México se han reportado cultivos de *Jatropha C.* en forma silvestre en estados como Veracruz, Yucatán y Puebla entre otros [20].

En la figura 4 se muestran los resultados de zonificación con un alto y medio potencial para el cultivo de *Jatropha curcas L.* con una extensión de 6 millones de hectáreas, Los estados de la República Mexicana que registraron mayor superficie óptima para el cultivo de piñón fueron Sinaloa con 557,641 ha, Tamaulipas con 317,690 ha, Guerrero con 282,158 ha, Chiapas con 230,273 ha y Michoacán con una superficie de 197, 288 ha [21].



Figura 4. Zonificación agroecológica para cultivo de *Jatropha curcas* L. en México 2009 [21]

1.4 DIESEL VERDE

Del proceso de hidroconversión aplicado a aceites de tipo vegetal generan hidrocarburos similares químicamente a los presentes en combustibles de tipo fósil nombrados biocombustibles orgánicos líquidos de tipo renovable del orden de las gasolinas, turbosina y diésel. El diésel verde o renovable, es un biocombustible con cadenas de hidrocarburo similares al diésel fósil, obtenido a partir de triglicéridos de origen vegetal o animal. El diésel verde presenta propiedades superiores al biodiesel obtenido por transesterificación, ya que químicamente son similares y presenta alta compatibilidad con el petrodiesel [16]. Los otros productos del proceso de hidroconversión como gasolina y turbosina presentan gran interés y una alta demanda para México.

El proceso se realiza por hidrogenación de los triglicéridos del aceite, con ayuda de catalizadores soportados con metales nobles o con materiales con estructura cristalina de microporos y macroporos. Las investigaciones sobre los procesos de hidroconversión con aceites vegetales se enfocan en hallar las formulaciones adecuadas del catalizador que mejore el rendimiento y selectividad del proceso, algunas otras investigaciones se orientan en encontrar

las condiciones de operación del proceso, pero existe una escasa información sobre qué mecanismos de reacción son los que predominan en el proceso de hidroconversión de aceites, y como el catalizador interactúa en las rutas de reacción del proceso [22].

Por lo tanto el proceso de hidroconversión presenta flexibilidad de materia prima, ya que permite la incorporación de cualquier fuente de aceite vegetal o animal con diferente perfil de ácidos grasos, sin afectar la calidad del producto, no hay generación de subproductos (ej. glicerol), los componentes del efluente son cadenas del orden de C15–C18 principalmente n-alcános.

1.5 JUSTIFICACION

El uso de biocombustibles renovables recientemente ha sido promovido ya que contribuye a la disminución de emisiones de gases de efecto invernadero y promueve la reducción parcial en la dependencia de recursos energéticos de origen fósil.

El proceso de hidroconversión es un proceso que involucra la hidrogenación de los triglicéridos contenidos en los aceites vegetales por medio de la saturación de los dobles enlaces y una remoción de átomos de oxígeno, produciendo hidrocarburos líquidos de la misma longitud de cadena que el triglicérido de origen con la misma naturaleza química que los de origen fósil [46, 47]. Las ventajas de producir biocombustibles líquidos por hidroconversión sobre otras técnicas como la transesterificación son que el producto final es compatible con los motores actuales, presenta alta flexibilidad con la materia prima ya que el contenido de ácidos grasos no importa y no existe generación de subproductos de reacción, entre otras. [48].

Se utiliza aceite extraído de semillas de *Jatropha curcas L.* como molécula modelo. Se ha reportado que este tipo de aceite presenta propiedades fisicoquímicas cercanas a las del diésel fósil. [49] lo cual permitirá que el efluente final presente propiedades similares a las de los combustibles fósiles.

El hidropocesamiento de aceites vegetales es considerado como una reciente alternativa en la generación de combustibles renovables de tipo líquido, que por ende aun no existen los estudios suficientes y la información necesaria para su aplicación a nivel industria.

Actualmente en los procesos de hidroconversión de aceites vegetales no existen referencias sobre estudios detallados de las propiedades fisicoquímicas de biocombustibles obtenidos

mediante reacciones de hidrotratamiento. Las investigaciones abarcan el uso de catalizadores bifuncionales para procesos de hidrodesulfurización (HDS) y zeolitas con diferente estructura de cavidades porosas que por su actividad acida ayudan al proceso de hidroconversión debido al tamaño de la molécula de triglicéridos.

Existe escasa información sobre los mecanismos de reacción que representan el proceso de hidroconversión de aceites vegetales y estos a su vez no señalan bajo qué modelo cinético sigue la molécula de triglicérido para la formación de diésel verde específicamente por hidroconversión [50]. Estudios de hidroconversión con aceites vegetales se han centrado en valorar las propiedades del efluente de reacción, respecto a las de diésel de tipo fósil estableciendo un amplio rango de condiciones de proceso como son, temperatura, presión, tiempo de vida media dentro del reactor y carga de catalizador [10]. Es importante por lo tanto desarrollar un modelo de reacción que represente el proceso de generación de biocombustibles de tipo líquido a partir de hidroconversión de aceites vegetales que nos permita entender bajo qué mecanismos y rutas de reacción se generan los productos primarios y secundarios de reacción así como su rendimiento y selectividad en función de la actividad catalítica.

1.6 HIPOTESIS

El desarrollo de un estudio cinético aplicado al proceso de hidroconversión catalítica sobre aceite de *Jatropha curcas L.* como molécula modelo, permitirá la determinación del mecanismo de reacción global del proceso, y establecerá los requerimientos catalíticos y de operación para el desarrollo de una formulación de catalizadores Pt-Pd/Al₂O₃-USY basados en parámetros como las energías de activación y velocidades de reacción de las reacciones involucradas y de la selectividad del proceso enfocada a la producción de un tipo específico de combustible líquido.

1.7 OBJETIVO GENERAL

Analizar el comportamiento del proceso de hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas* sobre catalizadores Pt-Pd/Al₂O₃-USY. Para generar un modelo de reacción que permita simular el comportamiento del proceso y establecer la formulación del catalizador y las condiciones de operación adecuadas para la producción de biocombustibles líquidos.

1.6.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Analizar el mecanismo de reacción del proceso de hidroconversión, mediante un estudio cinético, para la obtención de biocombustibles a partir de aceite de *Jatropha curcas L.*
- Establecer un modelo cinético que represente los mecanismos de reacción principales y sea capaz de reproducir, ante diferentes condiciones de operación, el comportamiento de las reacciones principales del proceso de hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas*.
- Desarrollar catalizadores de una matriz de zeolita USY incorporada a un soporte de alúmina, con diferentes porcentajes de platino y paladio soportados por el método de impregnación incipiente.
- Establecer las condiciones de operación adecuadas (temperatura, presión, WHSV) para el proceso de hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas* para la obtención de biocombustibles.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 PANORAMA ENERGETICO MUNDIAL

En la actualidad el crecimiento de la población a nivel mundial y en consecuencia, su mayor demanda de energía que en la actualidad se base de recursos de tipo no renovable sólo el 11% proviene de fuentes renovables como la energía eólica, geotérmica, hidráulica, mareomotriz, solar y la bioenergía [51]. Todo esto ocasiona un cambio desfavorable en las condiciones ambientales, como lo son los gases de efecto invernadero y de otros contaminantes ambientales provenientes del sector industrial y transporte. Así como la reducción y dificultad cada vez mayor de acceso a yacimientos de combustibles fósiles, el alza de precios de productos petrolíferos, han planteado a la sociedad la necesidad de buscar fuentes alternas de energía para cubrir sus necesidades.

La figura 5 muestra la estadística de los últimos 40 años en el alza de precios de productos petrolíferos comerciales de países miembros de la OPEC (Organization of the Petroleum Exporting Countries), en la última década se incrementó en cinco veces el precio de los productos petrolíferos [52].

Las reservas probadas a nivel mundial de petróleo en miles de millones de barriles indicativo que en los últimos años ha existido una exploración de nuevos yacimientos de petróleo crudo que ha permitido incrementar en la última década de 1000 a 1500 miles de millones de barriles (figura 6) [52].

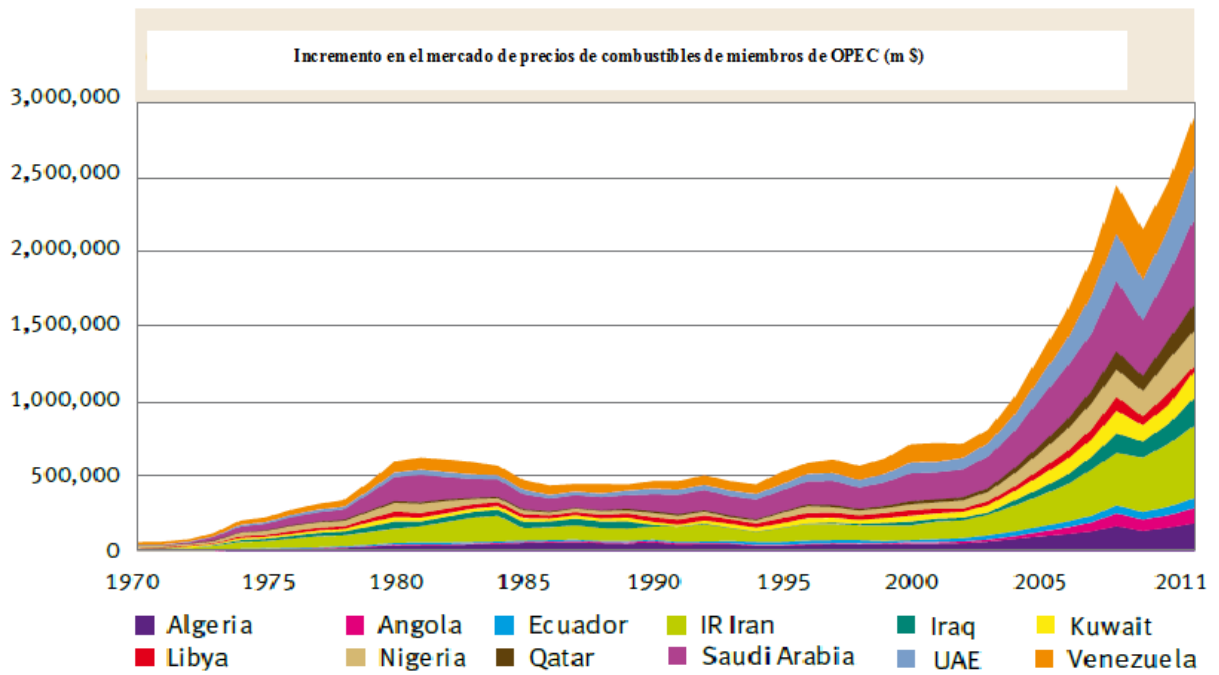


Figura 5. Incremento en el mercado de precios de combustibles de miembros de OPEC
(millones \$)

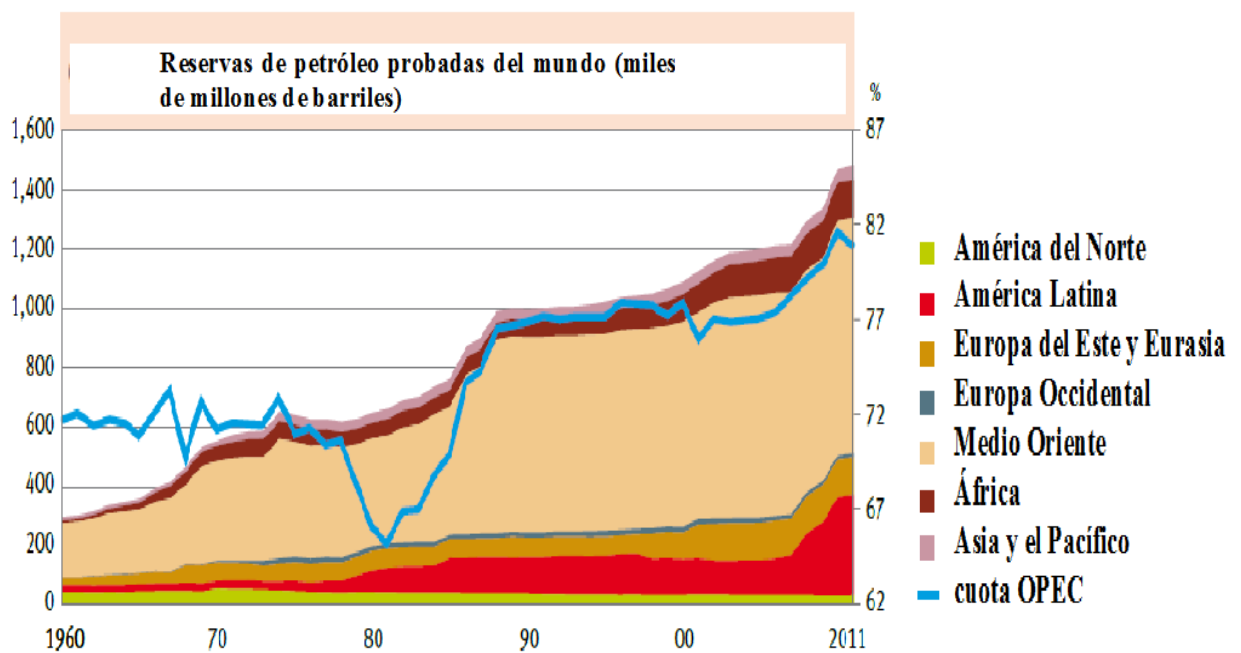


Figura 6. Reservas de petróleo probadas del mundo (miles de millones de barriles)

Aunque estos indicadores son positivos la capacidad de refinación muestra un crecimiento lento limitada por la poca inversión en infraestructura, para poder cubrir la demanda de energéticos

como se muestra en la figura 7. Mas sin embargo la creciente demanda de energéticos se ha acentuado en los últimos años mostrando un crecimiento sostenido mayor al 10% anual a nivel mundial (figura 8), creando un escenario de escases de este tipo de energético. En años recientes diversos países han orientado esfuerzos y políticas públicas en este sentido, explorando alternativas para la generación de energía para autoconsumo o exportación de fuentes de tipo renovable [52].

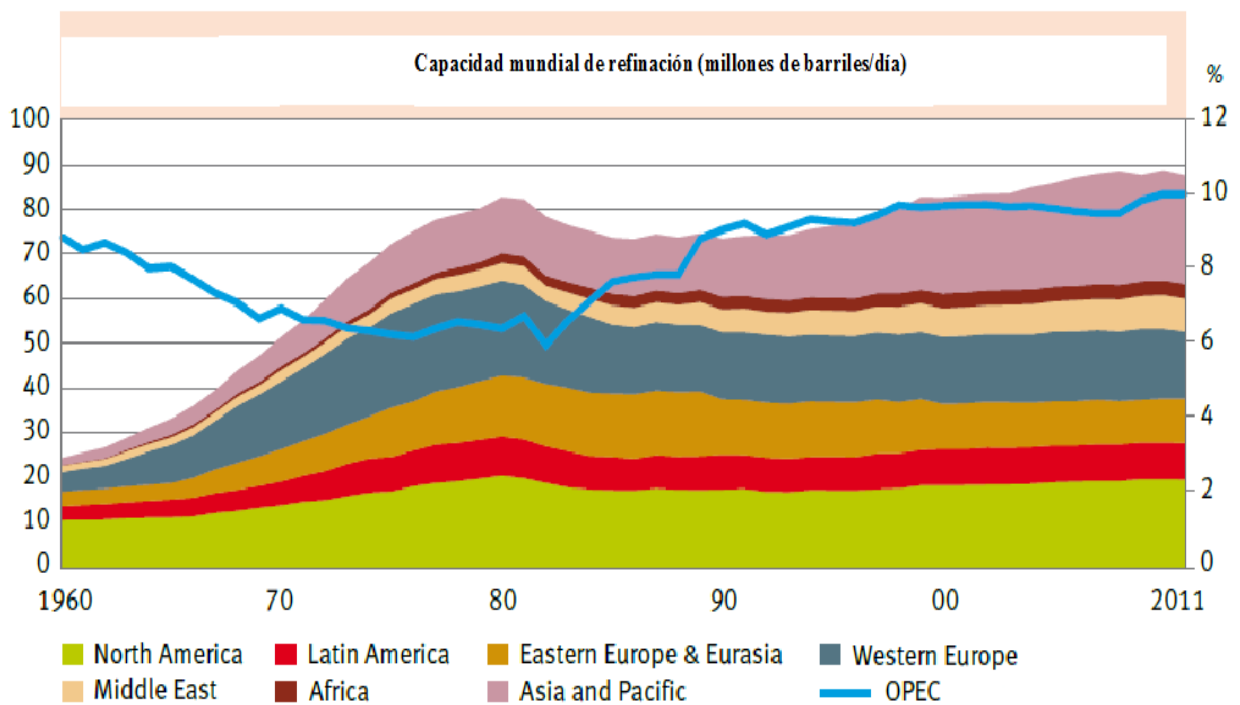


Figura 7. Capacidad mundial de refinación (millones de barriles/día)

2.2 PANORAMA ENERGETICO NACIONAL

Actualmente en México la situación respecto al ámbito mundial en materia de energéticos no es muy diferente. En la figura 9 se muestra un gráfico de las reservas probadas en millones de barriles de petróleo crudo equivalente que muestra una disminución de más de 5000 millones de barriles respecto hace 10 años [53].

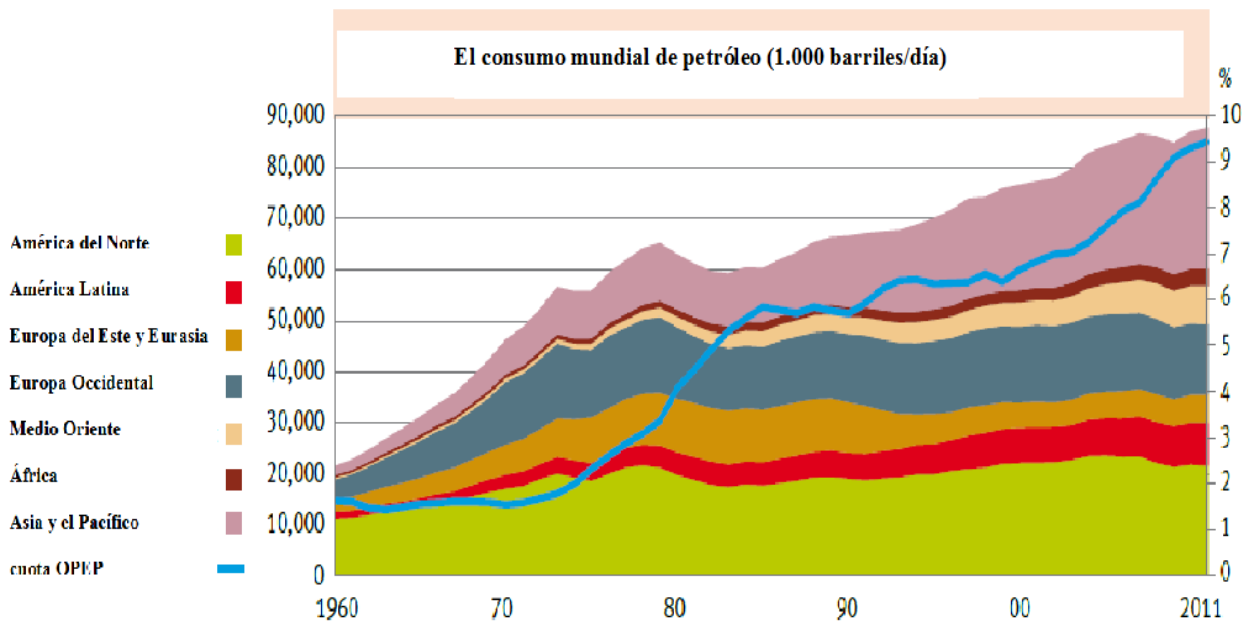


Figura 8. Consumo mundial de petróleo (1000 barriles/día)

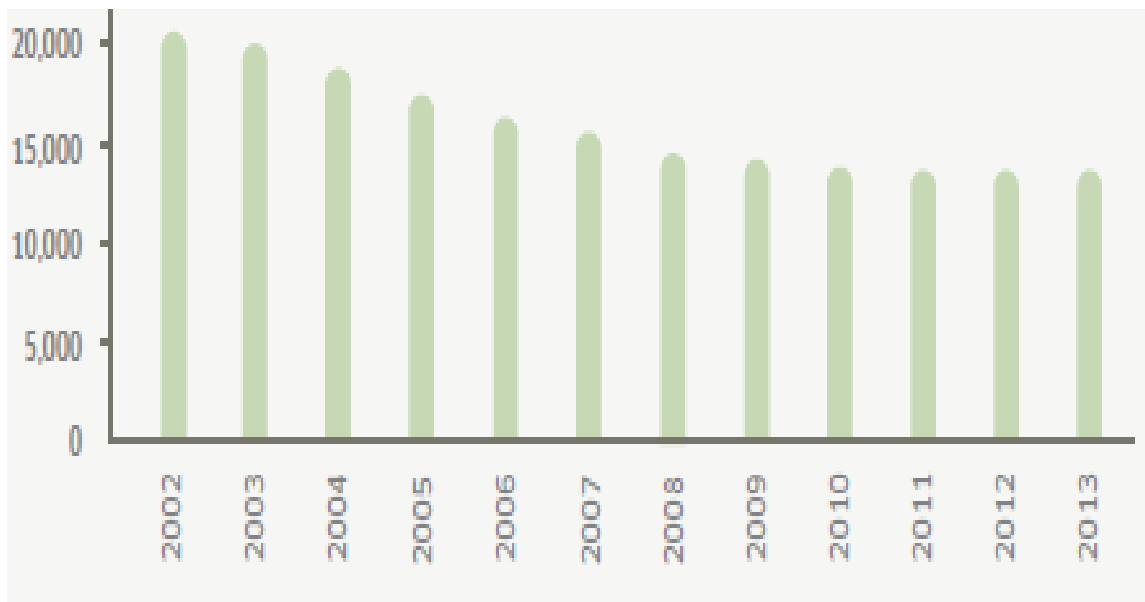


Figura 9. Reservas probadas millones de barriles de petróleo crudo equivalente (53)

Por otra parte la producción interna de petrolíferos ha presentado una disminución respecto a la demanda de energéticos que anualmente se ha incrementado dejando un déficit negativo, haciendo que México de ser un país exportador en décadas pasadas en lo presente se volvió importador de productos petrolíferos para cumplir con la de manda interna figura 10.

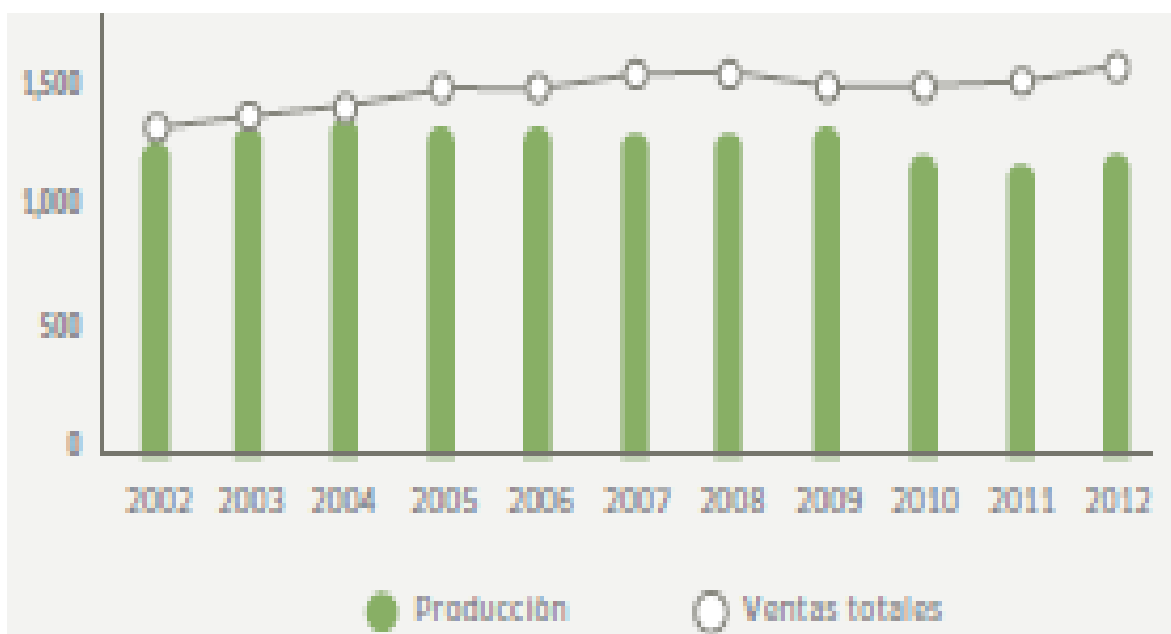


Figura 10. Reservas probadas millones de barriles de petróleo crudo equivalente (53)

2.3 EL PETROLEO.

El petróleo se ha convertido durante el paso de los años en uno de los principales motores del mundo que incluso se conoce como el “oro negro”, las refinerías quienes se encargan de convertir el crudo en un producto representan un enlace vital en la economía mundial. El aumento desmedido de la población a nivel mundial incrementa la exigencia de este para la creación de nuevos productos que requieren petróleo. Un ejemplo muy claro es el transporte que requiere de gasolina la cual es uno de los muchos productos derivados del petróleo, el uso desmedido del petróleo está regido por normas ambientales internacionales cada vez más exigentes.

El petróleo está formado por una mezcla de miles de hidrocarburos diferentes, formados por la asociación de átomos de carbono e hidrógeno, en esta mezcla existen también cantidades variables de sustancias que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno.

2.4 PROCESOS DEL PETROLEO CRUDO

La obtención del petróleo por medio de refinerías marca una historia en estados unidos desde 1860 se creó la primera refinería y uno de los primeros procesos de refinación del crudo fue el

proceso de “Craqueo térmico”. Los primeros refinadores empleaban sistemas operados por cargas de alimentación en lugar de sistemas continuos, y utilizaban el craqueo térmico como proceso de conversión. En este proceso las moléculas de petróleo grandes se descomponen térmicamente en moléculas con menor punto de ebullición ya que estos abandonan el sistema como gas craqueado, gasolina y destilados con puntos de ebullición cercanos a los de queroseno y diésel el resto se polimeriza para formar compuesto más pesados que el crudo original [54].

2.4.1 PRETATAMIENTO DE CRUDO

Al extraer el petróleo del subsuelo, este sale contaminado con una gran variedad de sustancias que incluyen gases, agua, y diversos minerales. La limpieza del petróleo crudo se logra por medio de dos formas. La primera es la separación de campo, que se encuentra cerca del sitio de los pozos petroleros. Ayuda a la separación por gravedad de los 3 contaminantes gases, agua que contiene impurezas y petróleo crudo. La segunda operación de limpieza es un desalado de petróleo crudo llevada a cabo en la refinería. El desalado de petróleo crudo es una operación de lavado con agua antes del proceso de destilación atmosférica, que logra la limpieza del petróleo crudo. El lavado con agua es un proceso importante ya que elimina gran parte de los minerales solubles en agua y los sólidos suspendidos del petróleo. Si estos contaminantes no llegasen a eliminarse, podrían causar una gran variedad de problemas en el funcionamiento durante el proceso de la refinería incluyendo el bloque del equipo, la corrosión de los equipos y la desactivación de los catalizadores lo cual representaría un gran costo [56].

2.4.2 HIDROCRAQUEO

Las técnicas de refinación de hidrotratamiento en el petróleo incluyen hidro craqueo, hidrorefinado e hidrotratamiento. Los procesos de hidro craqueo son similares al de hidrotratamiento e hidrorrefinado, procesos que eliminan el azufre orgánico y nitrógeno de los materiales iniciales, pero se diferencian en que también sirven para romper fracciones pesadas a fracciones más ligeras [55]. El hidro craqueo, es un proceso de desarrollo más reciente, se ha vuelto más ampliamente utilizado. La tendencia actual de utilizar cortes más pesados para generar ligeros de alta calidad hace que el hidro craqueo ofrezca ventajas a las operaciones de refinación, el hidro craqueo es un proceso versátil, y bajo condiciones suaves puede ser utilizado para el hidrotratamiento (típicamente en fracciones que necesitan ser saturadas para dar una buena calidad de quemado) y en condiciones más severas puede ser utilizado como un craqueo (típicamente para materiales que son demasiado pesados o que contienen demasiados contaminantes para craqueo catalítico) figura 11.

Descripción del proceso

El flujo del proceso para hidrocrqueo es similar al de hidrotatamiento, la alimentación se mezcla con un gas rico en hidrógeno, bombeado a la presión de funcionamiento se precalienta, y se alimenta a uno o más rectores catalíticos en serie. Las unidades de hidrocrqueo están diseñadas típicamente con dos etapas: la primera utiliza un catalizador de hidrotatamiento para eliminar el nitrógeno y compuestos aromáticos pesados, mientras que la segunda etapa lleva a cabo formación de cortes ligeros. Los catalizadores para cada etapa se llevan a cabo en recipientes separados. El azufre orgánico y el nitrógeno se convierten en H_2S y NH_3 , algunas olefinas insaturados o compuestos aromáticos saturados se rompen para formar compuestos más ligeros. Además, los contaminantes de metales pesados son absorbidos hacia el catalizador. Siguiendo el catalizador, el efluente es separado a través de la estabilización y etapas de fraccionamiento en sus diversas fracciones. Hay dos principales diferencias entre el hidrocrqueo e hidrotatamiento:

- 1) Las presiones de operación son mucho más altas, oscilan entre 2,000 – 3,000 lb/pulg².
- 2) El consumo de hidrógeno es mucho más altos, entre (1200 – 1600 SCF barril de alimentación), la alimentación es generalmente un gasóleo pesado.

Los catalizadores empleados en reactores de hidrocrqueo tienen múltiples funciones. En primer lugar, el catalizador tiene un componente metálico (cobalto, níquel, tungsteno, vanadio, molibdeno, platino, paladio, o una combinación de estos minerales) responsables de la catálisis de las reacciones de hidrogenación y desulfuración/desnitrificación. Además, estos metales son soportados por un material altamente ácido (sílice-alúmina, arcillas tratadas con ácido, fosfatos ácido de metal, o alúmina) responsable de las reacciones de craqueo.

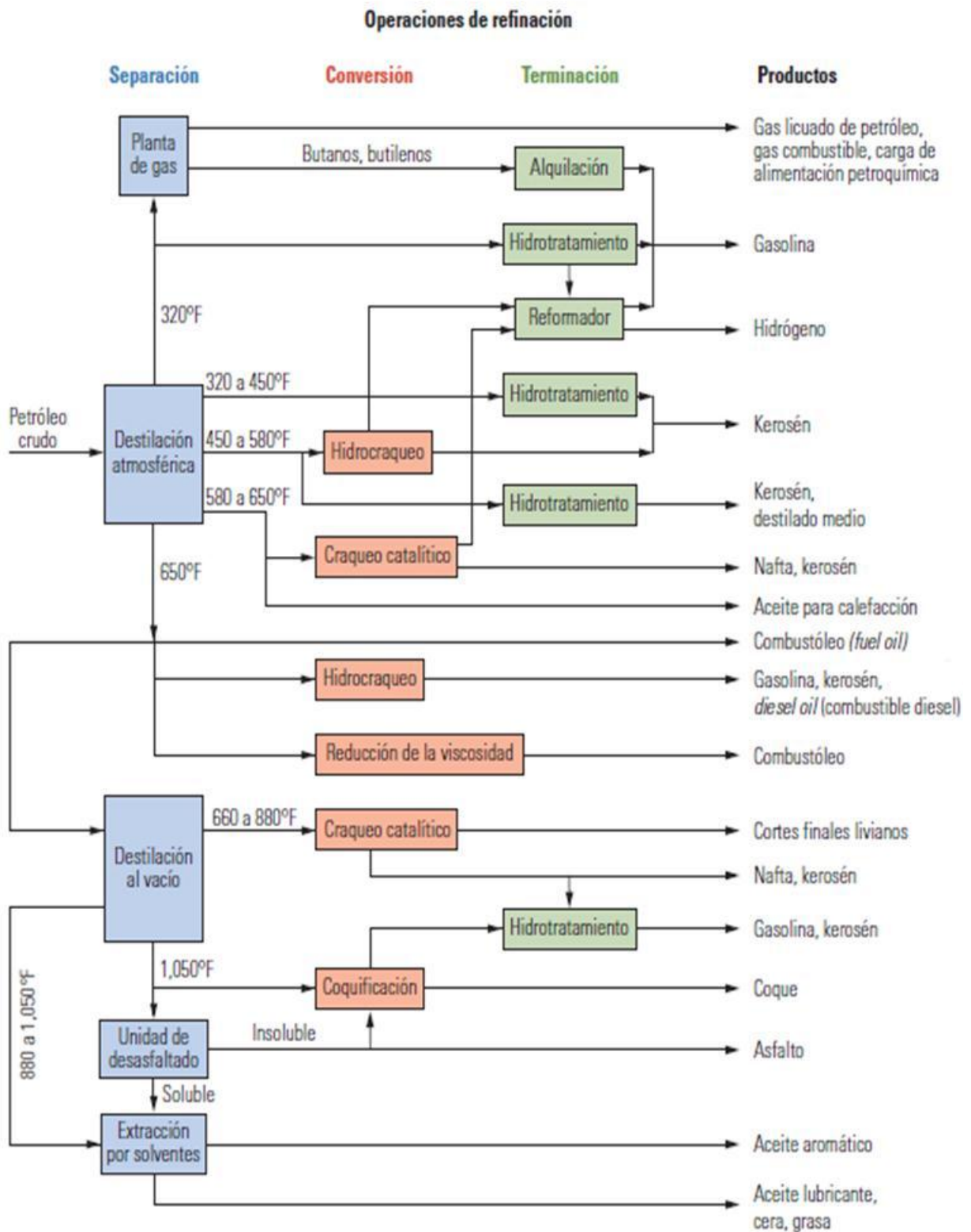


Figura 11. Proceso general del sistema de refinación de crudo para la obtención de productos combustibles comerciales [55].

2.4.3 ISOMERIZACION

El propósito de la isomerización es aumentar la producción de la refinería de alto octanaje y baja gasolina aromática. Las principales aplicaciones de isomerización en las refinerías son isomerización de nafta, que produce un componente de mezcla de gasolina y la isomerización de butano. Las principales aplicaciones de isomerización en las refinerías son isomerización de nafta, que produce un componente de mezcla de gasolina y la isomerización de butano produce isobutano que alimenta a la unidad de alquilación.

2.4.4 REFORMACIÓN DE NAFTA

El objetivo de la reformación de nafta es la de modificar la estructura química de los compuestos que integran las naftas (corte pesado), con el fin de aumentar el número de octanos. Generando como productos principales naftas de alto octanaje e hidrógeno como subproductos.

2.4.5 HIDROTRATAMIENTO

El objetivo es reducir los compuestos azufrados y aromáticos para dar origen a cadenas de hidrocarburos libres de azufre. El proceso está dividido en dos etapas.

En la primera etapa de hidrogenación selectiva, la nafta se pone en contacto con el hidrógeno en el reactor se saturan las diolefinas, se isomerizan las olefinas y se convierten los mercaptanos y sulfuros livianos en compuestos azufrados más pesado. La eliminación de diolefinas previene reacciones de polimerización en otras partes del proceso que provocan un aumento de la caída de presión.

En la etapa intermediara o de fraccionamiento, se separa una corriente liviana (de alto octanaje y bajo azufre de una fracción pesada de compuestos de azufre. Esta última corriente es enviada directamente a la sección HDS, donde se tratan dos reactores, uno primario y otro de terminación con catalizadores duales. A continuación se lava y separa el efluente del reactor, lo que genera una nafta hidrotratada, una corriente de agua de lavado agotada y otra gaseosa de hidrógeno que se recicla al proceso. Finalmente, la nafta hidrotratada ingresa en la sección de estabilización donde se separan los gases agrios generados en la unidad.

Hidrotratamiento de diésel

Esta unidad produce diésel hidrotratado con un contenido de azufre menor a 50 ppm a partir de una mezcla controlada de las corrientes de gasóleo. Todas las corrientes se almacenan y homogenizan en un tanque de alimentación previo a la unidad.

La carga de la unidad se alimenta a alta presión en la sección de HDS, donde se mezcla con hidrógeno y se acondiciona antes de ingresar al reactor de desulfuración a través de un distribuidor especial. Luego de reaccionar, la corriente ingresa a un separador donde se retiran el diésel hidrotratado que pasa al stripper, el hidrógeno se recicla y el agua de lavado. Finalmente el diésel hidrotratado se despoja con vapor y se eliminan las corrientes de subproductos generadas [57].

2.5 PRODUCTOS PETROLIFEROS.

Los productos petrolíferos son aquellos generados por el resultado del proceso de refinación del petróleo crudo extraído de yacimientos petroleros. Entre los principales productos petrolíferos producidos en México son los combustibles de tipo gas como el gas natural el gas licuado, etano y gasolinas naturales, y los de tipo líquido se encuentran las gasolinas de diferentes calidades como son la de tipo Nova, Magna, Magna UBA (ultra bajo azufre) y Premium. Fracciones de mayor longitud de cadena se encuentran las turbosinas, querosenos y diésel existiendo varios tipos como son Diésel desulfurado, Diésel UBA y Diésel Pemex. Dentro de las fracciones pesadas se tiene a los combustóleos, asfaltos, lubricantes y parafinas como productos principales de venta.

Gas Licuado de Petróleo (GLP). Consiste en una mezcla de hidrocarburos livianos que se obtienen de la destilación del petróleo y/o tratamiento del gas natural. Estos pueden ser de tres tipos:

- Hidrocarburos del grupo C3 (Propano, Propeno, Propileno)
- Hidrocarburos del grupo C4 (Butano, Buteno, Butileno)
- Mezcla de C3 y C4 en cualquier proporción

El GLP es utilizado para consumo doméstico en la cocción de alimentos y calefacción; también es utilizado a nivel industrial para procesos productivos que requieran generación de calor.

Gasolinas y Naftas. Es una mezcla de hidrocarburos líquidos, livianos, obtenidos de la destilación del petróleo y/o del tratamiento del gas natural y su rango de ebullición se encuentra generalmente entre los 30 - 200°C

Gasolina de aviación. Es una mezcla de Naftas reformadas de elevado octanaje, alta volatilidad y estabilidad con un bajo punto de congelamiento que se usa en aviones de hélice con motores de pistón.

Gasolina de motor: Es una mezcla compleja de hidrocarburos relativamente volátiles que sin aditivos se usa en el funcionamiento de motores de combustión interna.

Nafta: Es una fracción ligera de petróleo que se obtiene mediante destilación directa entre los 35 y 175°C se utiliza principalmente como insumo en la fabricación de gasolinas para mejorar el octanaje y como solvente en la industria.

Queroseno. Es un combustible líquido constituido por la fracción del petróleo que se destila entre los 150 y 300°C. Se usa como combustible para la cocción de alimentos, iluminación, equipos de refrigeración, motores y como solvente para betunes e insecticidas de uso doméstico.

Turbo combustible o Jet Fuel. Es un queroseno con un grado especial de refinación que posee un punto de congelación más bajo que el kerosén común. Se utiliza en motores de reacción y turbo hélice

Diésel. Combustible líquido que se obtienen de la destilación atmosférica del petróleo entre los 200 y 380°C, son más pesados que el kerosén y es utilizado en máquinas diésel y otras máquinas de compresión – ignición.

Aceite combustible. Es el residuo de la refinación del petróleo y comprende todos los productos pesados generalmente es utilizado en calderas, plantas eléctricas y navegación.

2.6 PROPIEDADES FINALES DEL DIESEL.

Punto de inflamación. Se necesita un punto de inflamación mínimo de combustible diésel para la seguridad contra incendios. Se requiere punto de inflamación de al menos 93°C (200°F) para asegurarse de que está clasificada como peligrosa de acuerdo con el código de la Asociación Nacional de Protección contra Incendios (NFPA).

Viscosidad. Se requiere una viscosidad mínima para algunos motores debido a la posibilidad de pérdida de potencia causada por la bomba de inyección y el inyector de fugas. La viscosidad máxima está limitada por el diseño de los sistemas de inyección de combustible del motor.

Combustibles de viscosidad más altos pueden causar una mala combustión que conduce a la formación de depósitos, así como una mayor penetración en el cilindro de pulverización de combustible, lo que puede dar lugar a elevada dilución del aceite del motor con el combustible. La viscosidad máxima permitida en la norma ASTM D975 para el diésel N ° 2 es de $4.1 \text{ mm}^2 / \text{s}$ a 104°F (40°C).

Azufre. Esto se limita a reducir las emisiones contaminantes de ácido sulfúrico y sulfato y para proteger los sistemas de catalizador de escape cuando se implementan en los motores diésel. También se requiere un contenido de azufre de 15 ppm o inferior para el funcionamiento apropiado de filtros de partículas diésel. La prueba para el combustible bajo en azufre está en la norma (ASTM D5453)

Número de cetano. Se requiere un número de cetano adecuado para un buen rendimiento del motor. El diésel convencional debe tener un número de cetano de al menos 40. Número de cetano más altos ayudan a asegurar buenas propiedades de arranque en frío y reducir al mínimo la formación de humo blanco. El límite de ASTM de número de cetano se ha fijado en 47, porque este es el nivel identificado de "Combustible Diésel Premium", por la Conferencia Nacional de Pesos y Medidas.

2.7 FUENTES DE ENERGIA RENOVABLE

La actual problemática ambiental por el excesivo uso de combustibles de origen fósil, el crecimiento de la población y en consecuencia, su mayor demanda de energía, han creado la necesidad de buscar fuentes alternas de energía renovables. Se busca disminuir la dependencia del petróleo y buscar el aprovechamiento sustentable de la gran biodiversidad existente, a la vez que fomente las condiciones que garanticen el abasto energético y el cuidado del medio ambiente [58, 59].

Tomando referencia de este panorama se han planteado diversidad de alternativas energéticas como son la energía Solar, Eólica, Oceánica, Geotérmica, Nuclear y la proveniente de sistemas bioenergéticos. Actualmente la generación de las energías alternativas en México representan cerca del 25 % [60] Con todo esto, se espera que para el año 2017, 10% por ciento de la energía producida en el país sea de fuentes renovables particulares.

Energía solar.

En el campo de los dispositivos fotovoltaicos, durante las tres últimas décadas se ha logrado un avance en el desarrollo de materiales y celdas solares. El crecimiento del mercado mundial de la

energía generada por la conversión fotovoltaica de la radiación solar ha sido en promedio cercano al 40% anual [61] Cerca del 90% del territorio nacional presenta una irradiación solar que al día fluctúa entre 5 y 6 KWh por metro cuadrado [65].

Nuestro territorio forma parte del llamado "cinturón solar" que lo ubica entre los principales países con un alto potencial solar, con lo que podría generar grandes cantidades de energía para autoabastecimiento y exportación [64].

Energía eólica.

El aprovechamiento de la energía eólica se está expandiendo en todo el mundo y cada vez más países invierten para el aprovechamiento de esta energía para la generación de electricidad a gran escala. Siendo la energía eólica la más antiguamente utilizada para distintos procesos de producción, en la actualidad tiene un gran panorama para ser la fuente a adoptar por los países desarrollados y en vías de desarrollo para la generación de electricidad ya que proporciona energía eléctrica gratis y no contamina. El estado de Oaxaca en México, es uno de los estados, en cuanto a potencial eólico (cercano a los 6,000 MW), debido a su ubicación geográfica y favorables condiciones climatológicas [65].

Energía geotérmica.

La energía geotérmica es aquella energía que puede obtenerse mediante el aprovechamiento del calor del interior de la Tierra. El calor del interior de la Tierra se debe a varios factores, entre los que destaca el gradiente geotérmico. Existen diversos tipos de yacimientos geotérmicos, según la temperatura del agua.

La energía geotérmica de alta temperatura existe en las zonas activas de la corteza. Esta temperatura está comprendida entre 150 y 400°C, se produce vapor en la superficie y mediante una turbina, genera electricidad. La explotación de un campo de estas características se hace por medio de perforaciones según técnicas casi idénticas a las de la extracción del petróleo. México es uno de los principales países del mundo en producir energía a partir de fuentes geotérmicas. Con un 8.9% de participación total, en octubre de 2010 México ocupó la cuarta posición (958 MW), sólo precedido por Estados Unidos (3,093 MW), Filipinas (1,904 MW) e Indonesia (1,197 MW) [63].

Energía Oceánica

La energía oceánica o mareomotriz es la que se obtiene aprovechando la fuerza de las mareas, mediante su acoplamiento a un alternador se puede utilizar el sistema para la generación de

electricidad, transformando así la energía mareomotriz en energía eléctrica, una forma energética más útil y aprovechable, siendo un tipo de energía renovable y limpia.

La energía mareomotriz tiene la cualidad de ser renovable, en tanto que la fuente de energía primaria no se agota por su explotación, y es limpia, ya que en la transformación energética no se producen subproductos contaminantes. Sin embargo, la relación entre la cantidad de energía que se puede obtener con los medios actuales y el costo económico y ambiental de instalar los dispositivos para su proceso han impedido una proliferación notable de este tipo de energía.

Energía Nuclear.

Esta alternativa es preferida en el mediano plazo por razones de peso como lo son, que esta fuente está disponible, cumple con el requisito de poder generar las potencias que se requieren y es una tecnología madura que en México cuenta con solamente dos reactores (Laguna Verde I y II) se produce cerca del 5% de toda la energía eléctrica requerida en México, lo que equivale a la producida de 50 hidroeléctricas o más de 100 aerogeneradores.

Sistemas Bioenergéticas.

Los biocombustibles son denominados de esta manera ya que provienen de la biomasa la cual consiste en el conjunto de materia orgánica renovable de origen vegetal, animal o procedente de la transformación natural de ésta.

Tradicionalmente, el uso de la biomasa ha sido a través de su combustión, aprovechando el calor que genera liberando dióxido de carbono y vapor de agua. Sin embargo existen diferentes tecnologías en desarrollo para su manejo. Existen los denominados métodos biológicos, entre los cuales cabe destacar la fermentación alcohólica y la fermentación anaeróbica, la cual mediante acción bacteriana permite producir biocombustibles gaseosos como hidrógeno y metano (biogás) [62].

La biomasa es una fuente de energía renovable y limpia. A nivel internacional, la bioenergía, representa el 10% del consumo total de energía y 77% de las energías renovables. Se estima que para el año 2035 podría contribuir con cerca del 25% de la energía requerida en el mundo, La bioenergía en nuestro país abastece el 5% (432 PJ en el 2008) del consumo de energía se utilizan principalmente la leña, el bagazo de caña y el carbón vegetal [51].

La bioenergía es la energía obtenida de la biomasa. La biomasa es la materia constitutiva de los seres vivos, sus excretas y sus restos no vivos. Los biocombustibles son los obtenidos a partir de la biomasa y pueden ser o no transformados o procesados y se clasifican de la siguiente manera.

Biocombustibles sólidos (leña, carbón vegetal, residuos agrícolas, residuos forestales, pellets, briquetas): que pueden quemarse directamente o previa gasificación o pirolisis, para producir calor y electricidad. Estos materiales son abundantes en los desechos de la agroindustria y cuya disposición representa un problema de salud. Estos residuos pueden ser tratados mediante procesos de fermentación tanto aeróbica como anaeróbica para la producción de alcoholes o de combustibles gaseosos como metano respectivamente.

- Biocombustibles líquidos (bioetanol y biodiesel): obtenidos de cultivos energéticos como caña de azúcar y oleaginosas o aceite vegetal usado.
- Biocombustibles gaseosos (biogás, biometano): obtenidos de los residuos municipales y estiércol.

Para su explotación es necesario que el biocarburante tenga un balance energético favorable y que el costo de producción sea competitivo con el equivalente combustible de origen fósil. Este punto es uno de los principales problemas de los biocarburantes. Por lo que es necesario realizar investigación para el desarrollo de tecnologías para la producción de nuevas alternativas de bajo costo.

Los biocombustibles líquidos representan una opción a corto plazo para complementar la transición de combustibles derivados del petróleo a combustibles renovables. Sin embargo, la sustentabilidad de la producción y el uso de biocombustibles líquidos derivados de cultivos alimenticios generan mucha controversia. Estudios recientes indican que los biocombustibles deberán provenir de otro tipo de cultivos y materias primas, como residuos agroindustriales y bosques manejados sustentablemente. Varios autores denominan “biocombustibles de segunda generación” a los que utilizan este tipo de materias primas y de “tercera generación” a otros desarrollos recientes, como los biocombustibles producidos a partir de microalgas y microorganismos [66].

Si bien existen varios cultivos potenciales para la producción de bioenergéticos, los considerados elegibles por la SAGARPA, entre otros, son la caña de azúcar, sorgo dulce y remolacha para la producción de etanol, *Jatropha*, higuera y palma de aceite para la producción de biodiesel (figura 12). Los potenciales productivos son estimados por el Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y pecuarias (INIFAP) incluyen las tierras agrícolas de temporal en la que es susceptible la siembra de insumos para bioenergéticos; sin embargo este potencial no significa que estén disponibles para bioenergéticos.

La caña de azúcar actualmente se cosecha en aproximadamente 700 mil hectáreas, sin embargo su potencial productivo (alto y medio) es de más de 4 millones de hectáreas. La remolacha azucarera es un cultivo cuya superficie registrada en México es muy incipiente, sin embargo su potencial productivo es de más de 2 millones de hectáreas de temporal, lo que lo hace un cultivo viable para la producción de bioenergéticos.

No se tienen registros de superficies sembradas de sorgo dulce de manera comercial, sin embargo el potencial productivo de este cultivo es de poco más de 2 millones de hectáreas. A pesar de que *Jatropha* es un cultivo nativo de México, las superficies comerciales registradas son recientes (del 2007 a la fecha, CONAFOR ha destinado apoyos para la siembra de 28 mil hectáreas), la mayoría de ellas en Chiapas.



Figura 12. Potencial de producción de biomasa en México de cultivos sustentables [58].

También existen proyectos importantes que se comienzan a desarrollar en la Península de Yucatán. *Jatropha* es un cultivo cuyo potencial productivo, se ubica en zonas tropicales y subtropicales del país, con más de 2 millones de hectáreas. La Palma de Aceite registra una superficie plantada de 27,500 hectáreas sembradas, de ésta el 75% se encuentra en Chiapas. Su mayor potencial productivo son los climas cálidos y subcálidos húmedos, en una superficie de más de 250 mil hectáreas [67].

Recientemente se ha discutido la posibilidad de producir diésel verde, biogasolinas y bioturbosina. Las posibles materias primas serían los aceites de *Jatropha*, higuera y algas, estos se producirán por medio de un proceso llamado “hidrocraqueo” [68].

2.7.1 BIOETANOL

El alcohol etílico o etanol puede obtenerse químicamente a partir del etileno, un producto de la refinación del petróleo y del etano, un constituyente del gas natural; o bioquímicamente a través de azúcares fermentables, derivados del azúcar, almidón, celulosa y polisacáridos; este último es etanol de origen biológico o bioetanol. Se utiliza el etanol anhidro en mezclas del 5% al 85% en volumen con gasolina, en motores convencionales. Las dos materias primas más utilizadas son el maíz y la caña de azúcar (alrededor del 90% del total); Estados Unidos y Brasil son los mayores productores. El resto proviene de China y Europa, donde se obtiene de trigo, maíz y remolacha azucarera [69].

2.7.2 BIODIESEL

El biodiesel es una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos que puede sustituir al diésel y se obtiene de la reacción de aceites vegetales o grasas con metanol. Como subproducto se obtiene glicerina. El biodiesel es usado principalmente en Europa en mezclas con diésel al 5% o 20% (B5, B20) o como biodiesel puro (B100). En Brasil y Argentina se utiliza el B5 como mezcla obligatoria (ver Tabla 1). Aunque estas propiedades dependen en gran medida del nivel de saturación y de los niveles de monoinsaturación y poliinsaturación del aceite de origen. Conforme aumenta el nivel de mono y poli insaturación en el aceite, las propiedades como el número de cetano, punto de nube y estabilidad del biodiesel disminuyen en el producto final [70].

La producción de biodiesel se incrementó de 1,000 millones de litros en el año 2000 a 11,000 millones de litros en 2007. Alrededor de la mitad de la producción global de biodiesel proviene

de Europa, mientras que el resto se divide entre Estados Unidos, Brasil, Argentina, Malasia e Indonesia, entre otros. Las materias primas más utilizadas son aceites de colza, soya, girasol y palma aceitera.

El balance de gases de efecto invernadero (GEI) del diésel verde es favorable. Estudios comparativos con diésel de bajo azufre e inclusive biodiesel, han mostrado que el diésel verde produce menores emisiones de óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y partículas pesadas, pero puede llegar a producir mayores emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos [71]. Aunque en general es un combustible más limpio respecto al diésel de petróleo, hay que considerar que diésel verde tiene globalmente la misma composición química, por lo que su toxicidad (hacia el sistema nervioso, principalmente) e inflamabilidad son similares y se deben tomar las medidas de seguridad necesarias para su manejo.

Tabla 1 Propiedades fisicoquímicas del diésel fósil y biodiesel obtenido por transesterificación

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de diésel y biodiesel		
propiedad de combustible	Diésel	Biodiesel
estándar de Combustibles	ASTM D975	ASTM D6751
Mayor Valor Calorífico, Btu / gal	~137,640	~127,042
Inferior Valor Calorífico, Btu/gal	~129,050	~118,170
Viscosidad cinemática, a 40°C (104°F)	1.3–4.1	4.0–6.0
Peso específico kg / l@15.5°C (60° F)	0.85	0.88
Densidad, lb / gal @ 15,5 °C (60 °F)	7.1	7.3
Carbono,% en peso	87	77
Hidrógeno,% en peso	13	12
El oxígeno, por dif. % en peso	0	11
Azufre,% en peso	0.0015 máx.	0.0–0.0024
Punto de ebullición, °C (° F)	180–340 (356–644)	315–350 (599–662)
Punto de inflamación, °C (° F)	60–80 (140–176)	100–170 (212–338)
Punto de Nube, °C (° F)	-35 to 5 (-31 to 41)	-3 to 15 (26 to 59)
Punto de fluidez, °C (° F)	-35 to -15 (-31 to 5)	-5 to 10 (23 to 50)
Número de cetano	40–55	48–65

2.8 DIÉSEL VERDE

Una de las grandes ventajas del diésel verde es su capacidad de aceptar diversas materias primas, desde materiales lignocelulósicos hasta residuos agroindustriales y municipales. Por esta razón, sus tecnologías de producción también han sido llamadas btl (del inglés *Biomass To Liquid*, “biomasa a líquido”).

Materias primas para la producción de diésel verde.

Los triglicéridos son los constituyentes principales de los aceites vegetales y las grasas animales. Los triglicéridos tienen densidades más bajas que el agua, pueden ser sólidos o líquidos a temperatura ambiente. Un triglicérido, es un compuesto químico que consiste de una molécula de glicerol y tres ácidos grasos figura 13.

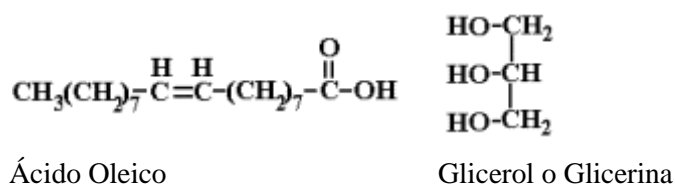


Figura 13. Conformación química de una molécula de triglicérido

El glicerol es un alcohol con tres grupos hidroxilos (-OH) que se puede combinar hasta con tres ácidos grasos para formar monoglicéridos, diglicéridos, y triglicéridos.

En 2005, un anexo a la prospectiva sobre las energías renovables en México, realizada por la Sener, contemplaba también una estimación preliminar de la disponibilidad de subproductos agrícolas o agroindustriales [49]. Aunque en esta publicación se consideraban solamente para la generación de energía por combustión o gasificación y no como materias primas para biocombustibles avanzados, ese inventario preliminar de residuos sirvió como base para la estimación del potencial nacional de este tipo de materias primas. [72]. Los materiales provenientes de residuos agroindustriales son los más disponibles actualmente.

Tabla 2 Perfil de ácidos grasos de diferentes fuentes de aceites de tipo vegetal y animal

Composición de ácidos grasos de varias fuentes de grasas y aceite vegetal comestible										
Porcentaje de peso total de ácidos grasos										
Aceite/ Grasa	Proporción Insat./Sat.	Saturada					Mono- insaturada	Poli-insaturada		
		Ácido Cáprico C 10:0	Ácido Láurico C12:0	Ácido Mirístico o C14:0	Ácido Palmítico o C16:0	Ácido Estearico C18:0	Ácido OleicoC18:1	Ácido Linoleico (ω6)C18:2	Ácido Alfa-Linolénico (ω3) C18:3	
Aceite de almendra	9.7	-	-	-	7	2	69	17	-	
Sebo vacuno	0.9	-	-	3	24	19	43	3	1	
Mantequilla (vacuna)	0.5	3	3	11	27	12	29	2	1	
Grasa de leche (cabra)	0.5	7	3	9	25	12	27	3	1	
Aceite de canola	15.7	-	-	-	4	2	62	22	10	
Mantequilla de cacao	0.6	-	-	-	25	38	32	3	-	
Aceite de hígado de bacalao	2.9	-	-	8	17	-	22	5	-	
Aceite de coco	0.1	6	47	18	9	3	6	2	-	
Aceite de maíz	6.7	-	-	-	11	2	28	58	1	

Aceite de algodón	2.8	-	-	1	22	3	19	54	1
Aceite de linaza	9.0	-	-	-	3	7	21	16	53
Aceite de semillas de uva	7.3	-	-	-	8	4	15	73	-
Manteca de cerdo	1.2	-	-	2	26	14	44	10	-
Aceite de oliva	4.6	-	-	-	13	3	71	10	1
Aceite de palma	1.0	-	-	1	45	4	40	10	-
Oleína de palma	1.3	-	-	1	37	4	46	11	-
Aceite de palmiste	0.2	4	48	16	8	3	15	2	-
Aceite de cacahuete	4.0	-	-	-	11	2	48	32	-
Aceite de cártamo*	10.1	-	-	-	7	2	13	78	-
Aceite de sésamo	6.6	-	-	-	9	4	41	45	-
Aceite de soja	5.7	-	-	-	11	4	24	54	7
Aceite de girasol*	7.3	-	-	-	7	5	19	68	1
Aceite de nuez	5.3	-	-	-	11	5	28	51	5
Aceite de <i>Jatropha C.</i>					15.9	7.0	41.1	34.7	0.5

Composición típica de diversos aceites vegetales. Nomenclatura: Cn: m describe un ácido graso con n átomos de carbono y dobles enlaces. Adaptado de [73]

2.9 FUENTES DE ACEITE

Aceites obtenidos de cultivos no alimenticios tales como, (*Jatropha C, higuierilla, Camelina, Salicornia, etc.*), cultivados en tierras degradadas o regadas con agua marina (en el caso de la *Salicornia*). Aunque estos cultivos se han planteado como posibles alternativas a los cultivos oleaginosos tradicionales, hasta la fecha no se han obtenido los rendimientos de aceite esperados cuando las plantas crecen en tierras degradadas o con poca agua y existe todavía una preocupación por la gran extensión de tierra, agua y otros insumos que se requerirían para satisfacer las demandas previstas de biodiesel. La investigación para encontrar nuevas variedades con alto rendimiento de aceite o modificar genéticamente los cultivos existentes para darles estas características está en curso en diversos países. Un enfoque de bio-refinería donde se aprovechen todas las fracciones de la semilla y la planta puede resultar en mejores balances de costos y GEI.

Aceites y grasas de desecho provenientes de trampas de grasas en restaurantes, de los sobrantes de frituras, etc. El costo de estas materias primas va de un costo negativo (ya que quienes las generan deben pagar por disponer del residuo) hasta aproximadamente la mitad del costo de los aceites vegetales. Debido a lo degradada que se encuentra esta materia prima (exceso de acidez, humedad, etc.), la tecnología de producción del biodiesel de primera generación resulta inadecuada y los rendimientos disminuyen.

Grasas de lodos de tratamiento de aguas residuales

Además de la ventaja de utilizar un residuo altamente contaminante, un estudio reciente a nivel laboratorio mostró que de esta fuente de grasas se obtiene el biodiesel con el costo más competitivo hasta la fecha y muy cerca del costo objetivo para ser económicamente rentable [74].

Aceites derivados de algas

Tienen las ventajas adicionales de consumir CO₂ como fuente de carbono y de poder usarse para limpiar aguas residuales. Sin embargo, hay muchos retos por superar antes de que el biodiesel generado a partir de algas resulte viable. La falta de conocimiento sobre la genética de las algas es uno de ellos, así como la resistencia de su pared celular, que complica la extracción del aceite. Igualmente, para su uso como combustible, es un problema la composición del aceite de algas, rico en ácidos grasos poli-insaturados que se pueden oxidar muy fácilmente (lo que comúnmente se conoce como “enranciamiento” del aceite) la producción por hectárea, tendrían que incrementarse 300 veces los rendimientos [75]. Se prevé que cuando se logren superar estos

retos, las algas serán una fuente sustentable, no sólo de biodiesel sino de otros combustibles, así como de alimentos y químicos.

Aceites derivados de otros microorganismos (bacterias, hongos y levaduras): Algunos microorganismos tienen buenos niveles de producción de aceite [76] y pueden ser alimentados con residuos. Existe un amplio conocimiento sobre la genética y fisiología de la mayoría de ellos, por lo que se espera lograr a corto plazo un biodiesel competitivo en costos, mediante manipulaciones genéticas y operativas.

2.10 FUNDAMENTOS DEL PROCESO DE HIDROCONVERSIÓN

La hidroconversión es un proceso catalítico en el sistema de refinería que comprende una serie de reacciones en las que el hidrógeno pasa a través de un catalizador bifuncional (metal/ácido) a altas presiones y relaciones altas de hidrógeno/reactivo. La hidroconversión incluye etapas de hidrotratamiento, hidrorefinería e hidrocracking el cual provee calidad al efluente final por la remoción de varios componentes tales como azufre, nitrógeno, oxígeno, metales y ceras convirtiendo compuestos olefinicos a compuestos saturados y creando especies de menor longitud de cadena de mayor valor comercial del rango de las gasolinas y diésel.

El hidrotratamiento se realiza a altas temperaturas con el uso de altas presiones de hidrógeno para reducir al mínimo las reacciones de polimerización de cadenas condensativas que conducen a la formación de coque [77]. La hidroconversión se puede realizar por medio de catalizadores ácido soportados amorfos por ejemplo (aluminosilicatos), silicoaluminofosfatos (SAPO) y soportes cristalinos como son las Zeolitas [78].

El hidrotratamiento se realiza en la presencia de sitios catalíticos de metálicos activos por ejemplo de catalizadores del tipo NiMo o CoMo en estado sulfurado soportados en Al₂O₃ [13]. Además de estos catalizadores sulfurados se han ocupado en el hidrotratamiento catalizadores soportados con metales nobles [79]

2.10.1 HIDROCONVERSIÓN DE ACEITES VEGETALES

En los últimos años se ha interesado en la producción de combustibles líquidos a partir de una gran variedad de fuentes renovables no comestibles (biocombustibles de segunda generación). Estas fuentes naturales serán transformadas a cadenas de hidrocarburos lineales similares a los combustibles convencionales, actualmente se utilizan los triglicéridos obtenidos de fuentes naturales, como son los aceites vegetales. Para realizar el proceso de hidroconversión de aceites

a biocombustibles se han utilizado catalizadores convencionales normalmente usados en unidades de hidrotreatmento en refinería, para cortes de crudo en procesos de HDS. En el proceso de hidroconversión se desarrolla la desoxigenación de triglicéridos por dos vías fundamentales decarboxilación e hidrodeseoxigenación, donde los productos formados son hidrocarburos similares a tamaños de cadena de gasolina, turbosina y diésel convencionales que son el resultado de etapas como la hidrogenólisis, hidrogenación activa de los catalizadores, a la par de cracking catalítico. [30]

Catalizadores de tipo NiMo/ γ -Al₂O₃ son los actualmente utilizado en hidropocesamiento catalítico de destilados medios y pesados para la refinación de cortes de petróleo. Estos catalizadores presentan un alta actividad hidrogenante y actividad acida que son apropiadas para la hidroconversión de triglicéridos hacia fracciones de diésel verde [16].

Diferentes fuentes de triglicéridos han sido tratadas usando catalizadores bifuncionales para producir diésel verde entre las que se encuentran aceites de palma, girasol, *Jatropha curcas*, soya y colza entre otras, al igual que aceite usado de cocina también puede ser utilizado.

El hidropocesamiento de aceites vegetales de cadenas largas de triglicéridos altamente insaturadas requieren un alto consumo de hidrógeno para realizar el proceso de hidrógenolisis y saturar los ácidos grasos. En el proceso de hidroconversión de triglicéridos el tipo de catalizador es uno de los más importantes factores que determinan el rendimiento y composición del efluente de salida, este punto también depende del tipo de catalizador usado y de las condiciones de operación del proceso para obtener las diferentes fracciones tales como son gasolina verde (C5-C10), jet fuel verde (C11- C13), y diésel verde (C14- C20).

La temperatura de reacción es determinante en la calidad de los aceites hidrotatados se ha observado que la selectividad del diésel decrece cuando se incrementa la temperatura de reacción, incrementando la selectividad de fracciones ligeras resultado de un efecto de cracking térmico del diésel. Por lo tanto la acidez del catalizador combinado con la temperatura puede dar origen a cortes con alta selectividad a un corte de hidrocarburo deseado [80]. Para obtener altos rendimientos de gasolinas verdes se proponen dos etapas la primera un hidrotreatmento seguido de un hidroc cracking en la primera existe una remoción de oxígenos en forma de agua, los compuestos desoxigenados son separados por destilación y posteriormente las fracciones pesadas son convertidas a moléculas de menor longitud de cadena del orden de las naftas [81].

No existen abundantes referencias sobre la generación de nafta verde a través de reacciones simultaneas de cracking e hidrogenación lo reportes se basan sobre la obtención de jet fuel diésel y gasolinas renovables que son obtenidas utilizando (NiMo/zeolita) a 300-320°C en un reactor tipo batch con tiempos de reacción de 1-2 h. Los sitios acido fuertes de la zeolita favorecen el hidrocracking de moléculas presentes en aceites vegetales hacia nafta, sin embargo también se obtienen cadenas parafinicas del orden de (C13-C19) [82]. Otro tipo de catalizador que presenta actividad para producir diésel verde es la zeolita HZSM-5. Se ha reportado que la zeolita sintetizada con una relación de SiO₂/Al₂O₃ de 30 produce a una alta concentración de gasolinas a partir de aceite de palma a causa de la alta concentración de sitios ácidos activos de Bronsted que permiten incrementar la selectividad de reacciones de cracking [83].

El diésel verde también se puede obtener directamente por hidrodeseoxigenación principalmente de los ácidos grasos de origen del triglicérido obteniéndose parafinas del orden de C17 y C18 que tiene un alto número de cetano pero un valor de punto de nube bajo presentando un punto de fusión alto de alrededor de 20 a 28°C. Por lo tanto, para obtener la calidad del producto final esperada se tiene que someter a una segunda etapa de hidroisomerización y cracking [84,85].

Ciertos estudios han reportado que el diésel verde presenta un número de cetano mayor a los reportados para petrodiesel y biodiesel con valores de 65 a 104 [85]. Hancsók y cols., y Simacek y cols., [86] han estudiado la influencia de la temperatura en el número de cetano, conforme se incrementa la temperatura el número de cetano decrece, esto se relaciona

Con un incremento del cracking térmico que reduce la concentración de hidrocarburos del orden del diésel por lo cual el diésel verde puede ser usado efectivamente como un aditivo que mejore las propiedades de flujo en frio del diésel por debajo de 0°C.

2.10.2 QUÍMICA DE HIDROCONVESIÓN DE ACEITES VEGETALES

Los triglicéridos son convertidos a hidrocarburos, principalmente a n-parafinas a temperaturas comprendidas de 300 a 450°C con presiones de hidrógeno arriba de 3 MPa liberando monóxido bióxido de carbono y agua como subproductos. El mecanismo de reacción es complejo y consiste en una serie de pasos consecutivos (figura 14) donde el oxígeno es removido de los ácidos grasos por tres rutas alternas hidrodeseoxigenación, descarboxilación y descarbonilación que influyen en la distribución de los hidrocarburos en el efluente final [87].

Al tener en la materia prima mayor número de ácidos grasos insaturados se requerirá de mayores cantidades de hidrógeno para producir alcanos lineales como hexadecano y octadecano. Existe la formación de hidrocarburos por un átomo de carbono menos que el ácido graso de origen como son pentadecano y heptadecano productos de la descarboxilación y

descarbonilación generando CO y CO₂ como subproductos. Midiendo la relación C₁₇/C₁₈ se determina la distribución de las diferentes rutas de reacción y su dominancia [88, 89].

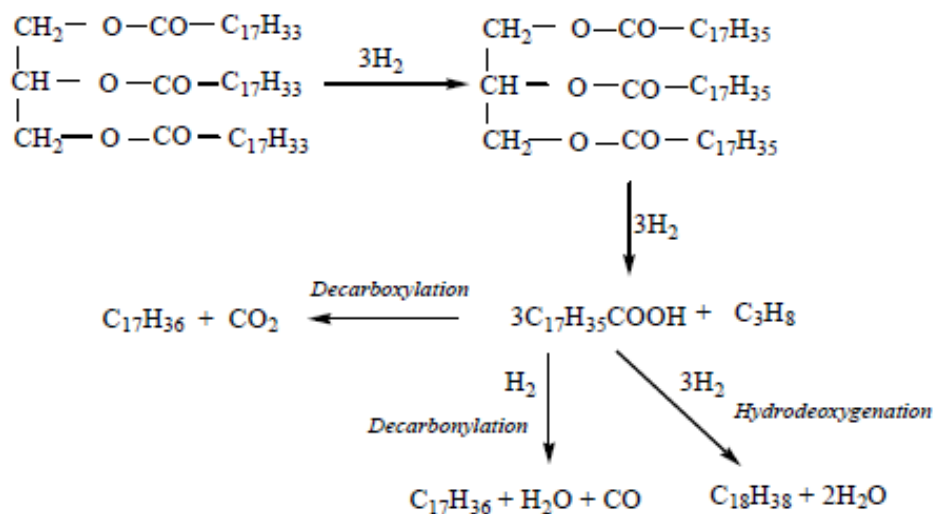


Figura 14. Reacciones moleculares que ocurren en la hidroconversión de triglicéridos.

Por otro lado al disminuir la relación hidrógeno/materia prima se orienta la reacción hacia una descarboxilación por lo tanto la relación CO₂/CO determina la distribución de productos y la selectividad para la descarboxilación y descarbonilación.

2.10.3 CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL PROCESO DE HIDROCONVERSIÓN DE ACEITES VEGETALES

Se han realizado múltiples estudios basados en hallar las condiciones idóneas del proceso de hidroconversión, como son temperatura, presión, WHSV, relación Aceite/Hidrógeno, tipo y carga de catalizador. Estas condiciones permiten, tener una alta selectividad y rendimientos.

Existe una amplia investigación sobre hidroconversión de aceites vegetales de los primeros estudios realizados fue el de Charusiri y cols., en 2006 que utilizaron aceite usado de cocina en un reactor tipo batch con un catalizador HZSM-5 con un rango de temperatura de 380 a 430°C, presiones de 1 a 2 MPa y tiempo de reacción de 1.5 horas obteniendo rendimientos del 80 % y cortes del orden de naftas, queroseno y parafinas del orden del diésel. Posteriormente Huber y cols., en el 2007 en un reactor tubular de cama fija utilizaron aceite de girasol como fuente de aceite, utilizando un catalizador de tipo Ni-Mo a temperaturas comprendidas de 300 a 450°C y presiones de 5 MPa con una relación hidrógeno/aceite en la alimentación de 1600 Nm³/m³

obteniendo como productos principales alcanos lineales del orden de C15-C18 con rendimientos del 75%. Bezergianni y cols., en el 2009 utilizaron catalizadores comerciales de hidrocracking a temperatura de 350°C y presiones de 6.9 MPa con una relación hidrógeno/aceite en la alimentación de 1068 Nm³/m³ obteniendo como principales productos cortes de queroseno, naftas y parafinas del rango del diésel en un reactor tubular de cama fija.

Nasikin y cols., en el 2009 a partir de aceite de palma obtuvieron rendimientos del 12% utilizando un catalizador NiMo/zeolita tipo klinoptilolite a temperaturas de 300-320°C a presión atmosférica. En el 2010 Mikulec J. y cols., [91] utilizaron aceite de colza en un reactor tipo tubular de cama fija a temperatura fija de 340°C y presión de 4.0 MPa con una relación hidrógeno/aceite en la alimentación de 500-1000 Nm³/m³ utilizando una gamma de catalizadores de NiW/TiO₂, NiMo/ TiO₂, NiW/ZrO₂ y NiW/NaY obteniendo parafinas del orden de C15 a C18 con rendimientos del 55 % y conversiones del 100%.

Kubicka y cols., en el 2011 utilizaron un reactor tubular de cama fija obtuvieron rendimientos del 70% principalmente cadenas del orden de C15 A C20 e isoparafinas a partir de aceite de girasol a temperaturas de 360 a 420°C y presiones de 18 Mpa utilizando catalizadores de tipo sulfurado. Barron y cols., en el 2011 [92] utilizaron aceite de cártamo como materia prima haciéndolo reaccionar en un reactor tipo batch a temperatura de 340°C y presiones de 0.98 Mpa por tres horas utilizando catalizadores tipo Pt/SBA-15, NiMoC/SBA-15 y CoMoC/SBA-15 obteniendo conversiones del 25 al 99% generando una fase gaseosa compuesta principalmente de hidrocarburos de C5 a C9 un fase líquida de n parafinas del orden de C10 A C23.

Kubicka y Bejblova [39], reportan conversiones cercanas al 100% de desintegración de los triglicéridos de aceite de colza, las pruebas se realizaron en un reactor de flujo continuo con un rango de temperaturas de 300 a 320 C, con presiones de hidrógeno de 2 a 11 MPa y velocidades espaciales de 1 a 4 h⁻¹, Kubicka y Simacek [30] reportan un rango de temperaturas de 250 a 350°C con presiones variables de 0.7 a 7 MPa la relación hidrógeno aceite se mantuvo constante a velocidades espaciales de 1.5 y 100 h⁻¹.

Morgan y cols., en el 2012 [90] probaron una gran variedad de catalizadores de metales no nobles y nobles en diferente matriz como fueron Al₂O₃, SiO₂, y LDH (hidróxido doble en capas) usando aceite de soya como material de inicio tratándolo a temperaturas de 350°C y presiones de 0.7 MPa por 4 horas en un reactor batch obteniendo rendimientos de hidrocarburos de >C18 del 51% con catalizador Ni/ Al₂O₃ y conversiones del 68% , la formulación catalítica NiAl/LDH obtuvo mayor conversión del 74% pero generando cortes ligeros del orden de C8 a C17.

Los estudios que han utilizado aceite de *Jatropha curcas L.* como fuente de triglicéridos han sido los trabajos reportados de Lui Y y cols., del 2011 [93] y Murata y cols., del 2010 [94] en el

primero utilizaron un reactor continuo de cama fija a temperatura de 350°C y presión de 4MPa con una relación hidrógeno/aceite en la alimentación de 800 Nm³/m³ utilizando catalizadores de tipo NiMo y NiMo/H-ZSM-5 generando como productos principales cadenas parafinas del orden de C5 a C20 con rendimientos del 83% y 100% de conversión. La segunda referencia utiliza un reactor tipo batch a temperatura e 270°C y presiones de 6.5 MPa con una hora de reacción utilizando catalizadores Pt/H-ZSM-5 y Pt/USY con ambos catalizadores se obtiene conversiones mayores al 90% y rendimientos del 67 y 90% respectivamente formando parafinas en ambos casos del orden de C10-C20.

Vías de reacción y modelos cinéticos del proceso de hidroconversión

El proceso de hidroconversión de aceites vegetales tiene dos vías de reacción principales. Una de Hidrodesoxigenación, donde se remueve oxígeno en forma de agua generando un alcano del mismo tamaño de molécula que el ácido graso de inicio, la otra vía por Hidrodescarboxilación se refiere al proceso de remover oxígeno en forma de CO₂ y como resultado da origen a un alcano de cadena de un carbono menos que el ácido graso de origen [88].

Estos hidrocarburos formados en una primera etapa de proceso, que posteriormente por reacciones de crackeo catalítico no selectivo dan origen a cadenas oxigenadas más cortas, naftenos, aromáticos, compuestos cíclicos e isómeros [84] (figura 15).

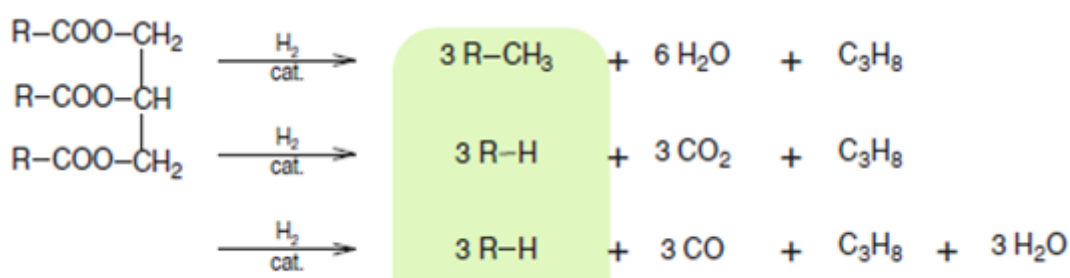


Figura 15 Esquema global de hidroconversión de aceites vegetales [16].

El análisis de los mecanismos de reacción presentes en los procesos de hidroconversión fueron primeramente analizados con materiales modelo como ácidos grasos específicos como una forma de entender las vías de transformación hacia hidrocarburos lineales y vislumbrar los productos intermedios fundamentales del proceso global [16], dentro de los intentos por explicar

los mecanismos de reacción por pirolisis y cracking catalítico fue el expuesto por Bahnur [34].
 Figura 16.

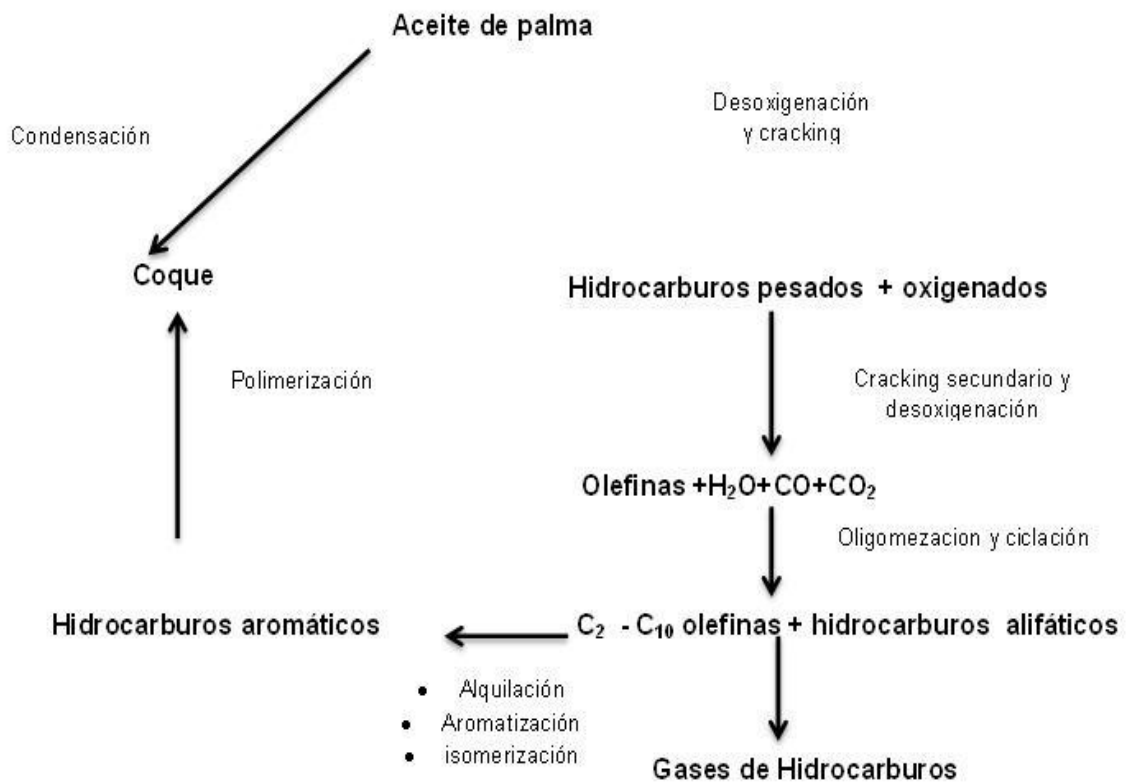


Figura 16 Esquema general de reacción de cracking catalítico de aceite de palma [34].

Para procesos de hidrotratamiento los estudios realizados sobre mecanismos de reacción aún son escasos y para modelos cinéticos aún no hay información reportada, uno de los primeros trabajos para entender los mecanismos de reacción fue el propuesto por Donnis y Egeberg [39] para metil laurato como compuesto modelo (figura 17), donde se puede observar que existen diferentes vías y etapas intermedias donde se asevera la formación de compuestos intermedios como aldehídos, alcoholes, cetonas, alquenos, éteres y alcanos, que son formados por reacciones de combinación, mientras que para hidrotratamiento de triglicéridos la complejidad de los mecanismos de reacción de las diferentes vías de reacción hace difícil realizar un modelo de reacción.

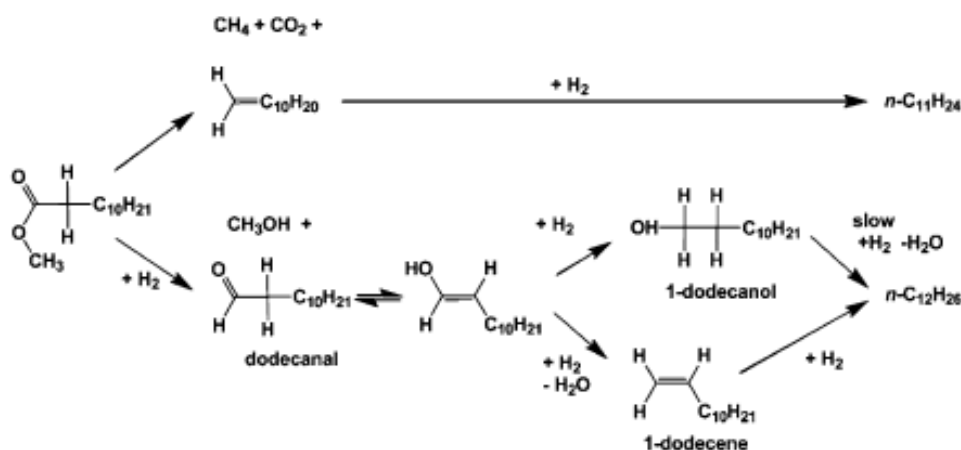


Figura 17 Mecanismo de reacción de hidroconversión de metil laurato [39].

Análisis de productos de reacción

Los principales productos formados por procesos de hidroconversión de aceites vegetales, son agrupados por fracciones o grupos de cortes del orden de las gasolinas (<10 carbonos), diésel (>16 carbonos) queroseno y turbosina (entre 10 y 15 carbonos) para orgánicos líquidos; para los productos en fase gas primordialmente se forman comburentes del orden del propano, metano, CO₂ y CO, algunos autores reportan una fase sólida conformada de ceras coque y productos oligomeros complejos aun no identificados [15].

Tabla 3. Distribución de productos de hidrocracking sobre catalizadores USY [36].

Catalizador	USY	Ni-Mo/USY	Co-Mo/USY	Ni-W/USY	Co-W/USY
Conversión	47.81	58.41	51.21	63.35	53.69
Gasolina % peso	8.13	14.29	13.49	11.52	12.92
Keroseno % peso	7.16	8.67	4.09	5.14	10.44
Diésel % peso	21.29	18.63	22.10	35.69	18.63
Gas % peso	5.13	3.67	5.73	5.23	5.73
Composición de gas en % mol					
CH₄	0.01	0.02	0.01	0.01	--
C₂H₄	0.23	0.15	0.19	0.28	0.20
C₂H₆	38.98	39.45	37.35	42.42	41.19
C₃H₆	1.88	1.13	1.62	1.91	1.56
C₃H₈	31.50	32.68	31.27	29.15	30.32
C₄H₁₀	19.51	19.65	20.53	18.35	18.43
C₅	7.89	6.92	9.03	7.88	8.30
Coque % peso	6.1	4.77	5.8	5.77	5.97

Para procesos de cracking catalítico se han reportado diferentes porcentajes de productos orgánicos líquidos y gases que están en función de diferentes formulaciones de catalizador y diferentes condiciones de operación (Tabla 3) [36]. Los catalizadores han presentado buena estabilidad y actividad catalítica con periodos continuos de uso de hasta 200 horas, después de esto sufren efectos de envejecimiento, y disminución de sitios activos por coquificación.

Para procesos de hidroconversión de aceites vegetales, solo se ha reportado porcentajes de selectividad de productos para aceite de coco [33]598 K, 0.31 MPa, y 100 ml/min. Tabla 4.

Tabla 4. Porcentaje de selectividad de productos para aceite de coco [40]

Productos	% Peso
Alfa olefinas	53
olefinas	19
parafinas	15
Ligeros<C11	6.7
Pesados>C11	6.4
Total olefinas	73
Conversión	46

De los resultados mostrados se observa que existe un gran número de productos obtenidos, estos indican que existen etapas de arreglo molecular que no son selectivas a un grupo característico de compuestos si no que la selectividad depende de las condiciones de operación y del tipo de catalizador utilizado en función de su actividad inherente del mismo.

De los trabajos reportados de hidroconversión de aceites vegetales es el realizado por Kubicka y Bejblova [38] donde trabajaron con catalizadores bifuncionales Co-Mo/Al₂O₃ y MCM-41 modificados, probando diferentes presiones, temperaturas y tiempos de residencia para analizar el efecto de estos parámetros en la selectividad y rendimiento del proceso de desoxigenación. Observaron que se ve favorecido el proceso por un aumento en la cantidad de aluminio cargado en el catalizador, que incrementa la acidez del mismo. Del análisis reportan la formación de una fase gaseosa conformada por propano, propeno, metano y bióxido de carbono principalmente. En el análisis de fase líquida se reporta la formación de productos intermedios como lo son ácidos grasos saturados, alcoholes, ésteres e hidrocarburos del orden de C₁₅ a C₁₈ saturados y no saturados.

Se reportan conversiones del 60 al 70 % indicando que la formación de hidrocarburos se ve favorecida por incremento en la presión del hidrógeno, a mayores tiempos de contacto, a temperaturas mayores a 300°C.

2.11 ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE HIDROCONVERSIÓN.

Existen varias técnicas para el modelamiento cinético de proceso de refinación de cortes de crudo, el análisis incluye modelos basados en técnicas por agrupamientos (lumping), técnica de mezclas continuas, agrupamiento orientado a estructuras, y modelos de eventos individuales (single event) [117].

Modelos cinéticos en el hidrocracking catalítico.

En los estudios cinéticos de procesos que involucran tratamiento con hidrocarburos se considera a cada compuesto en todas las posibles reacciones que pueden llegar a ser complejas por la gran cantidad de hidrocarburos involucrados. Al aplicar modelos cinéticos en hidrocrackeo es difícil debido a la complejidad analítica y limitaciones computacionales, ya que se requiere una estimación de parámetros cinéticos que se requiere gran información experimental. Para simplificar el problema se considera la agrupación de las especies en unas pocas clases llamadas lumps, y luego considerarlas como una entidad diferente [118] (figura 18).

Chaudhuri y cols., [119] realizaron un intento por generar un modelo cinético de hidrocrackeo utilizando datos de características reactivas, redes de reacción y cinéticas, los autores concluyen que la complejidad de materia prima se recomienda el uso de pseudocomponentes para poder realizar el estudio cinético de reacción.

Lumping tradicional.

Existen varios estudios que se basan en generar modelos cinéticos de reacciones de cracking en fracciones de crudo, algunos de ellos se basan en correlaciones empíricas utilizando la técnica de formación de grupos que establece que las diversas especies químicas se pueden clasificar de acuerdo a características similares por ejemplo punto de ebullición, longitud de cadena.

Callejas y col., [120] estudiaron la cinética de hidrocrackeo de crudo Maya, utilizaron un esquema cinético de primer orden que incluyen especies de tres lumps figura 18(b) AR residuo atmosférico como alimentación, aceites ligeros (LO) y gases como productos. El proceso se llevó en forma continua en un tanque agitado de (1 L) en presencia de un catalizador de NiMo soportado en Al₂O₃.

Todas las pruebas se llevaron a cabo a 12,5 MPa de presión de hidrógeno a temperaturas de 375, 400 y 415°C, y WHSV en el rango de 1.4 a 7.1 L/gcat h. Los productos líquidos totales de cada experimento se analizaron mediante destilación simulada utilizando la norma ASTM D-2887. La determinación de parámetros la realizaron por regresión lineal presentando inconsistencias en los valores de K obtenidos, al realizaron la estimaciones por regresión no lineal los valores de las constantes cinéticas presentan valores mayores indicando que es una mejor aproximación.

2.12 CARACTERISITICAS DEL ACEITE DE *JATROPHA CURCAS* L.

Características de la planta y semilla

Es un arbusto de 3 a 4 m de altura Euforbiaceas, dicotiledónea, a cinco años de su plantación se obtiene el 100% de su producción y se mantiene por 40 años donde posteriormente declina su producción, Durante el año se obtiene dos picos de floración uno en Noviembre y el otro en Mayo sobre todo en regiones ecuatoriales húmedas.

La semilla tiene un periodo de 90 días de maduración donde cambia de color verde a amarillo, de la semilla se obtiene la mayor cantidad de aceite y proteína que van del 42 al 61% de aceite y del 27 al 32% de proteína. Existen dos variedades principales tóxica y no tóxica que se diferencian de la cantidad de agentes antinutricionales que debe ser menor a 0.11 mg/gr para la variedad no toxica. Sus hojas y frutos son tóxicos para animales y humanos, pero posee más de 150 propiedades medicinales, como purgante, para tratamientos curativos de llagas y quemaduras en la piel, cura y sella infecciones en las encías y la cavidad bucal, entre otras propiedades.

Zona de crecimiento

La planta crece en regiones marginales de suelo, con bajas precipitaciones, tipos de suelo arenosos y salinos, crece satisfactoriamente en tierras no aptas para labor de otros cultivos de carácter alimenticio, resiste a enfermedades y pesticidas. Crece en altitudes de cero a 1300 msnm en zonas tropicales y subtropicales con precipitaciones entre los 300 y 1000 mm. Existen 175 especies distribuidas en África, Asia, Centroamérica y el Caribe. En México se encuentra en estados como Veracruz, Yucatán, Chiapas, Puebla principalmente. Este cultivo no debe verse como un sustituto de cultivos alimenticios o industriales. Dependiendo de su origen el aceite de *Jatropha curcas* puede presentar agentes antinutricionales como son Tabla 5 [23].

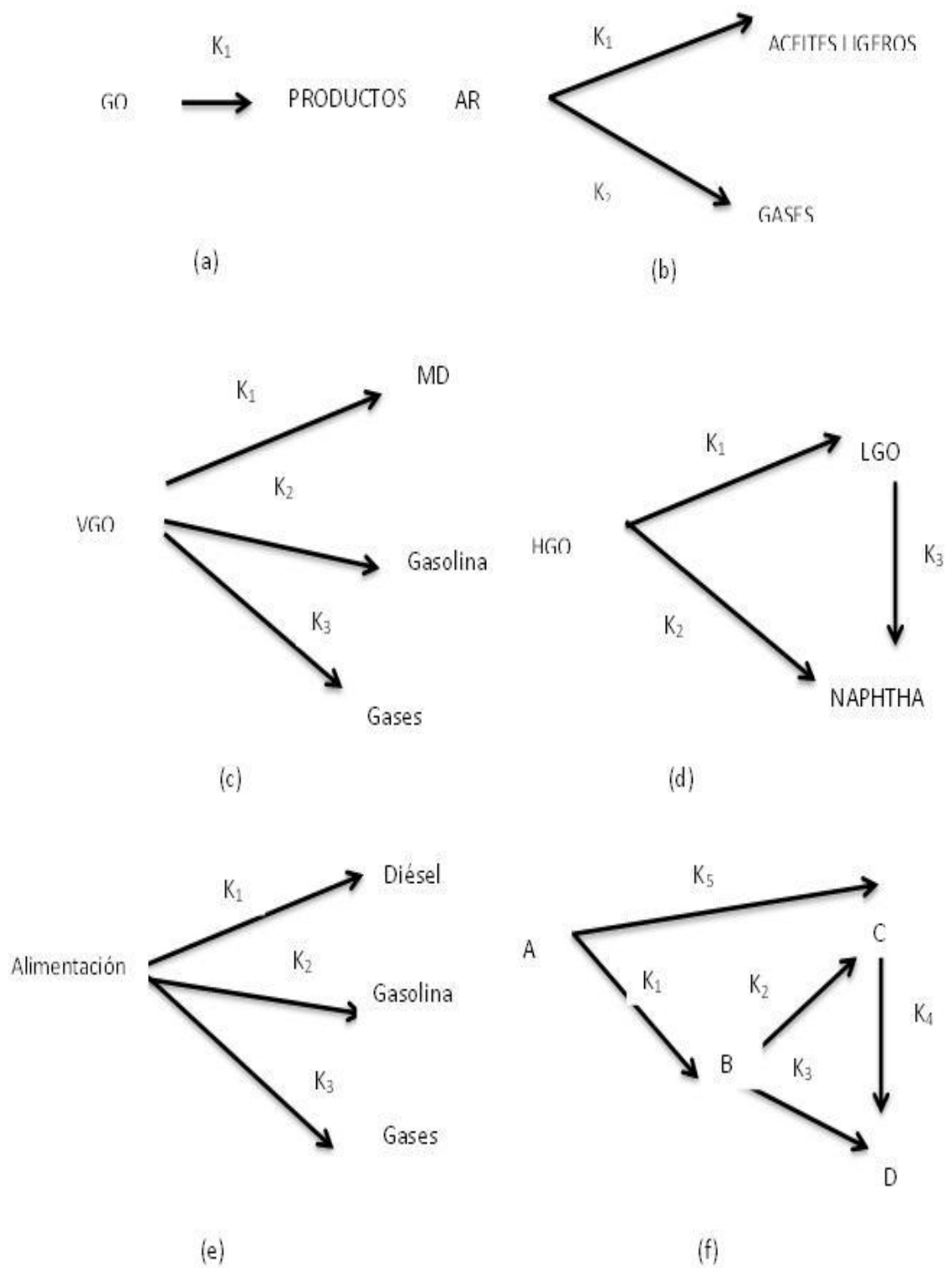


Figura 18. Modelos de reacción basados en agrupaciones

Tabla 5. Cantidad presente de agentes anti-nutricionales en variedad toxica de *Jatropha curcas*.

Agentes anti-nutricional	Concentración en variedad tóxica
Inhibidores de tripsina	18-27 mg/gr
Lectinas	-----
Saponinas	1.8 % - 3.4%
Fitatos	6.2%-10.1%
Esteres de Forbol	0.87-3.32 mg/gr

Los ésteres de forbol presentes en las variedades tóxicas, son utilizados como bioinsecticidas en contra de ciertas plagas del sorgo y maíz en países de África. Actualmente existen procesos de desintoxicación del aceite por medio de incrementos de temperatura que rápidamente descomponen los esterres de forbol, por extracción con etanol e irradiación se eliminan o reducen significativamente los compuestos antinutricionales. Por todo lo anterior *Jatropha curcas* es una planta promisoriosa para su aprovechamiento [21].

El promedio de ácidos grasos saturados es bajo y el promedio de ácidos grasos insaturados es alto para el aceite de *Jatropha curcas L.* La extracción del aceite con hexano tiene un rendimiento del 95% al 99% con un costo de 0.74 U\$D por galón.

Al ser una especie arbustiva perenne, la cosecha es manual, empleando importante cantidad de mano de obra es en este contexto donde la planta de *Jatropha curcas L.*, ocupará el lugar de privilegio, al reunir todas las característica agronómicas e industriales, que sin lugar a dudas le permitirán convertirse en una alternativa productiva, sustentable social y económicamente para la obtención de biodiesel.

La planta puede ser una excelente alternativa en la reforestación de zonas erosionadas, para los agricultores que se encuentran en regiones en donde sus cultivos han perdido su valor comercial y para aquellas tierras que no son aptas para los cultivos tradicionales, o inclusive como cultivo alternativo y/o complementario.

Producción

La planta de *Jatropha curcas* presenta un potencial de producción de 2 a 3 toneladas de semilla /hectárea, 1800 litros/hectárea, 5 toneladas semilla/año, 2 toneladas aceite /año, 1 tonelada de harina proteínica/año, esto es basado en tierras aptas para labor en condiciones idóneas de cultivo como lo es la poda, fertilización y sistemas de riego. En la tabla 6 se muestra un comparativo de producción de aceite obtenido por hectárea plantada de diferentes oleaginosas.

Jatropha curcas L. presenta un alto rendimiento de aceite por hectárea plantada en comparación con otras fuentes de aceite vegetal tradicional.

Tabla 6. Producción de aceite por Hectárea cultivo de plantas Oleaginosas.

Fuente de aceite	Producción por Litros/Hectárea
Aceite de <i>Jatropha curcas L.</i>	2000
Aceite de soya	375
Aceite sésamo	575
Aceite de girasol	800
Aceite de castor	1200
Aceite de canola	1000

2.12.1 PERFIL DE ÁCIDOS GRASOS

El aceite de *Jatropha curcas L.* presenta el siguiente perfil de ácidos grasos, su estructura orgánica se muestra en la figura 19 y su composición en la tabla 4. El triglicérido está conformado por cadenas de ácidos grasos unidos al glicerol, el triglicérido puede contener el mismo tipo de ácido graso (forma simétrica) o diferir en el tipo de ácidos grasos unidos al glicerol (forma asimétrica), originando diferentes estructuras de triglicéridos.

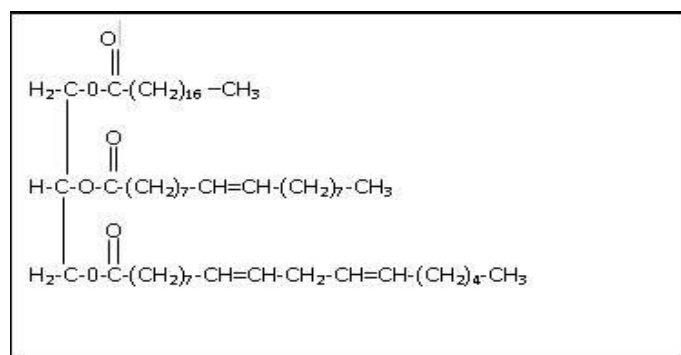


Figura 19. Estructura orgánica del aceite de *Jatropha curcas L.* [21]

El aceite de *Jatropha curcas L.* presenta un alto contenido de aceite oleico y linoleico y algunas de sus propiedades fisicoquímicas con muy próximas a algunos parámetros de calidad del aceite para su uso como combustible en relación con el diésel de origen fósil Tabla 7.

Tabla 7 Composición de ácidos grasos del Aceite de *Jatropha curcas* L. [18]

Ácido graso	% peso
Oleico C18:1	41-42%
Linoleico C18:2	42-44%
Palmítico C16:0	9-11%
Estearico C18:0	2-3%
Mirístico C14:0	0.3-0.4%
Palmitoleico C16:1	0.3-0.4%

Propiedades fisicoquímicas del aceite

Como se puede observar en la tabla 8 el aceite de *Jatropha curcas* y el diésel fósil presentan características similares como son el poder calorífico, y gravedad específica, lo que hace al aceite un sustituto viable del diésel fósil, en comparación a otros aceites vegetales. Es el aceite de mayor poder calórico y su alto contenido de ácidos grasos oleico y linoleico permite que tenga excelentes propiedades de flujo en frío. Actualmente se conoce que cadenas largas de ácidos grasos presentan mayor número de cetano, punto de niebla y causan obstrucción del punto de inyección en el motor. El biodiésel obtenido a partir de ácidos grasos insaturados muestra un número de cetano bajo y se oxida fácilmente, generalmente estos parámetros como el número de cetano, calor de combustión, punto de niebla y la viscosidad se incrementa con el incremento la longitud de cadena del ácido graso y decrece con el incremento en la insaturación. [5].

Tabla 8. Datos comparativos entre aceite de *Jatropha curcas* y el diésel normal [18, 19]

Propiedad	Aceite de <i>Jatropha curcas</i> L.	Diésel
Gravedad específica	0.9186	0.82/0.84
Punto de llamarada	240/110 C	50 C
Punto de destilación	295 C	350 C
Viscosidad cinemática	50.73 cs	2.7 cs a 3.6 cs
Sulfuro	0.13 por ciento	1.2 ó menos %
Poder calorífico	9,470 kcal/kg	10,170 kcal/kg
Residuos de carbono	0.024	0.35
Color	4.0	4 o menos
Punto de ebullición	8 C	10 C

Las propiedades físicas y químicas del biodiésel por transesterificación obtenido a partir de aceite de *Jatropha curcas* cumplen con los estándares europeos y la norma oficial de Estados Unidos, el biodiésel obtenido por transesterificación muestra propiedades cercanas a las del diésel fósil.

La Tabla 9 muestra que las propiedades el aceite de *Jatropha curcas L.* y biodiesel a partir de este aceite cumplen con los estándares internacionales marcados para combustibles líquidos del orden del diésel y/o se encuentran en los límites mínimos aceptables, por lo cual son adecuadas para su implementación en procesos de hidroconversión ya que estas propiedades no interfieren en conversiones menores ya que las características del aceite no transformado permiten su incorporación sin alterar las funciones del combustible.

Tabla 9. Comparación entre el biodiesel de *Jatropha C.*, diésel, estándar Europeo Y norma E.U [18].

Propiedad	Biodiesel	Diésel	Estándar Europeo	Norma E.U.
Densidad g/ml 30°C	0.88	0.85	A 15° >.86	>0.80
Punto de combustión °C	192	55	>101	>55
Viscosidad Cinemática 15°C	4.84	2-8	A 40°C 3.5-5.0	5
Potencial Calorífico MJ/Kg	41	45	No definido	No definido
No. Cetano	52	47.5	>51	>48
Contenido Ester %	>99	0	-----	>99
Contenido de Azufre %	0	<0.5	-----	<0.55
Carbón residual	0.024	<0.35	<0.02	<0.1

2.13 CATALIZADORES

La humanidad ha usado catalizadores desde hace más de 2000 años. Los primeros catalizadores de los que se tiene conocimiento se usaron en la elaboración de vino, queso y pan. Se observó que siempre era necesario medir pequeñas cantidades de lote anterior para elaborar un nuevo lote. Sin embargo, no fue sino hasta 1835 que Berzilius comenzó a atar los cabos de las observaciones de químicos anteriores, sugiriendo que pequeñas cantidades de una sustancia ajena podían afectar considerablemente el curso de las reacciones químicas. Esta misteriosa fuerza atribuida a la sustancia se llamó “catalítica”. En 1894, Ostwald expandió la explicación de Berzilius diciendo que los catalizadores eran sustancias que aceleran las reacciones químicas sin consumirse. En los más de 150 años transcurridos desde los trabajos de Berzilius los catalizadores han llegado a desempeñar un papel económico muy importante en el mercado mundial. Solo en estados unidos, las ventas de catalizadores de procesos en 1936 ascendieron a más de mil millones de dólares, con aplicaciones principalmente en la refinación de petróleo y la producción de sustancias químicas.

Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de una reacción, pero sale del proceso sin sufrir cambios. Un catalizador por lo regular altera la velocidad de una reacción

promoviendo un diferente cambio molecular (“mecanismo”) para la reacción. Por ejemplo, el hidrógeno y el oxígeno gaseosos son prácticamente inertes a temperatura ambiente, pero reaccionan rápidamente si entran en contacto con platino.

La catálisis es el estudio, uso de catalizadores y procesos catalíticos. Los catalizadores químicos comercialmente tienen una importancia enorme. El desarrollo y uso de catalizadores es una parte importante de la constante búsqueda de incrementar el rendimiento del producto y la selectividad de las reacciones químicas. Puesto que un catalizador hace posible obtener un producto final por un camino distinto (p.ej., uno tiene una barrera energética más baja), puede afectar tanto el rendimiento como la selectividad figura 20.

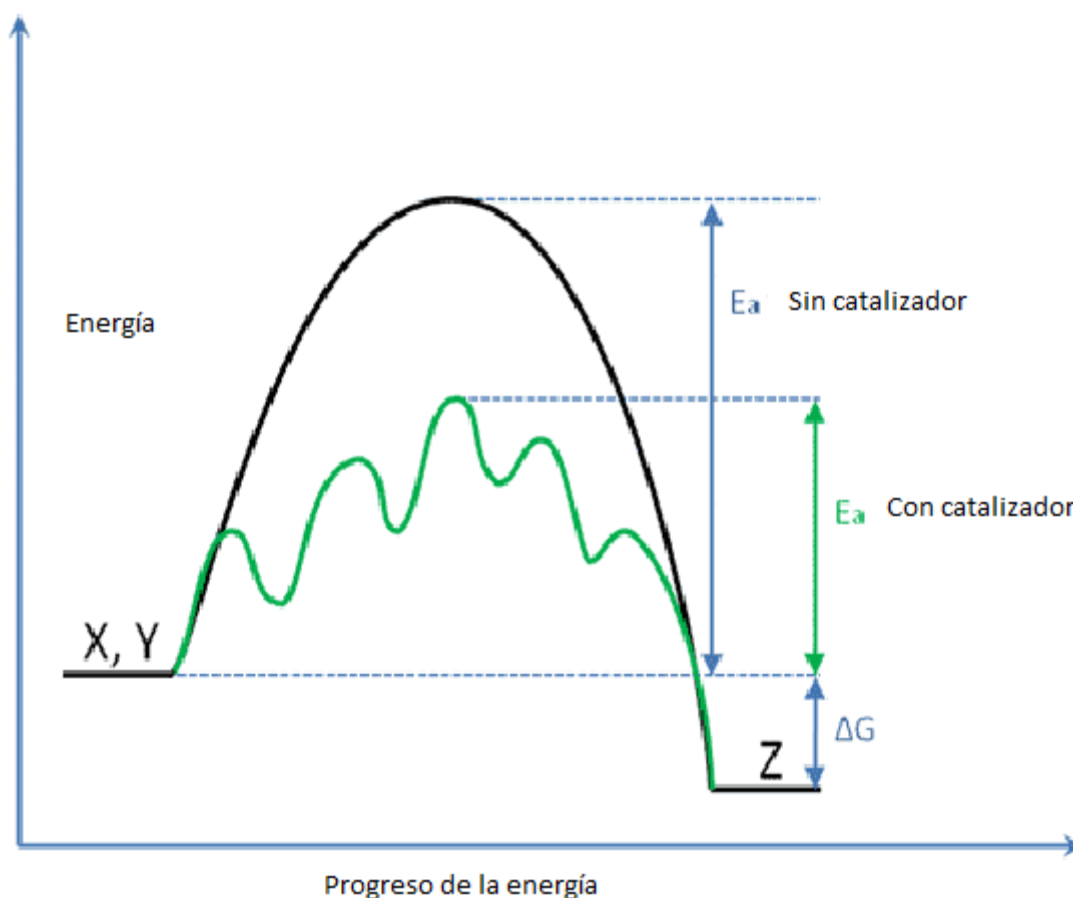


Figura 20. Diferentes caminos de reacción.

Normalmente, cuando hablamos de un catalizador nos referimos a uno que acelera una reacción, aunque en términos estrictos un catalizador puede acelerar o frenar la formación de una especie en particular. Un catalizador sólo modifica la velocidad de una reacción; no afecta el equilibrio. La catálisis homogénea se refiere a procesos en los que el catalizador está en solución con por lo menos uno de los reactivos. Es un proceso catalítico heterogéneo interviene más de una fase; por

lo regular el catalizador es un sólido mientras los reactivos y productos están en forma líquida o gaseosa (Tabla 10).

A veces la mezcla de reacción ésta en ambos estados, líquida y gaseosa, como en la hidrodesulfurización de las fracciones pesadas del petróleo. De los dos tipos de catálisis, la heterogénea es la más común. La sencillez y lo completo de la separación de la mezcla del producto del catalizador hace que la catálisis heterogénea sea económicamente atractiva, sobre todo porque muchos catalizadores son muy valiosos y es imperativo reutilizarlos.

Una reacción catalítica heterogénea ocurre en la interface fluido-sólido, o muy cerca de ella. Los principios que gobiernan las reacciones heterogéneas implican sistemas gas-líquido y gas-líquido-sólido. Las reacciones entre gases y líquidos por lo regular están limitadas por la transferencia de masa [95].

2.14 CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES HETEROGENEROS

Los catalizadores heterogéneos por presentar características de actividad, selectividad y durabilidad que favorecen su aplicación en condiciones de presión y temperatura muy diversas. La naturaleza química del material determina si puede ser, o no, en potencia un catalizador, siendo sus propiedades físicas las que condicionan en gran medida su eficacia y aplicación en un proceso concreto, en otras palabras, el material debe presentar actividad alta para la reacción en la que vaya a ser aplicado. Además en procesos complejos, en los que pueden tener lugar reacciones consecutivas o en paralelo, interesa obtener una selectividad alta para un determinado producto [96].

Los soportes más idóneos para la preparación de catalizadores heterogéneos son los que poseen una elevada porosidad y, alta área superficial para que la relación de área activa por unidad de volumen sea alta y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura resulten favorecidos, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos.

Su interés industrial se fundamenta en la combinación de porosidad y resistencia mecánica. Óxidos, aluminosilicatos (naturales o sintéticos), zeolitas, carbón activo, etc. son los materiales más comúnmente empleados como soportes sobre los que se dispersa el componente activo, por ser económicamente accesibles además de estables química, térmica y mecánicamente; modificándose determinadas características (acidez-basicidad, propiedades redox, tamaño de poros) mediante procesos sencillos para adaptarlas a las necesidades de la reacción concreta en la que se empleen [97].

Clasificación de catalizadores

Comentaremos brevemente varias clases de reacciones y los catalizadores que se utilizan en cada clase figura 21.

Existen varios criterios en los cuales se basan las diferentes clasificaciones de los catalizadores, estas se pueden basar en: [98]

- Número de fases necesario para la reacción.
- Tipo de reacción y área de aplicación.
- Estructura
- Composición.

Clasificación basada en conceptos electrónicos y geométricos.

Esta clasificación está basada en las relaciones existentes entre las propiedades físicas de los catalizadores y la estructura electrónica que presentan.

- A. Catalizadores Redox: metales y semiconductores.
- B. Catalizadores Ácidos.
- C. Catalizadores Poli funcionales.

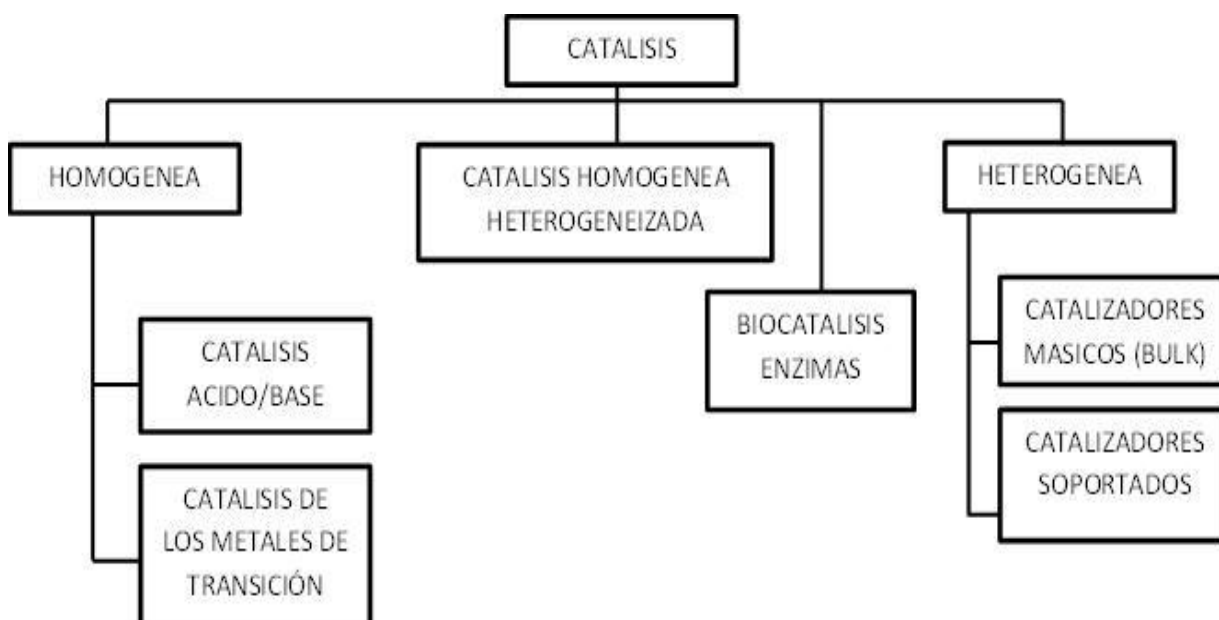


Figura 21 Clasificación de los catalizadores en la industria.

Tabla 10. Comparación catálisis homogénea vs heterogénea.

	Homogénea	Heterogénea
Eficiencia		
Centros activos	Todos	Solo los átomos activos
Concentración catalizador	baja	Alta
selectividad	alta	Media-alta
Problemas de difusión	Prácticamente ausente	Reacción controlada por transferencia de masa
Condiciones de reacción	Medias (50-200°C) presiones bajas	Media-severas Presiones bajas-altas
aplicabilidad	Baja	Numerosos procesos
Perdida de actividad	Perdida de sitios activos	Sinterización, envenenamiento
	Homogéneo	Heterogéneo
Propiedades del catalizador		
Estructura/estequiometria	Definida	No definida
Estabilidad térmica	Baja	Alta
Separación del catalizador	Generalmente laboriosa	Lecho fijo: no necesaria Suspensión: filtrar
Reciclado de catalizador	Posible	No necesaria
Costo pérdidas de catalizador	alto	Bajo o nulo

Catalizadores redox.

Resulta que los catalizadores que exhiben conductividad eléctrica, es decir presentan una gran movilidad de los electrones, muestran actividad en reacciones de óxido reducción, entre ellas:

Hidrogenación de alquenos, aromáticos, y otros compuestos con dobles enlaces.

Hidrogenación de CO y CO₂ a metano.

Síntesis de amoníaco.

Síntesis de hidrocarburos y alcoholes a partir de gas de síntesis.

Oxidación de hidrocarburos, SO₂, NH₃, etc.

Des hidrogenación de compuestos orgánicos.

Polimerización de hidrocarburos.

2.15 PROPIEDADES DE CATALIZADORES HETEROGENEOS

Puesto que una reacción catalítica ocurre en la interface fluido-sólido, un área de interface extensa puede ser útil o incluso indispensable para alcanzar una velocidad de reacción significativa. En el caso de muchos catalizadores, esta área se debe a una estructura porosa; el

sólido contiene muchos poros finos y la superficie de esos poros proporciona el área que se necesita para tener una velocidad de reacción elevada. El área que tiene algunos materiales porosos es sorprendentemente grande. Un catalizador de sílice-aluminio típico para pirolisis tiene un volumen de poros de $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ un radio medio de poros de 4 nm . El área superficial correspondiente es de $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

Un catalizador que tiene un área extensa gracias a sus poros se denomina catalizador poroso. Como ejemplos podemos citar el níquel Raney que se emplea en la hidrogenación de aceites vegetales y animales, el platino sobre alúmina que se usa en la reformación de naftas del petróleo para obtener octanajes más altos. A veces los poros son tan pequeños que dejan entrar moléculas pequeñas, pero bloquean el paso de las grandes. Los materiales con este tipo de poros se llaman mallas moleculares y se pueden derivar de sustancias naturales como ciertas arcillas y zeolitas, o ser totalmente sintéticas como algunos aluminosilicatos cristalinos figura 22.

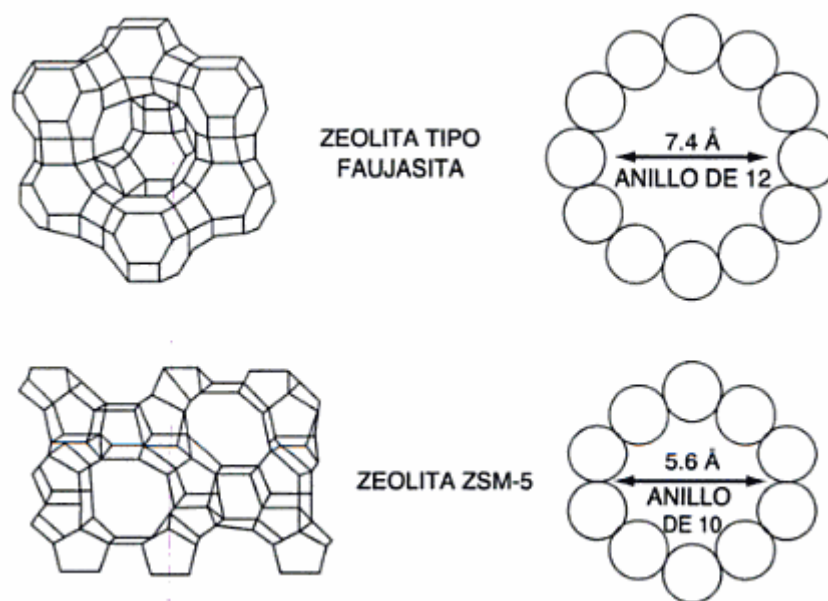


Figura 22. Estructura de red y secciones transversales de los poros de dos tipos de zeolita. La zeolita faujasita tiene un sistema tridimensional de canales con poros de por lo menos 7.4 \AA de diámetro. Cada poro lo forman 12 átomos de oxígeno en un anillo. La zeolita ZSM-5 tiene canales interconectados que corren en una dirección con poros de 5.6 \AA de diámetro, los poros están formados por 10 átomos de oxígeno en un anillo. [95]

Estas mallas pueden ser la base de catalizadores muy selectivos; los poros pueden controlar el tiempo de residencia de diversas moléculas cerca de la superficie catalíticamente activa a tal grado que prácticamente solo se permita reaccionar a las moléculas deseadas. Por ejemplo, una

vez que las moléculas que van a reaccionar están dentro de la zeolita, su configuración podría controlarse colocando los átomos del catalizador en sitios específicos de la zeolita. Esta colocación facilitaría las reacciones de formación de ciclos.

Sin embargo, no todos los catalizadores necesitan la superficie extensa que ofrece una estructura porosa. Algunos son tan activos que no se justifica el esfuerzo necesario para crear un catalizador poroso. Para tales situaciones un tipo de catalizador es el monolítico. Los catalizadores monolíticos normalmente se encuentran en procesos en los que la caída de presión y la eliminación de calor son consideraciones importantes. Estos catalizadores pueden ser porosos (de panel) o no porosos (malla de alambre). El platino es un material catalítico primario de los catalizadores monolíticos.

En algunos casos, un catalizador consiste en disminuir partículas de un material activo disperso en una sustancia menos activa llamada soporte. El material activo suele ser un metal puro o una aleación estos catalizadores se denominan catalizadores soportados para distinguirlos de los catalizadores no soportados cuyos ingredientes activos son cantidades importantes de otras sustancias llamadas promotores, que incrementan la actividad. Como ejemplo de catalizadores soportados podemos citar los catalizadores de platinos sobre alúmina que se usa en la reformación del petróleo y el pentóxido de vanadio en sílice que se usa para oxidar el dióxido de azufre en la fabricación de ácido sulfúrico.

La mayoría de los catalizadores no logran mantener su actividad al mismo nivel durante periodos identificados. Los catalizadores están sujetos a desactivación, es decir, a la disminución de la actividad del catalizador con el paso del tiempo. La desactivación podría ser causada por un fenómeno de envejecimiento, como un cambio gradual en la estructura superficial de los cristales, o por la depositación de un material ajeno sobre porciones activas de la superficie del catalizador. Este último proceso se llama envenenamiento o ensuciamiento del catalizador. La desactivación podría ser muy rápido, como en la pirolisis catalítica de las naftas del petróleo, donde el depósito de material carbonoso (coquificación) sobre el catalizador requiere el catalizador después de pasar solo un par de minutos en la zona de reacción. En otro proceso el envenenamiento podría ser muy lento.

Para que ocurra una reacción catalítica, al menos uno y a menudo todos los reactivos deben unirse a la superficie. Esta unión se denomina adsorción y ocurre por dos procesos distintos: adsorción física y quimisorción. La adsorción física es similar a la condensación. El proceso es exotérmico y el calor de adsorción es relativamente pequeño, del orden de 1 a 15 kcal/g mol. Las fuerzas de atracción entre las moléculas de gas y la superficie sólida son débiles. Estas

fuerzas de van der Waals consiste en interacciones entre dipolos permanentes, entre un dipolo permanente y un dipolo inducido, y/o entre átomos y moléculas neutrales.

El tipo de adsorción que afecta la velocidad de una reacción química es la quimisorción. Aquí, los átomos o moléculas adsorbidos se sujetan a la superficie por fuerza de valencia del mismo tipo de las que ocurren entre átomos unidos en las moléculas. El resultado es que la estructura electrónica de la molécula quimiosorbida se perturba de forma importante, y se vuelve en extremo reactiva.

En una contribución notable a la teoría catalítica, Taylor [95] sugirió que una reacción no se cataliza toda la superficie del sólido sino solo en ciertos centros o sitios activos. El visualizo esos sitios como átomos insaturados del sólido que son resultado de irregularidades de la superficie, dislocaciones, aristas de cristales y grietas a lo largo de fronteras del grano. Los sitios activos también pueden verse como lugares en los que intermediarios muy reactivos (es decir, especies quimiosorbidas) se estabilizan el tiempo suficiente para reaccionar. Por lo tanto un sitio activo como un punto en la superficie del catalizador que puede formar enlaces químicos fuertes con un átomo o moléculas adsorbidas.

Un parámetro se usa para cuantificar la actividad de un catalizador es la frecuencia de recambio (turnover frequency) N , que es el número de moléculas que reaccionan por sitio activo por segundo en las condiciones del experimento. Cuando un catalizador metálico como el platino se deposita en un soporte, los átomos del metal se consideran sitios activos. La dispersión del catalizador es la fracción de los átomos de metal depositados que están en la superficie.

Reacciones heterogéneas comunes.

Reacciones de aniquilación. La aniquilación es la adición de un grupo alquilo a una compuesto orgánico. Este tipo de reacción suele efectuarse en presencia del catalizador de Friedel-Crafts, $AlCl_3$ junto con una traza de HCl .

La pirolisis de productos del petróleo tal vez sea la reacción de desalquilación más común. Sílice-alúmina, sílice-magnesia y una arcilla (montmorillonita) son catalizadores de desalquilación comunes.

Reacciones de isomeración. En la producción de petróleo, la conversión de cadenas de hidrocarburos normales en cadenas ramificadas es importante, puesto que estas últimas tienen un índice de octano más alto. Al_2O_3 Promovido con ácido es un catalizador que se usa en tales reacciones de isomerización, se ha comprobado que la conversión de parafinas normales es

isoparafinas es más fácil cuando están presentes tanto sitios ácidos como sitios de hidrogenación, como en el catalizador de Pt sobre Al_2O_3 .

Reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. La fuerza de los enlaces entre el hidrógeno y las superficies metálicas aumenta al incrementar el número de orbitales d vacíos. No se obtiene una actividad catalítica máxima si los enlaces son demasiado fuertes y los productos no se liberan fácilmente. Por tanto, el máximo de actividad catalítica se presenta cuando hay aproximadamente un orbital d vacante por átomo. Los metales más activos para reacciones en las que interviene el hidrógeno suelen ser Co, Ni, Rh, Ru, Os, Pd, Ir y Pt. Por otra parte, V, Cr, Cb, Mo, Ta y W, que tienen un gran número de orbitales d vacíos, son relativamente inactivos como resultado de la fuerza adsorción de los reactivos o los productos o ambas cosas. Sin embargo, los óxidos de Mo (MoO_2) y Cr (Cr_2O_3) son muy activos en casi todas las reacciones en que interviene el oxígeno. Las reacciones de deshidrogenación se favorecen a temperaturas (al menos 600°C) y las de hidrogenación se favorecen a temperaturas más bajas

Reacciones de hidratación y deshidratación: los catalizadores de hidratación y deshidratación tienen gran afinidad por el agua. Uno de esos catalizadores es Al_2O_3 que se usa en la deshidratación de alcoholes para formar olefinas. Además de la alumina, se han usado geles de sílice-alúmina, arcillas, ácido fosfórico y sales de ácido fosfórico en portadores inertes para reacciones de hidratación-deshidratación. Un ejemplo de reacción de hidratación catalítica industrial es la síntesis de etanol a partir de etileno:

2.16 PASOS DE UNA REACCIÓN CATALÍTICA

El proceso global por el cual proceden las reacciones catalíticas heterogéneas se puede desglosar para dar la sucesión de pasos individuales que se muestran en la tabla 11.

La velocidad de reacción global es igual a la velocidad del paso más lento del mecanismo. Si los pasos de difusión (1, 2, 6 y 7 en la tabla 11) son muy rápidos en comparación con los pasos de reacción (3, 4 y 5), las concentraciones en las inmediaciones de los sitios activos no se pueden distinguir de las concentraciones en el seno del fluido. En esta situación, los pasos de transporte o difusión no afectan la velocidad de reacción global. En otras situaciones, si los pasos de reacción son muy rápidos en comparación con los pasos de difusión, el transporte de masa si afecta la velocidad de reacción. En los sistemas en los que la difusión desde el seno del gas o líquido hasta la superficie del catalizador o a las aberturas de los poros de catalizador afecta la velocidad, un cambio en las condiciones de flujo sobre el catalizador deberá modificar la

velocidad de reacción global. En cambio, en el caso de catalizadores porosos, la difusión dentro de los poros de catalizador podría limitar la velocidad de reacción. En estas circunstancias, las condiciones de flujo externas no afectarían la velocidad global aunque la difusión afecte la velocidad de reacción global (figura 23).

Tabla 11. Pasos de una reacción catalítica.

Pasos de una reacción catalítica	
1	Transferencia de masa (difusión) de los reactivos, especies desde el seno del fluido hasta la superficie externa de la partícula de catalizador.
2	Difusión del reactivo desde la boca del poro, a través de los poros del catalizador hasta las inmediaciones de la superficie catalítica interna
3	Adsorción del reactivo A en la superficie del catalizador
4	Reacción en la superficie del catalizador $A \rightarrow B$
5	Desorción de los productos de la superficie
6	Difusión de los productos desde el interior de la partícula hasta la boca del poro en la superficie exterior
7	Transferencia de masa de los productos desde la superficie externa de la partícula hasta el seno del fluido.

2.17 CATALIZADORES PARA PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO ACEITES VEGETALES

El primer estudio sobre hidrocrackeo de aceites vegetales fue presentado por Núñez [99] en 1984 en su tesis doctoral informó el uso de catalizadores soportados con rodio y rutenio para el hidrocrackeo de aceite de soya en un reactor discontinuo. Dos años más tarde, Núñez y cols., [100] informaron de que se observó el hidrocrackeo de aceite de soya a temperaturas de 400° C. se observó la descarbonilación/descarboxilación de los ácidos grasos por medio con una marcada hidrogenólisis sobre un catalizador bifuncional, produciendo principalmente n-parafinas y una conversión total de 83 % en peso (incluyendo la fracción de gas de CO, CO₂, alquilo C₁ - C₄) bajo condiciones favorables de presión y temperatura.

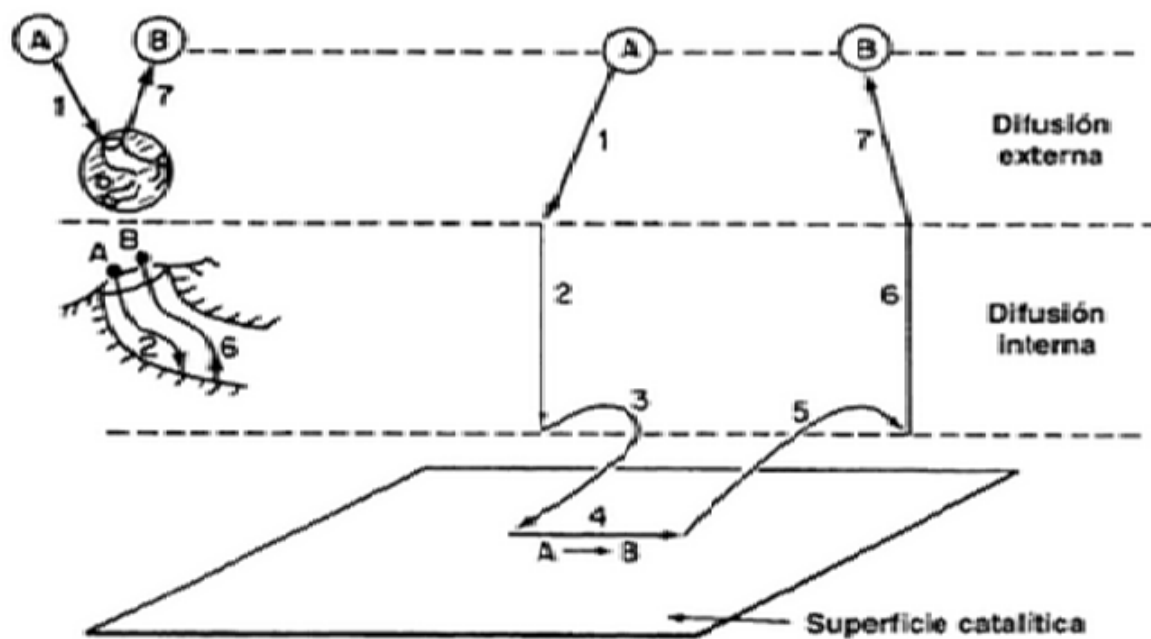


Figura 23. Pasos de una reacción catalítica heterogénea.

Existe una gran variedad de estudios en hidrocrackeo de aceite vegetal donde han implicado el uso de zeolitas y catalizadores de hidrotratamiento convencionales utilizados en la refinación de petróleo debido a la fuerte acidez de zeolitas que promueve la hidroisomerización y cracking de triglicéridos hasta hidrocarburos en el rango de gasolina.

Dentro de los utilizados están los catalizadores para procesos de hidrotratamiento, como son los de tipo sulfurado Ni-Mo, Co-Mo, W-Co y zeolitas como HZM-5, MCM-48 y USY [85]. Estos catalizadores han demostrado actividad de transformar los ácidos grasos presentes en biocombustibles, los catalizadores tienen la característica que por su tamaño de poro actúan perfectamente como selectores de tamaño de partícula, y su acidez ayudan a realizar procesos de cracking en las cadenas de los ácidos grasos Tabla 12. Comúnmente estos se encuentran soportados sobre una matriz de sílice y/o alúmina, en diferentes porcentajes para mejorar sus propiedades mecánicas y térmicas. Un gran número de estudios señalan la utilización de metales como promotores hidrogenantes como el Pt, Pd, Cu, Sb, Rh, que son impregnados a una matriz por diferentes técnicas de impregnación en diferentes proporciones y que se ha visto que presentan una alta actividad para reacciones de hidroconversión en aceites vegetales [101].

Recientemente Liu y cols., [93] produjeron diésel biohidrotratado por el hidrotratamiento de aceite vegetal sobre un catalizador a base de Ni-Mo en un reactor continuo de cama fija a temperatura de 350°C y 4 MPa de hidrógeno. Utilizaron aceite de *Jatropha curcas* para

convertirlo en parafinas en un solo paso de hidrotratamiento, observaron que el catalizador Ni-Mo/SiO₂ favorece la formación de n-C₁₈H₃₈, n-C₁₇H₃₆, n-C₁₆H₃₄ y n-C₁₅H₃₂. Al usar Ni-Mo soportado en zeolitas de tipo H-Y y H-ZSM-5 da como resultado la producción de grandes cantidades de hidrocarburos del orden de las gasolinas.

Murata y cols., [94] obtuvieron alcanos del orden del diésel renovable por hidrotratamiento de aceite de *Jatropha curcas* a condiciones de 270-300°C y 2 MPa utilizando como catalizadores a Pt/H-ZSM-5 y Renio modificado Pt/H-ZSM-5. Observaron que al utilizar el catalizador no modificado no presenta altos rendimientos en la formación de parafina del orden de C₁₅-C₁₈ mientras que al utilizar el catalizador modificado mostro mayor efectividad en el hidrotratamiento incluso a altas relaciones de aceite/catalizador de 10 con un 80% de conversión y 70% de selectividad para C₁₈. Los resultados muestran evidencias que si es posible el hidrotratamiento catalítico de aceites vegetales pero aún se continúa investigando sobre las características del catalizador que promueva una alta selectividad hacia combustibles renovables líquidos con un alto número de cetano y buenas propiedades de flujo en frio.

Tabla 12 Propiedades de textura de diferentes catalizadores utilizados en procesos de hidroconversión [30].

Catalizador	Área superficial m ² /gr	Volumen total de poro Cm ³ /gr	Diámetro de poro (nm)
H-ZSM-5	393.39	0.219	1.16
MCM-41	920	0.596	3.7
Co-Mo/Al₂O₃	159.5	0.233	4-10

Catalizadores HDS

La hidrodesulfurización (HDS) es un proceso realizado a fracciones de crudo en refinerías para reducir y/o eliminar compuestos azufrados para cumplir con las normas de calidad de los combustibles., se ha encontrado que los sulfuros metálicos soportados en alúmina, son catalizadores idóneos para reacciones de HDS, ya que muestran una gran actividad de remoción de azufre, debido a la electronegatividad de los metales en el estado activo [27]. La actividad de los catalizadores HDS depende del grado de sulfuración y de las condiciones que se generan *in situ* durante el proceso de hidrotratamiento, por lo tanto muchos de estos catalizadores antes de ser utilizados, son sometidos a un pretratamiento fisicoquímico figura 24, que da origen a

algunos cambios significativos en su estructura. Existe una modificación de los sitios catalíticos, que pueden ser representados como un equilibrio entre ácidos de Lewis y Brönsted. [27].

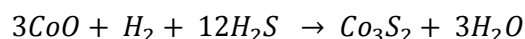
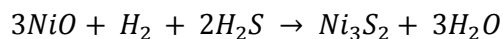
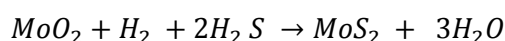


Figura 24. Reacciones de sulfhidración de Metales Mo, Ni y Co.

2.18 ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos, que al perder agua desarrollan una estructura porosa con diámetros de poro mínimos del orden de 3 a 10 angstroms. Las zeolitas tienen como fórmula general $M_{x/n}Al_xSi_yO_{2(x+y)}wH_2O$, donde M es un catión de valencia n, "x" es el número de átomos de aluminio, "y" es el número de átomos de silicio y 2(x+y) es el número de átomos de oxígeno finalmente, "w" como el número de moléculas de agua. [28].

Los diferentes tipos de zeolitas han sido aplicadas como catalizadores para procesos de hidrotratamiento, debido a su mesoporosidad que permite la mejor difusión de los sustratos hacia los sitios activos del catalizador. Con la ayuda de estos catalizadores se permitirá encontrar la mejor formulación en términos de la estructura de microporos que proporcionan una selectividad en procesos de hidrotratamiento. Diferentes zeolitas dan actividad y selectividad de diferente orden, que depende de la forma y la accesibilidad hacia los sitios catalíticos activos [29].

2.19 ZEOLITA TIPO USY

La zeolita USY (ultra estable Y) es un miembro de las faujausitas (aluminosilicatos), su estructura se compone de tetraedros de silicio y aluminio conectados por átomos oxígeno, es un material cristalino con micro y mesoporos con una apertura de 0.74 a 2 nm con una relación Si/Al de 3 a 5 como se esquematiza en la figura 25.

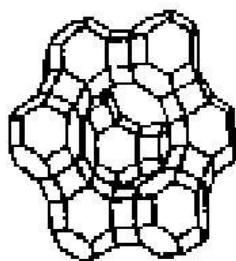


Figura 25 Faujasita Y 7-8 Å apertura de celda

La zeolita Y es un catalizador altamente activo y selectivo para hidrocarburos, por lo cual es adecuado para que dentro de sus poros entre la molécula de triglicérido y se someta al proceso de desoxigenación, esta actividad está en función de la fuerza de los sitios ácidos de Bronsted y Lewis [31], en la Tabla 13 se presentan algunas características generales de la zeolita USY comercial.

Tabla 13 Propiedades texturales de la Zeolita USY [32].

Faujasita USY	
Sistema de poros	12
Dimensiones de poro	7.4 Å
Área superficial	899 m ² /gr.
Área de mesoporos	24.7%
Área de microporos	75.3%
Volumen de poro	0.23 cm ³ /gr
Tamaño de poro promedio	1.02 nm
Acidez	1.79 mmol/gr

El número de sitios ácidos de la zeolita USY y su dimensión de poros son parámetros que determinan la actividad de las reacciones, estos parámetros pueden sufrir cambios durante el proceso de hidroconversión por medio de fenómenos tales como, desactivación por medio de neutralización sitios ácidos, formación de coque, dealuminación y reducción en tamaño de las cavidades.[33].

2.20 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los soportes más idóneos para la preparación de catalizadores heterogéneos son los que poseen una elevada porosidad y alta área superficial para que la relación de área activa por unidad de volumen sea alta asegurando una alta difusión de reactivos y productos a través de su estructura resulten favorecidos, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos [102].

Uno de los procesos que permiten la optimización de las propiedades físicas requeridas, implica la incorporación de la fase metálica sobre materiales, activos o no, de elevada resistencia mecánica, área superficial, volumen de poros, etc. Este diseño es especialmente importante en el caso de metales del grupo VIII B caracterizados por presentar alta actividad para cargas metálicas bajas en que el metal quede altamente disperso [103].

Una vez seleccionado el soporte, el siguiente paso es la selección del método de preparación. Se tendrá en cuenta la facilidad del procedimiento a seguir, la homogeneidad del producto obtenido, su estabilidad y finalmente su reproducibilidad. Los procesos de preparación de catalizadores soportados son los siguientes:

- a) Preparación e incorporación de la fase activa al soporte (precursor)
- b) Secado
- c) Activación
 - Calcinación
 - Reducción

Estos dos últimos procesos forman parte de la propia activación, no obstante, en el presente trabajo se ha utilizado la activación del catalizador a través de la reducción, debido a que se trabaja a bajas temperaturas (por debajo de los 500°C). La IUPAC clasifica los métodos de preparación de catalizadores en tres grandes grupos:

- 1.- Deposición: consiste en la aplicación de un componente catalítico sobre un soporte producido separadamente.
- 2.- Precipitación: se utiliza para producir conjuntamente precursores del soporte y del catalizador. Se habla de coprecipitación cuando los iones del componente activo y del soporte, que están en disolución, precipitan conjuntamente, generalmente como hidróxidos o como hidroxicarbonatos. Después de filtrar y secar, el sólido resultante es calcinado y reducido. En este método de preparación es importante que los iones del soporte y del componente activo

estén perfectamente homogeneizados durante la etapa de precipitación, con el fin de conseguir una distribución homogénea de las partículas activas en el catalizador final.

El método de precipitación-deposición en añadir un agente precipitante a una disolución que contiene en suspensión al soporte; tiene la ventaja de que el componente activo queda sobre la superficie del soporte y la distribución es más homogénea.

3.- Eliminación selectiva: consiste en la reacción de un precursor con un reactante que disuelve selectivamente parte del precursor dejando el agente activo. Dentro del primer grupo de métodos de preparación, “deposición”, existen diferentes métodos para la incorporación de la fase activa al soporte, pero los más utilizados cuando se parte de disoluciones de la sal a incorporar son: impregnación incipiente y adsorción en disolución.

El método de impregnación es el que se utiliza habitualmente en la industria para producir la fase activa en la superficie del soporte. Los precursores se incorporan al soporte por precipitación o cristalización sobre él, a partir de una disolución de la sal metálica, evaporando a sequedad el disolvente. Dependiendo de la relación entre el volumen de la disolución del compuesto metálico y el volumen de poros del soporte, se habla de impregnación normal o por humedad incipiente. En este último tipo de impregnación, se emplea un soporte seco al que se añade un volumen de disolución del componente activo aproximadamente igual a su volumen de poros [103]. El método de impregnación por humedad incipiente se utiliza en aquellos casos en los que se pretende conseguir catalizadores con cargas metálicas elevadas. Sin embargo, este método conduce normalmente a una distribución muy amplia en el tamaño de partículas del metal ya que el soporte se recubre del material activo de una forma bastante poco homogénea y la dispersión que se consigue es baja [104].

El método por adsorción en disolución en medio generalmente acuoso, tiene lugar por interacción de los iones del compuesto metálico en disolución con los centros activos del soporte en suspensión. El exceso de disolvente se elimina mediante filtración. La interacción entre el componente activo y el soporte puede consistir en una reacción de intercambio iónico entre el soporte y las especies catiónicas o aniónicas procedentes de la disolución, o en una atracción electrostática entre cargas opuestas, producida al polarizarse la superficie del sólido en una disolución de distinta carga [105]. La preparación de catalizadores por este método tiene el inconveniente de que no se pueden conseguir cargas metálicas muy elevadas, aunque conduce a dispersiones muy altas del precursor sobre la superficie del soporte. Por otra parte, la interacción que se consigue durante la adsorción, estabiliza el componente metálico contra la sinterización en tratamientos posteriores [106].

El paso definitivo para la obtención del catalizador activo es la reducción del precursor a su estado metálico; esta etapa exige un control riguroso de tiempo y temperatura para lograr en

primer lugar, la descomposición total del precursor (eliminación de la parte orgánica) y evitar la sinterización de la fase activa metálica, al soportar estos metales temperaturas de hasta 600°C manteniendo las partículas su tamaño pequeño, y en segundo lugar, reducir la fase metálica para conferir la actividad. En ocasiones se procede al calcinado del precursor obteniéndose un óxido, que es la forma más común de reducirlo. Los metales nobles como el rodio, por ser fácilmente reducibles, no necesitan el paso de calcinación, sino que simplemente hay que proporcionar la atmósfera reductora necesaria.

Las modificaciones que se realizan en catalizadores es con el fin de obtener un relación acido/metal con diferentes cargas catiónicas, modificando algunas de sus propiedades específicas para una cierta aplicación, los materiales nanoestructurados para procesos de hidrotratamiento generalmente presentan un porcentaje bajo de zeolita (fase activa), que se encuentra incorporado a una matriz de soporte que generalmente le adiciona propiedades mecánicas y térmicas, es un portador de elevada área superficial que proporciona dispersión y estabilidad a la fase activa [28].

La incorporación de metales nobles a la estructura cristalina de las zeolitas actúa como promotores de mejora de selectividad y actividad de los catalizadores, su elección depende del tipo de reacción de hidrotratamiento a realizar como se observa en la Tabla 14.

Tabla 14. Actividades relativas de los metales en diferentes reacciones de hidrotratamiento [34]

Reacción	Metales activos
Hidrogenación de olefinas	Rh>Ru>Pd>Pt>Ir>Ni>Co>Fe>Re>Co
Hidrogenación de aromáticos	Pt>Rh>Ru>Ni>Pd>Co>Fe
Isomerización de alquenos	Fe=Ni=Rh>Pd>Ru>Os>Pt>Ir=Cu
Hidrógenolisis	Rh>Ni>Co>Fe>Pd>Pt
Deshidrogenación	Rh>Pt>Pd>Ni>Co>Fe

Inicialmente se parte de disoluciones de la sal a incorporar, los precursores se incorporan al soporte por precipitación o cristalización con una disolución de la sal metálica, posteriormente evaporando a sequedad el disolvente. Esto va a depender de la relación entre el volumen de la disolución de la sal metálica y el volumen de poros del soporte, cuando se trata de impregnación por humedad incipiente se emplea un soporte seco al que se añade un volumen de disolución del componente activo aproximadamente igual a su volumen de poros [35]. Este método se utiliza en aquellos casos en los que se pretende conseguir catalizadores con cargas metálicas bajas. Sin embargo, este método conduce normalmente a una distribución muy amplia en el tamaño de partículas del metal y la dispersión que se consigue es baja [35].

El método por adsorción en disolución en medio generalmente acuoso, tiene lugar por interacción de los iones del compuesto metálico en disolución con los centros activos del soporte en suspensión. La interacción entre el componente activo y el soporte puede consistir en una reacción de intercambio iónico entre el soporte y las especies catiónicas o aniónicas procedentes de la disolución, La preparación de catalizadores por este método tiene el inconveniente de que no se pueden conseguir cargas metálicas muy elevadas, aunque conduce a dispersiones muy altas del precursor sobre la superficie del soporte.

Una vez anclada la especie metálica, es necesaria su activación para poder actuar adecuadamente. En este paso el catalizador es sometido a la reducción del metal (anclado al soporte), mediante un control riguroso de tiempo y temperatura. La temperatura a la que tiene lugar el proceso es un parámetro determinante en las propiedades finales del catalizador, ya que controla la formación, dispersión y nucleación de cristales metálicos, y por tanto el tamaño de las partículas de la fase activa. Por otro lado, también es importante la elección del flujo de gas reductor, que llegué a la superficie del precursor, ya que afecta a la sinterización del metal, puesto que este flujo controla la reacción exotérmica de reducción del metal. [25]

2.20.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

La caracterización de los catalizadores se realiza para conocer sus propiedades texturales Tabla 15, y como estas influyen en la actividad y selectividad en procesos de hidrot ratamiento. Dentro de las principales técnicas de caracterización se encuentran aquellas que permiten conocer al área superficial que se relaciona directamente con el área de contacto que tiene el catalizador para interactuar con el medio que se difunde.

Tabla 15 Propiedades texturales de catalizadores Ni-Mo y Co-Mo tratados en atmosfera de N₂ [36].

Catalizador	BET área superficial M ² /g	Volumen de poro Cm ³ /g	Diámetro de poro promedio (nm)
Ni-Mo	255.3	0.496	7.77
Co-Mo	250	0.50	2.8

Difracción de rayos X

Es una técnica instrumental donde existe una interacción entre la radiación X y los electrones de la materia que nos permite conocer la cristalinidad (el espaciado y ordenación de los átomos) de

los materiales con análisis cualitativos y cuantitativos por medio de la ecuación de Bragg, se realiza con la medición de las intensidades de las líneas de difracción [34]. La medición se basa en el cotejo de diferentes patrones de difracción donde la cristalinidad es medida por la intensidad de los picos y comparados respecto a picos de referencia de muestras estándar. Los patrones de difracción son graficados en el eje Y con la intensidad de las bandas de difracción y en el eje X el ángulo de incidencia de la radiación figura 26.

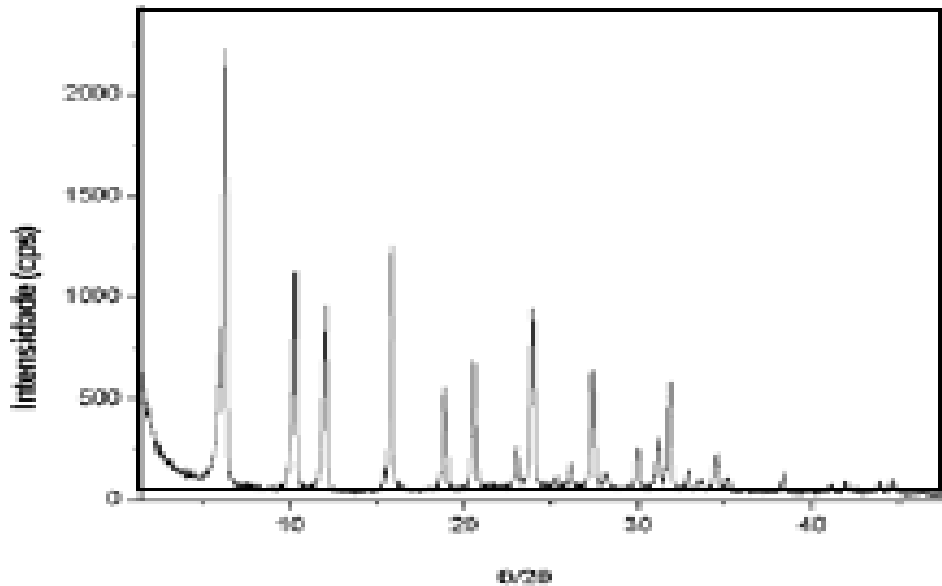


Figura 26. Difractograma de Zeolita USY comercial [31]

La ecuación de Bragg se basa en medir la intensidad de señal de bandas de difracción a un ángulo de difracción 2θ específico por medio de la ecuación (1), donde (n) es una constante de integración, (λ) es la longitud de onda de la banda de difracción, (d) es el espacio interplanar y (θ) es el ángulo de difracción. [31]

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{1}$$

Área superficial

Para determinar la superficie específica de catalizadores, se utiliza la técnica mediante la absorción de N_2 por el método BET (Brunnauer, Emmett y Teller), que se mide en m^2/gr . a través de la medición volumétrica o gravimétrica, la cantidad de moléculas de este gas que son adsorbidas como monocapa por el catalizador. Con esta técnica también se puede evaluar volumen total de poros y tamaño promedio de poros. Equipo (Quanta chrome Autosorb-1 instrument) [37].

La superficie del catalizador se calcula por medio del método BET a través de las siguientes ecuaciones.

$$\frac{1}{W\left(\frac{P_0}{P-1}\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} + \frac{P}{P_0} \quad 2)$$

Donde (W) es el peso del gas adsorbido a una presión (P), (W_m) es el peso del adsorbato con una monocapa que cubre su superficie, y (P₀) es la presión de vapor en la saturación, donde © es la constante BET, la cual está relacionada con la energía de adsorción de la primera capa adsorbida.

El área superficial total se estima a partir de

$$St = (W_m N A_{cs}) / M \quad 3)$$

Donde (N) es el número de Avogadro (6.023E²³ moléculas/mol), (M) es el peso molecular del adsorbato y (A_{cs}) es la área de sección transversal molecular de adsorbato en m²/mol, El volumen total de poro se obtiene de la cantidad de vapor adsorbido a un a presión relativa cercana a la unidad, considerando que los poros se encuentran llenos con líquido adsorbido [34]

Acidez

La acidez de los catalizadores se debe a la presencia de sitios ácidos de Bronsted y de Lewis, es un parámetro importante que nos ayuda a determinar la actividad de los catalizadores, por medio de espectrofotometría infrarrojo. El catalizador se pone en contacto con piridina, 25 mg de la muestra, es diluida con 30 mg de KBr seco y molido finamente, de la mezcla se obtiene una pastilla que neutraliza los sitios ácidos, formándose iones piridinio, que presenta bandas características de absorción y las lecturas se realizan a temperatura ambiente en el rango señalado, los picos principales de adsorción para cuantificar se presentan en la Tabla 16.

Tabla 16 Picos característicos de espectro FTIR de Zeolita USY con Piridina

Longitud de onda cm⁻¹	Sitio de interés
1450-1620	Ácidos de Lewis
1550-1640	Ácidos de Bronsted
1490	Ácidos Bronsted y Lewis
1590	Piridina enlazada con H ₂

La dispersión de un catalizador es un término que se refiere al número de átomos de metal expuesto frente al total de los átomos soportados en el precursor. Este dato es de gran importancia ya que determina la cantidad de metal que puede actuar como catalizador en las reacciones en las que intervenga. Los valores de dispersión de la fase metálica de un catalizador dependen de diversos factores, como puede ser el precursor metálico utilizado, su interacción con el soporte, el método de preparación, y la temperatura de reducción. La determinación de la dispersión metálica se realiza mediante la valoración O₂ /H₂ y a partir de la determinación de la estequiometría entre O₂ /H₂ El método consiste en comparar las diferencias en las valoraciones volumétricas que experimenta el gas que entra en contacto con la muestra.

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se evaluó la actividad catalítica de dos catalizadores comerciales para procesos HDS en la hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas L.* Se realizara la síntesis de un tercer catalizador bifuncional a base de zeolita USY como actividad acida y con cargas de platino como función hidrogenante, se evaluara su actividad catalítica en el proceso de hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas L.*

Se establecerán los rendimientos y selectividad de las reacciones de hidroconversión en cada una de las rutas establecidas por medio de agrupaciones llamadas (lumps) que permitirá discriminar las rutas viables de reacción, así como productor primarios y secundarios de reacción.

Para realizar el análisis de producto nos apoyaremos de dos técnicas de instrumentación por espectroscopia infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) y cromatografía de gases acoplado a espectroscopia de masas (CG/MSD) para monitorear el avance de reacción y la cuantificación de los diferentes grupos funcionales generados en el proceso de hidroconversión de aceites vegetales.

Obtención de aceite de Semilla de *Jatropha curcas L.*

Las semillas fueron recolectadas en el estado de Puebla en la región de Atlixco fueron limpiadas y descascaradas manualmente, posteriormente se sometieron a un proceso de prensado mecánico por medio de un pistón y filtros especiales obteniéndose el aceite crudo y como subproducto la pasta con un porcentaje mínimo de aceite por medio de una máquina de prensado marca National Eng, modelo Harano Twin-500 con capacidad de extracción de 3000 litros mensuales. El proceso mecánico de extracción presento una eficiencia del 32% de aceite crudo Tabla 17.

Tabla 17. Eficiencia de extracción de aceite por prensado mecánico

Semilla	Rendimiento de extracción
Sin testa	25.9%
Con testa	32%

La extracción con solventes es una opción viable para la extracción de aceites vegetales que presenta altos rendimientos, la extracción por prensado presenta al igual altos rendimientos de separación con la ventaja de no utilizar solventes y tener una etapa adicional de eliminación del mismo.

3.1 EXPERIMENTOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LAS REACCIONES DE HIDROCONVERSIÓN DEL ACEITE DE *JATROPHA CURCAS* CON CATALIZADORES DE HIDRODESULFURIZACIÓN COMERCIALES.

Para realizar los experimentos de hidroconversión se utilizaron dos catalizadores comerciales de HDS indicados como Ni-Mo /Al₂O₃ y Co-Mo/ Al₂O₃ proporcionados por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) previamente ajustados en tamaño de partícula de 100 micras.

3.1.1 CATALIZADOR HDS NIMO/AL₂O₃

Este catalizador es ampliamente usado en procesos de hidrotratamiento como la HDN, HDS se usa en procesos donde se requiere una actividad para la saturación de anillos bencénicos, presenta actividad desnitrogenante e hidrogenante, muestra mayor respuesta en procesos de desulfuración.

Está en forma de extruido triobular, con una longitud de 3.8-6.8 mm, diámetro que se encuentra en un rango de 2.2-2.8 mm, una densidad compacta de 0.54-0.74 g/cm³, área superficial de 150 m²/g, con un volumen de poro de 0.45 cm³/g. La composición química en porcentaje en peso es; molibdeno 9.5, níquel 2.3, fosforo 1-2 y sodio 0.06. [107].

Estos catalizadores antes de introducirlos al reactor tubular deben ser triturados y tamizarlos a malla 100 para obtener un tamaño de partícula con un diámetro equivalente entre 0.135-0.25 mm.

3.1.2 CATALIZADOR HDS COMO/AL₂O₃

Es un catalizador utilizado en proceso HDS, presenta menor actividad acida respecto al de tipo NiMo.

Este catalizador se desarrolló en el Instituto Mexicano del Petróleo sus características principales consisten en una forma extruida triobular, con una longitud de 3.8-6.8 mm, diámetro promedio de 2.2.-2.8 mm y una densidad compacta de 0.68-0.75 g/cm³ área superficial de 250 m²/g, con un volumen de poro de 0.50 cm³/g la composición química en porcentaje en peso es: molibdeno 12.5, cobalto 3.8, fosforo 0.6 y sodio < 0.06. [107].

3.1.3 EXPERIMENTOS DE HIDROCONVERSIÓN DE ACEITE DE *JATROPHA CURCAS* SOBRE CATALIZADORES NI-MO Y CO-MO

Para desarrollar los experimentos de hidroconversión con aceite crudo de *Jatropha curcas L.* se utilizaron dos catalizadores comerciales de HDS. Ni-Mo/Al₂O₃ y Co-Mo/Al₂O₃ previamente sulfurados in situ con una mezcla de ciclohexano/CS₂ a 300°C Y 400 Psia de presión en atmosfera de hidrógeno.

Se utilizaron tres diferentes tiempos de retención y tres temperaturas diferentes a una presión fija los ensayos se realizaron por duplicado. Las condiciones de operación se establecieron de acuerdo al rango de activación del proceso HDS a nivel industrial.

Para el proceso de reacción se utilizó un reactor tubular operado en continuo con lecho fijo ideal, el equipo cuenta con un sistema de controladores de automáticos de temperatura, flujo y presión asistidos por medio del software HP150 adicionado a esto para el sistema de alimentación de aceite se cuenta con una bomba de desplazamiento positivo marca XPER CHROM modelo 400 y una line de precalentamiento antes de llegar al reactor.

El reactor tubular tiene 1 cm de diámetro interno y 30 cm de longitud el catalizador en colocado dentro del reactor con la ayuda de un soporte inerte carborondum, con una longitud de empaque mínimo de 1.273 cm y una relación molar de alimentación H₂ /aceite de 15, con temperaturas controladas de 310 a 390°C, una presión fija de 400 psias y flujos de alimentación controlados de aceite de 0.3 ml/min y flujo de hidrógeno de 120 ml/min. figura 27.

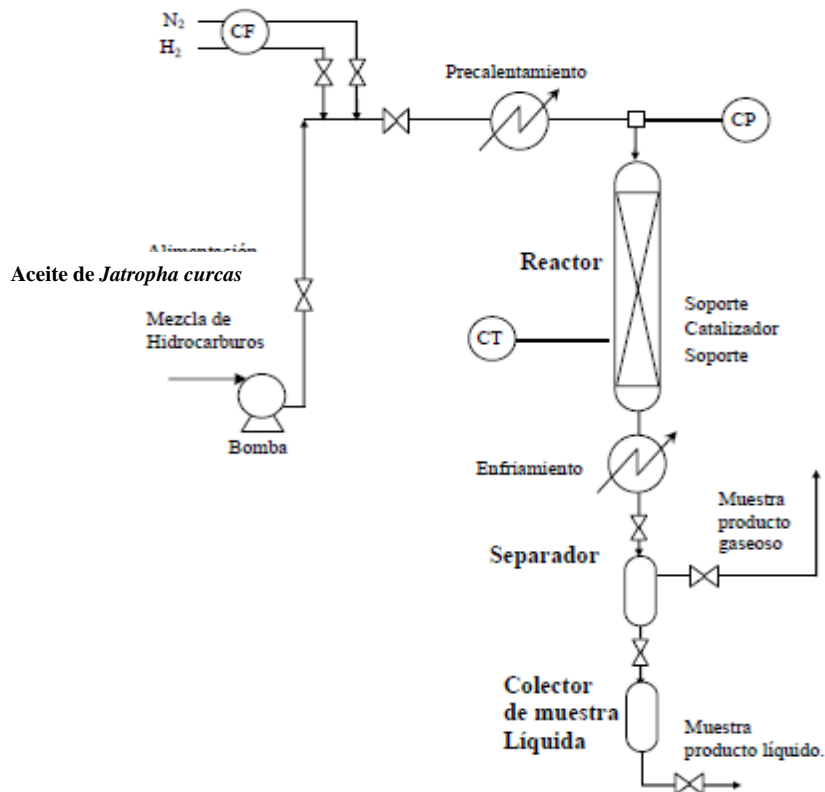


Figura 27 Esquema general del equipo de Reacción

Procedimiento de carga de catalizador, arranque y operación del reactor tubular.

1. se establecen 5 cm de cama fija, la cual está compuesta por una capa de 2.5 cm de carborondum como material inerte posteriormente se carga el catalizador correspondiente de 0.1 a 0.5 gramos. finalmente se carga una segunda capa de 2 cm de carborondum.
2. se coloca el reactor en su posición vertical, insertando dentro del mismo el sensor de temperatura, se fija por medio de sus tuercas de ajuste a las líneas de alimentación y descarga correspondientes.
3. por medio del controlador de temperatura y mantillas de calentamiento se regula la temperatura de trabajo dentro del reactor
4. a través del software (HP150) se programan los flujos de alimentación de gas nitrógeno para el proceso de presurización del reactor de 400 psias. una vez alcanzada la presión y temperatura dentro del reactor se inicia la etapa de activación del catalizador comercial como resultado de la activación se produce como subproducto el gas NH_3 . A estas condiciones se garantiza la completa activación de la carga de catalizador utilizado.

5. en la etapa siguiente se ajustan las condiciones de presión y temperatura para iniciar el proceso de hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas l* con un flujo de alimentación de 0.3 ml/min en fase líquida por medio de una bomba XPER CHROM con un precalentamiento en la línea de alimentación de aceite y un sistema de enfriamiento por medio de condensadores líneas abajo del reactor A través de un baño recirculador de agua de enfriamiento
6. para la toma de muestra a cada hora de reacción a la primera hora la muestra se desecha por considerar que a este tiempo aún no se cumplen las condiciones de estado estable a la hora 2 y 3 de reacción se toman las muestras correspondientes a una temperatura, este procedimiento se repite a cada temperatura probada dentro del reactor para la misma carga de catalizador.
7. Una vez que se lleva a cabo la reacción, los productos se transportan por gravedad a través de un condensador, para posteriormente llegar a un separador, en donde los productos gaseosos son retirados por un conducto lateral que lo dirige a la zona de venteo.
8. El producto condensado se transporta por gravedad a un colector de líquidos, el cual se encuentra a presión atmosférica, permitiendo la toma de la muestra líquida. El condensador utiliza un sistema de enfriamiento a base de agua helada suministrada por un recirculador instalado en un depósito de agua unido a un refrigerador.
9. Para el apagado del equipo se corta el suministro de aceite e hidrógeno y se programa un descenso de presión y temperatura gradual por medio de nitrógeno por debajo de 100°C y 10 psias al alcanzar estos límites se apaga el sistema control por medio del software y se apaga el controlador de temperatura del reactor y línea de precalentamiento así como el sistema de recirculación de agua de enfriamiento.

Para el cálculo de WHSV (Weight hour space velocity) que es el número de volúmenes de la alimentación que puede tratarse en la unidad de tiempo, medidos en volúmenes de reactor. Se requiere conocer el flujo volumétrico de aceite hacia al reactor de 0.3 ml/min, la densidad del aceite de 0.98 gr/min para generar el flujo másico dl aceite por hora 17.64 gr/hr esta cantidad se divide entre la carga de catalizador utilizado que varía de 0.1 a 0.5 gramos, y por medio de la ecuación 4 se genera la velocidad espacial dentro del reactor.

$$whsv = \text{flujo masico de } \frac{\text{alimentación}}{\text{Peso del catalizador}} \quad 4)$$

$$\frac{17.64 \text{ gr}}{\frac{\text{hr}}{0.1 \text{ gr}}} = 176.4 \text{ hr}^{-1}$$

$$\frac{17.64 \text{ gr}}{\frac{\text{hr}}{0.5 \text{ gr}}} = 35.28 \text{ hr}^{-1}$$

Sacando su inversa para determinar el tiempo de residencia que es el tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor, medido en condiciones determinadas.

0.00566 hr

0.02834 hr

3.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS DE HIDROCONVERSIÓN DE ACEITE DE *JATROPHA CURCAS* SOBRE CATALIZADORES NI-MO Y CO-MO

Una vez los catalizadores que fueron activados es decir donde pasan del estado oxidado al estado sulfurado por las reacciones señaladas (figura 23), ya que en esta fase presentan la actividad de hidrodesulfurización. El diseño de experimentos de esta etapa experimental se muestra en la Tabla 18 y 19. Para cada uno de los experimentos se utilizó la relación hidrógeno/aceite de 400 ml/ml. Los experimentos se realizaron por duplicado para cada temperatura y a cada tiempo de residencia planteado.

El proceso de hidroconversión se inicia cargando el catalizador con un inerte carborondum para garantizar el flujo tapón homogéneo, inicialmente se precalienta el reactor a 280°C para eliminar el agua, se inyecta N₂ para generar la atmosfera inerte y presurizar el reactor con un flujo continuo de 300 ml/min, posteriormente se cambia a un flujo de H₂ de 120 ml/min y un flujo de 0.1 ml/min de solución al 3% de disulfuro de carbono que en conjunto formas la mezcla de sulfidación.

Tabla 18 Diseño de experimentos de hidroconversión de Aceite de *Jatropha curcas L.* con catalizadores HDS.

WHSV	Presión	Catalizador	Temperatura			
			Cantidad catalizador	310 C	350 C	390 C
0.028 hr ⁻¹	400 psias					
0.022 hr ⁻¹		Ni-Mo	0.5 gr	310	350	390
0.0056 hr ⁻¹			0.4 gr	310	350	390
			0.1 gr	310	350	390
		Co-Mo	0.5 gr	310	350	390
			0.4 gr	310	350	390
			0.1 gr	310	350	390
	Fija	Cracking térmico	----	310	350	390 C

Para activar el catalizador se requieren de 4 horas continuas, al finalizar el tiempo el catalizador se encuentra activado, por lo cual se inicia la alimentación del aceite de *Jatropha curcas* a la primera temperatura de trabajo por tres horas que nos permitirá obtener las dos muestras en fase líquida a cada temperatura. En la figura 28 se muestran los tiempos de activación de catalizadores y del proceso de hidroconversión así como las rampas de temperatura utilizadas.

Tabla 19. Secuencia de experimentos de hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas L* con catalizadores comerciales

Muestra	Temperatura °C	Presión psias.	Carga de catalizador gramos	Repeticiones por temperatura
Ni-Mo/Al₂O₃				
1	310	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
2	360	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
3	390	400	0.1, 0.4 y 0.5	2

4	310	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
5	360	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
6	390	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
7	310	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
8	360	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
9	390	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
Co-Mo/Al₂O₃				
10	310	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
11	360	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
12	390	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
13	310	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
14	360	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
15	390	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
16	310	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
17	360	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
18	390	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
19	390	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
CRACKING NO CATALITICO				
20	310	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
21	360	400	0.1, 0.4 y 0.5	2
22	390	400	0.1, 0.4 y 0.5	2

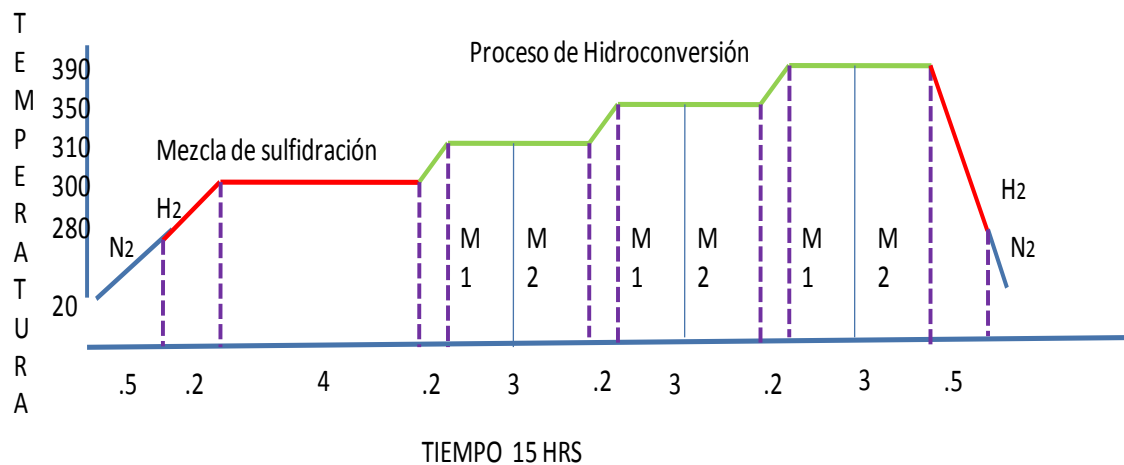


Figura 28. Proceso de hidroconversión de Aceite de *Jatropha curcas L.* con catalizadores HDS.

3.3 ANALISIS DE PRODUCTOS DE REACCION

De las muestras líquidas hidrotratadas se les realizará un análisis para conocer su conversión, composición y distribución de componentes principales generados del proceso de reacción. Las muestras se someterán a espectroscopia infrarroja que nos permitirá conocer la conversión de ácidos grasos por medio de la reducción de su grupo funcional que es una forma alternativa de monitorear el proceso en forma rápida. La cromatografía de gases acoplado a espectroscopia de masas nos permitirá conocer los diferentes compuestos intermediarios y finales generados así como la selectividad y rendimientos de reacción por sus diferentes vías.

Las pruebas de cracking no catalítico serán la forma de evidenciar el efecto que tiene tanto la presión como la temperatura en la degradación del aceite y descargar una posible ruta alterna de reacción por esta vía.

3.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Generalmente, se piensa que las moléculas son estructuras formadas por una red estática de núcleos atómicos unidos entre sí por enlaces electrónicos. Sin embargo, esto es muy diferente cada átomo que la constituye está desplazándose permanentemente, uno con respecto al otro, sobre una distancia promedio llamada longitud de enlace (figura 29), es decir las distancias interatómicas oscilan continuamente alrededor de un valor que le es propio, manteniéndose por ejemplo, en el estado basal de energía y a temperatura ambiente, a una distancia promedio llamada longitud de enlace. Cada enlace dentro de una molécula está vibrando a una frecuencia determinada que le es característica, y puede efectuar un movimiento de estiramiento a lo largo del eje del enlace, figura 30, o un movimiento de deformación en donde uno de los átomos del enlace se aparta del eje del enlace, figura 31.

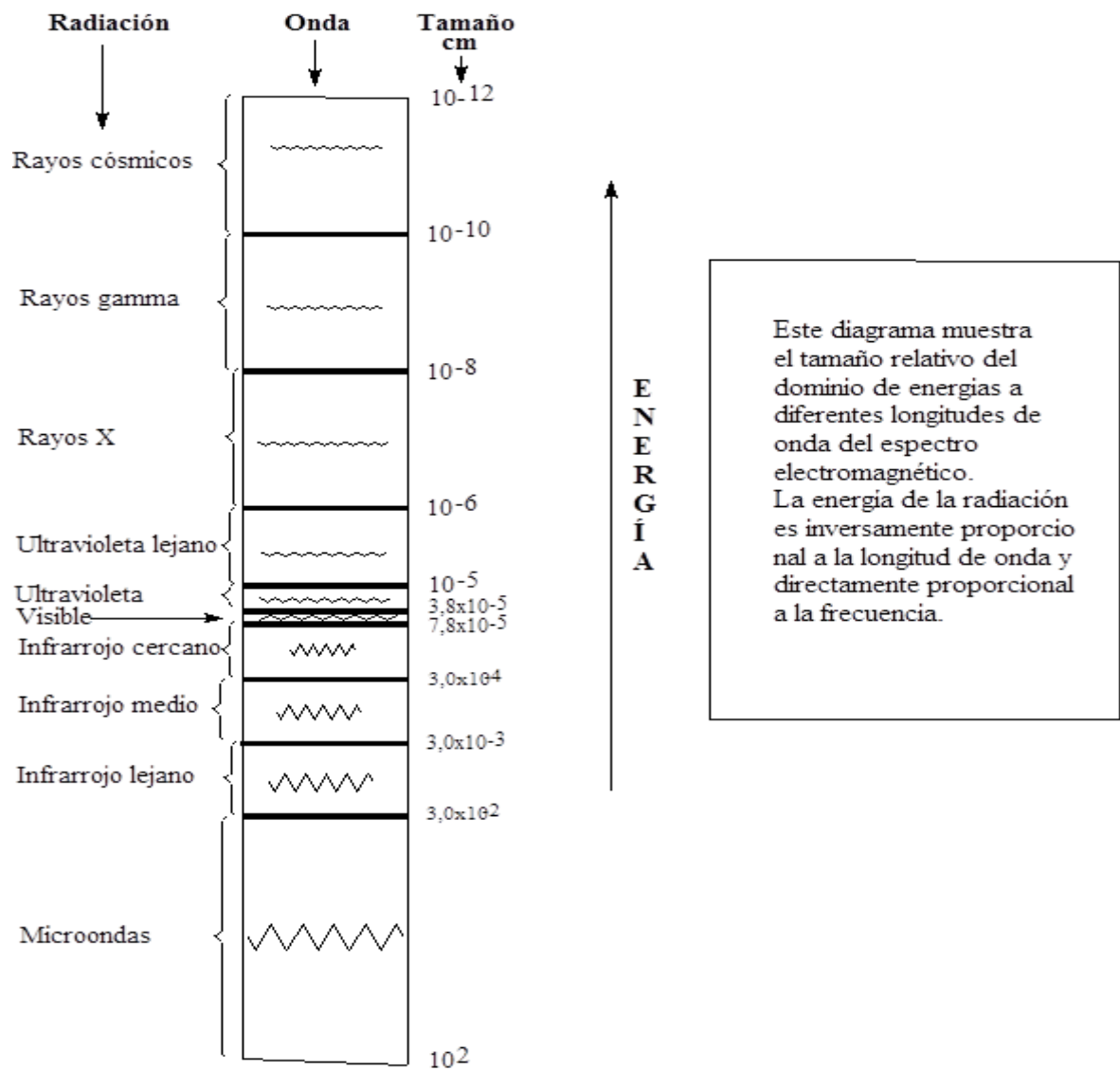


Figura 29 Espectro electromagnético a diferente longitud de onda de la energía de radiación.

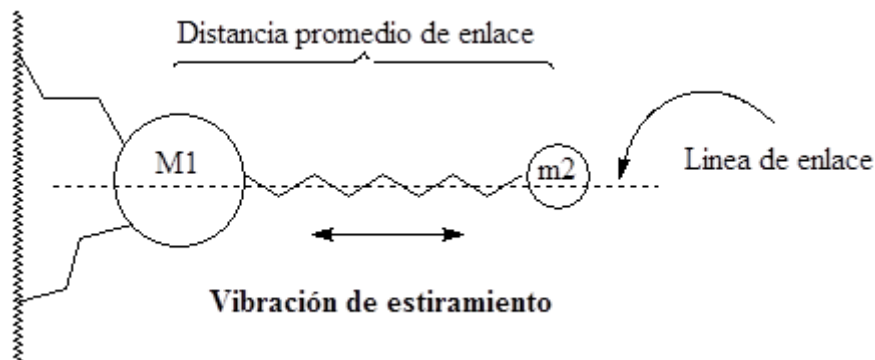
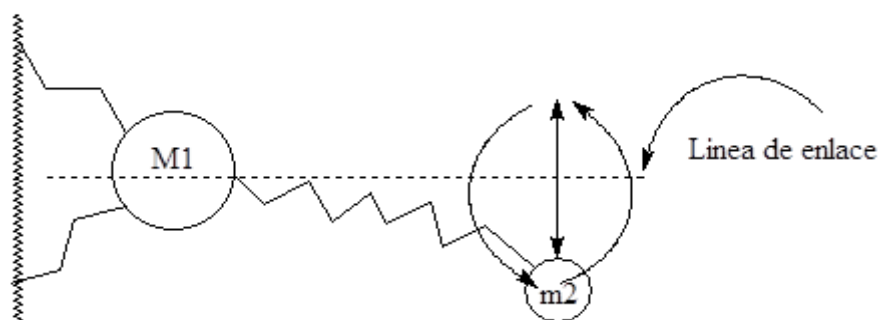


Figura 30 Movimiento de deformación de enlaces por estiramiento entre átomos.



Vibración de deformación

Figura 31 Movimiento de deformación por vibración entre átomos.

Una molécula biatómica solo poseerá un modo de vibración que será el de estiramiento a lo largo del enlace. La deformación no existe ya que correspondería a una rotación antes que a una vibración. Si la molécula tiene más de dos átomos, los posibles modos de vibración aumentan de manera considerable, como se puede observar en la figura 31 a,b, llegando a $(3n-5)$, los modos en moléculas lineales [108]. Cuando hay más de dos átomos involucrados en una molécula, pueden encontrarse distintos modos de vibración, algunos simétricos y otros asimétricos como se muestra en la figura 32 c.

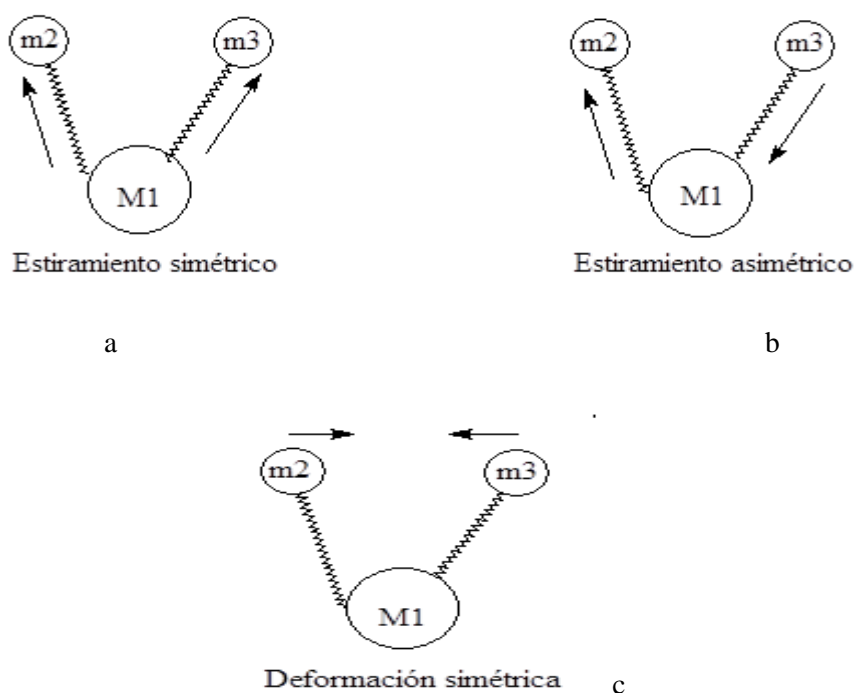


Figura 32. Modos de vibración simétricos y asimétricos entre átomos de moléculas de tipo orgánico.

La espectroscopia de infrarrojo cercano y espectroscopia infrarrojo medio proporcionan información estructural equivalente a la huella dactilar a pesar de no contiene absorciones específicas que proporcionen información estructural, sin embargo es utilizada en análisis cuantitativo. La espectroscopia infrarrojo (FTIR) tiene la ventaja de ser una técnica rápida y no destructiva para la muestra. [109].

FTIR está basado en las bandas de las uniones hidrógeno-x dentro de la molécula que presenta. Se utilizan tanto las medidas en reflexión difusa como las de transmisión siendo la más utilizada la reflectancia difusa. El espectro infrarrojo mide la frecuencia de la luz infrarroja que son adsorbidas por un compuesto orgánico, por medio de las muchas vibraciones que presenta una molécula poliatómica tiene muchas vibraciones posibles, que dan origen a bandas fundamentales.

3.3.2 ESPECTROMETRO DE TRANSFORMADA DE FOURIER

Existen espectrofotómetros comerciales desde 1940, aunque los avances más significativos se produjeron con el desarrollo de instrumentos que incluyen el método de transformada de Fourier (FT-IR), que mejora la calidad de espectros. Hoy en día todos los instrumentos utilizados en espectroscopia infrarroja están equipados con sistema de análisis que utilizan transformadas de Fourier. Una de las ventajas de la espectroscopia IR es su versatilidad, ya que permite estudiar cualquier muestra con sin importar el estado en que se encuentre: líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, films, gases o superficies.

Los espectrofotómetros IR tienen los mismos componentes básicos que el resto de aparatos utilizados en procesos de absorción, El elemento más importante debe permitir aislar la radiación de regiones espectrales definidas, donde se utiliza un interferómetro que permite una modulación de la radiación dependiente de la longitud de onda. Otro elemento esencial en los espectrofotómetros es una fuente de radiación que aporta la mayor intensidad posible en la región de longitud de onda que se está investigando.

Las fuentes de radiación térmicas, son las más utilizadas, proporcionando una radiación continua. El sistema óptico transmite la radiación desde la fuente al detector con la mínima pérdida. Los sistemas de lentes utilizan espejos de vidrio con un recubrimiento de oro o aluminio. El sistema óptico va equipado con un compartimento para la muestra, en el que ésta se sitúa en el camino de la radiación, bien mediante celdas u otros accesorios que permitan realizar medidas diferentes a la transmisión. El detector se emplea para convertir la señal óptica en una señal eléctrica fácilmente medible, como el voltaje. Esto se consigue con la ayuda de

equipos electrónicos para amplificar y digitalizar las señales. Los aparatos basados en el método de transformada de Fourier ofrecen una relación señal/ruido mucho mejor y mayor rapidez en la obtención de espectros (figura 33).

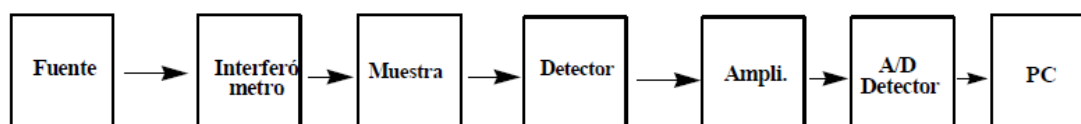


Figura 33. Diagrama general de un espectrofotómetro de transformada de Fourier.

Reflectancia total atenuada (RTA)

Este dispositivo es útil para obtener espectros IR de muestras que no pueden ser colocadas en los soportes habituales para el método de transmisión. La técnica es apropiada para estudiar sólidos gruesos insolubles o muy absorbentes, muestras líquidas, incluyendo láminas, recubrimientos, polvos, hilos, adhesivos, polímeros y muestras acuosas. La RTA requiere poca o ninguna preparación para la mayoría de las muestras y es una de las técnicas de muestreo más versátiles.

La RTA ocurre cuando un haz de radiación entra desde un medio más denso (con un mayor índice de refracción) en un medio menos denso (con un menor índice de refracción). La fracción del haz incidente reflejado se incrementa cuando aumenta el ángulo de incidencia. El haz penetra una distancia muy pequeña, esta penetración se llama onda evanescente y se produce a una profundidad de unas pocas micras. Su intensidad se ve atenuada por la muestra en las regiones del espectro IR donde la muestra absorbe [136].

En la práctica, la muestra se coloca en contacto con un cristal denso y altamente refractivo, de ZnSe, bromuro de talio – yoduro de talio o de Ge. El espectro resultante RTA-IR se asemeja al espectro IR convencional, pero con algunas diferencias: las posiciones de las bandas de absorción son idénticas en ambos espectros, pero las intensidades relativas de las bandas correspondientes son diferentes. Aunque los espectros RTA se pueden obtener usando instrumentos dispersivos o por transformada de Fourier, estos últimos permiten obtener espectros de mayor calidad en situaciones en las que la intensidad de la señal se halla limitada.

3.3.3 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJO FTIR DE PRODUCTOS DE REACCIÓN.

Para el análisis por espectroscopia infrarroja del aceite de *Jatropha curcas L.* se empleará un Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR), en el modo de medición de Reflectancia Total Atenuada (ATR), de la marca Bruker modelo Vertex-70. Se depositan 20 μl de aceite en el cristal del equipo, y se toma el disolvente hexano como línea base. Se utilizará un tiempo de integración de 60 segundos (1 segundo por barrido) realizándose automáticamente el promedio de las señales. La región de medición fue el mediano infrarrojo ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) con una resolución de 4 cm^{-1} , equipado con el programa OPUS para la adquisición de los datos.

Los espectros infrarrojos del aceite de *Jatropha curcas L.* se analizarán grupos funcionales característicos del triglicérido relacionados con sus movimientos de estiramiento y de flexión antes y después del proceso así como su absorción de indicados en la Tabla 20.

En primera instancia se analizó el aceite crudo extraído por prensado que se muestra en la figura 34 donde se señalan los puntos a observar para muestras de aceite tratadas en el proceso de hidroconversión son a una longitud de onda en cm^{-1} de 3010, 1730 y 1070, para movimientos de estiramiento de los grupos ($=\text{C-H}$), (C=O) y (C-O) respectivamente, que son representativos de los ácidos grasos del aceite [41]).

Tabla 20. Picos característicos de aceites vegetales en FTIR [41]

Bandas características de lípidos en espectroscopia infrarrojo		
Número de onda cm^{-1}		Asignación
3010	$=\text{C-H}$	Estiramiento
2956	CH_3	Estiramiento asimétrico
2920	CH_2	Estiramiento asimétrico
1730	C=O	Estiramiento
1170	C-O	Estiramiento asimétrico
1070	C-O	Estiramiento simétrico

Los picos de referencia para establecer la conversión de hidroxigenación del aceite de *Jatropha curcas L.* hacia hidrocarburos se realizó mediante una curva de calibración, se tomó como línea base inferior al espectro del n-hexadecano (100% de conversión) y al aceite de *Jatropha curcas* como base superior (0% de conversión) para estandarizar las magnitudes de

absorción de picos por FTIR y establecer cuantitativamente la conversión, por medio de diluciones del aceite con hexadecano figuras 34 y 35.

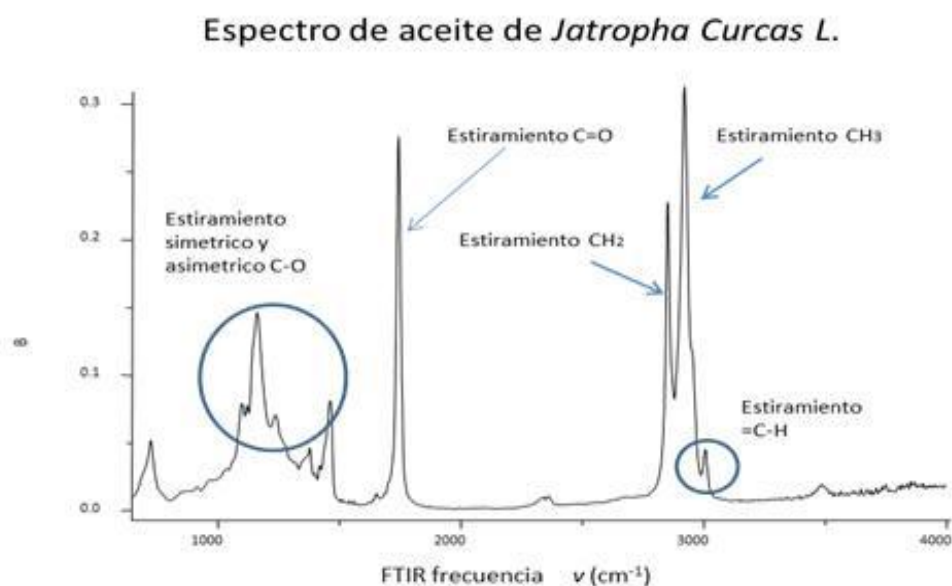


Figura 34 Espectro Infrarrojo del Aceite de *Jatropha curcas L.*

Los picos de referencia para establecer la conversión de hidrodesoxigenación del aceite de *Jatropha curcas L.* hacia hidrocarburos se realizó mediante una curva de calibración, se tomó como línea base inferior al espectro del n-hexadecano (100% de conversión) y al aceite de *Jatropha curcas* como base superior (0% de conversión) para estandarizar las magnitudes de absorción de picos por FTIR y establecer cuantitativamente la conversión, por medio de diluciones del aceite con hexadecano figura 35 y 36.

A partir de la correlación de intensidad de señal de espectros FTIR, respecto al límite superior e inferior se calculó la conversión de aceite de *Jatropha curcas* hacia compuestos intermedarios y finales.

La curva de calibración se realizó midiendo la absorbancia de con mezclas de aceite y hexadecano en diferentes proporciones, específicamente en dos puntos a longitudes de onda de 1750 cm^{-1} que representa el enlace C=O y 1160 cm^{-1} para el enlace C-O que son los que mejor representan el proceso de reducción del grupo carboxílico de los ácidos grasos. El ajuste que se realizó por regresión lineal muestra un alto valor en la constante de regresión de 0.9904 y de 0.9933 respectivamente lo cual es indicativo que la técnica de monitoreo del proceso de

hidroconversión por FTIR es altamente confiable, rápida y fácil para valorar el avance de reacción.

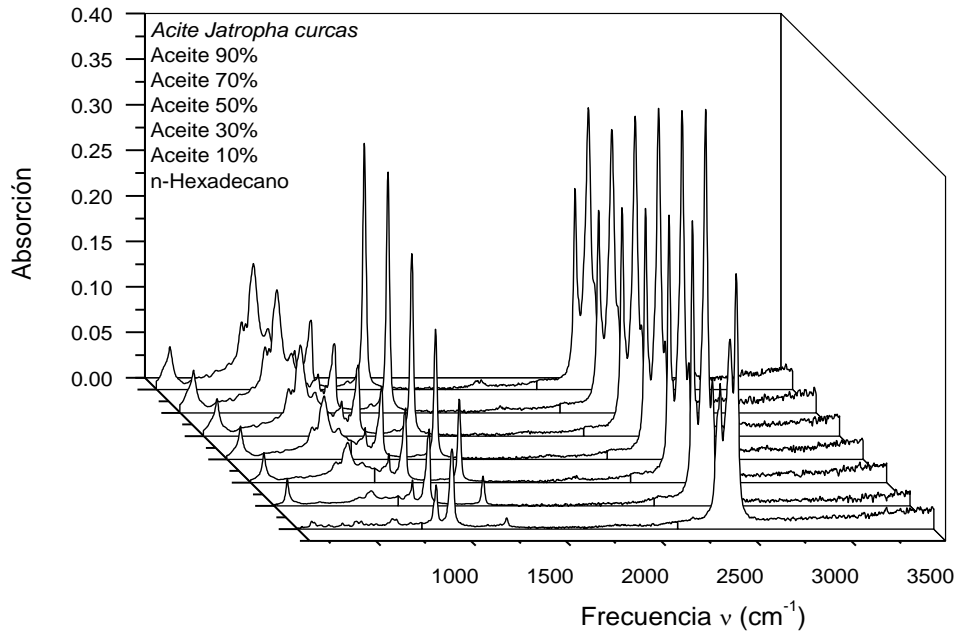


Figura 35 Espectros FTIR de diluciones de aceite de *Jatropha curcas* con hexadecano a diferentes porcentajes en peso.

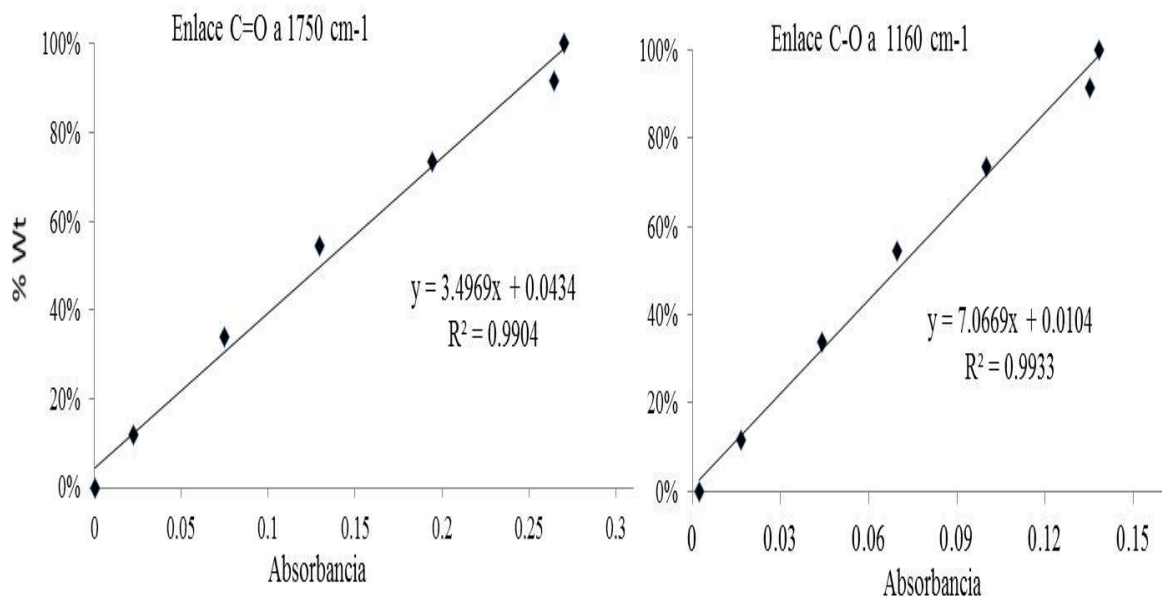


Figura 36 Curvas de calibración de diluciones de aceite de *Jatropha curcas* con hexadecano a diferentes porcentajes en peso para bandas de absorción características de ácidos grasos.

3.4 CROMATOGRAFÍA.

La cromatografía es un método de separación que tiene aplicaciones en todas las ramas de la ciencia. Agrupa un conjunto de métodos que permite separar componente estrechamente relacionados en mezclas complejas. En todas las separaciones cromatograficas, la muestra se desplaza con una fase móvil que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico. Esta fase se hace pasar por otra fase estacionaria que se encuentra fija en una columna. La elección de las fase está en función de la distribución que se requiere tengan los componentes entre las fases. Los componentes se separan en bandas y zonas que posteriormente pueden analizarse cualitativa y cuantitativamente [110].

Los métodos cromatograficos se pueden clasificar de acuerdo a como las fases se ponen en contacto, existiendo la cromatografía de líquidos, de gases y de fluidos supercríticos indicando es indicativo que fase móvil interactúa con la fase estacionaria y como la proporción de ambas hacen que los componentes a separar se distribuyan en ambas fases. Respecto al tiempo de retención y coeficientes de distribución de cada uno de los analitos presentes.

3.4.1 CROMATOGRAFIA DE GASES.

En cromatografía de gases (CG) la muestra se volatiliza y se inyecta en una columna de cromatografía, la elución de los componentes se produce por acción del flujo del gas, los componentes se separan a medida que atraviesan la columna por acciones de interacción molecular por afinidad a las fase estacionaria por último los componentes individuales llegan al detector en tiempos y proporciones diferentes de acuerdo a la muestra inyectada.

Para asegurarse que existe un buen análisis por CG se deben de considerarse los siguientes puntos que la muestra debe cumplir o que el equipo solo permite analizar. Análisis de compuestos suficientemente volátiles (presión de vapor alta o temperatura de ebullición baja). Compuestos estables a la temperatura de análisis (compuestos no lábiles), la muestra debe estar en fase gaseosa en todo el sistema (no condensables).

Análisis cuantitativos

Es la aplicación más frecuente, el área debajo de un pico es proporcional a la cantidad del producto que puede ser procesada en concentración o cantidad de un componente por medio de una cuantificación por estándar externo (ESTD) que utiliza una cantidad específica de un componente conocido generando un factor de respuesta que simplemente es la cantidad de

estándar utilizado sobre el área generada por la muestra bajo una técnica específica de análisis. A continuación la muestra problema se inyecta generando un área específica para cada compuesto en la muestra presente. A cada una de estas áreas generadas se multiplica por el factor de respuesta del estándar para calcular la cantidad de los compuestos desconocidos.

La cuantificación por estándar interno (ISTD) utiliza un estándar conocido que es introducido a cierta cantidad o concentración conocida dentro de la misma muestra problema a cuantificar determinándose un factor de respuesta del estándar $RF(pk)$, la concentración a la que fue introducido $ISTDconc$, y el área generada $AREA(ISTD)$, permite conocer la cantidad presente de los demás componentes desconocidos de la mezcla por medio de la siguiente ecuación.

$$Cantidad = \frac{AREA(pk)*RF(pk)*ISTDconc}{AREA(ISTD)*RF(ISTD)} \quad 5)$$

Existen algunos criterios para la elección del estándar interno como son no tiene que estar presente en la muestra, debe ser químicamente similar a la muestra, presentar el mismo rango de concentración que la muestra, no debe de reaccionar con la muestra, debe eluir cerca de los componentes de interés, debe generar picos aislados, definidos y debe ser estable cromatográficamente.

Análisis cualitativos

Los componentes pueden eventualmente ser identificados por su “Tiempo de Retención”, pero es siempre mejor usar patrones. Para la validación de información.

3.4.2 INSTRUMENTOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES.

El gas de acarreo debe ser regulado para mantener una presión constante para obtener un flujo constante, se recomienda utilizar gases inertes de alta pureza de grado 5.0 por ejemplo H_2, N_2 , Helio o Argón El puerto de inyección permite introducir la muestra en fase líquida representativa. En esta sección la muestra es volatilizada instantáneamente y alimentada hacia la columna capilar en cierta proporción según el modo de operación Split (con partición de la

muestra en diferentes proporciones con el gas de acarreo) splitless (inyección directa de la muestra hacia la columna cromatografica) figura 37.

En el horno de la cromatografía de gases se permite establecer las temperaturas idóneas a las que se somete la columna capilar en distintos tiempos para generar una resolución adecuada en la separación, permitiendo modificarse las condiciones de temperatura en función de los puntos de ebullición de los componentes a separar. Los detectores en CG son dispositivos que censan la presencia de un componente diferente al gas de acarreo y convierten la información en una señal eléctrica por medio de medida de diferencia de voltaje. Existe una gama amplia de detectores para CG dentro de los cuales se encuentran Detector de Conductividad Térmica (TCD): Éste es el primer detector para GC, aún muy utilizado. Funciona separando la corriente del gas portador y pasándola por un par de filamentos emparejados. La muestra que pasa por un filamento diluye el gas portador, y el filamento se calienta, cambiando su resistencia en comparación con el filamento de referencia. Responde a todos los compuestos con una conductividad térmica diferente de la del gas portador [110].

Detector de Ionización de Llama (FID): Este detector es probablemente el más popular. La combustión de la muestra en una llama de hidrógeno/aire produce iones que se recogen y se convierten en una corriente. Responde a la mayoría de los compuestos orgánicos. La mayoría de los compuestos inorgánicos y algunos orgánicos con heteroátomos dan una respuesta mala o ninguna en absoluto. El detector FID es más sensible que el detector TCD.

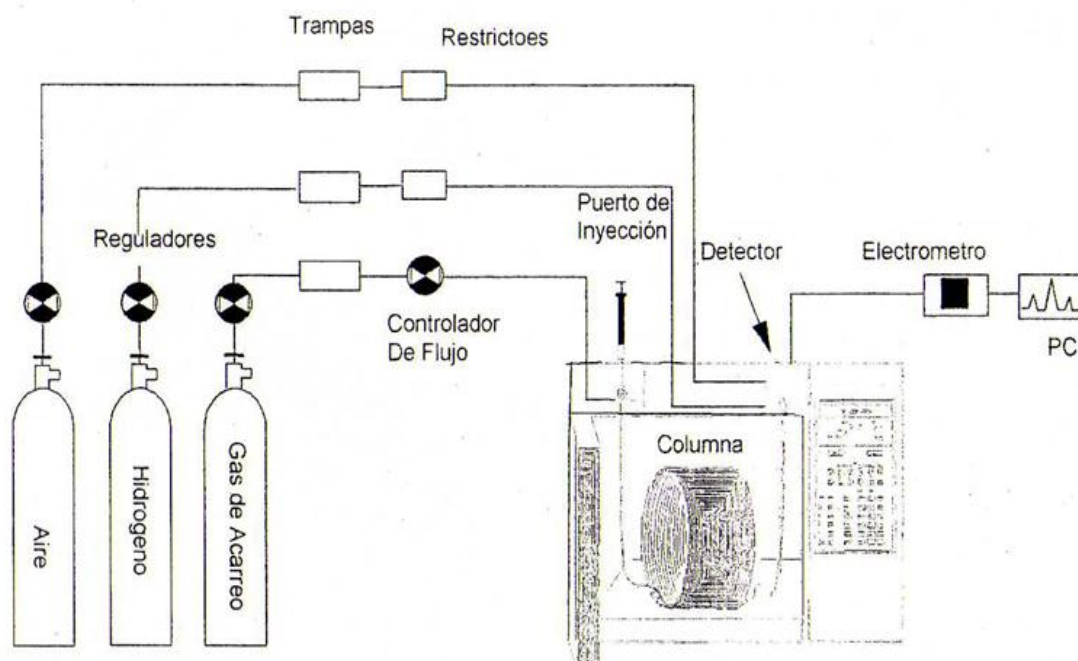


Figura 37. Diagrama general de instrumentos de cromatografía de gases.

3.5 ESPECTROCOPIA DE MASAS.

La espectroscopia de masas es una herramienta analítica que proporciona información acerca de la composición elemental de las muestras, determina las estructuras más probables de las moléculas, tiene límites de detección de tres órdenes de magnitud mejores que los métodos ópticos. Genera espectros de iones generalmente únicos. Utiliza como principio la medición de masa de los iones y su abundancia en la fase gaseosa por medio de los siguientes pasos. Generación de las moléculas en la fase gaseosa y fragmentos de moléculas y átomos, su ionización, su separación según su masa y la detección del pico del ion.

Tipos de espectrometría de masas

Los tipos más importantes de espectrometría de masas son espectrómetro de masas cuadrupolar, espectrómetro de masas de tiempo de vuelo y espectrómetro de masas de doble enfoque, estos instrumentos separan los iones según su relación masa carga m/z . Para generar los iones moleculares la muestra es sometida a colisiones de un electrón de la molécula con el rayo de electrones acelerados, esta interacción produce un radical positivo M^+ , para calcular la masa del ion molecular se utiliza los pesos atómicos de los isotopos más abundantes como son C^{12} , N^{14} , Cl^{36} y poder determinar la abundancia relativa que se realiza a partir de la altura y de las áreas relativas de los picos.

El modelo de fragmentación se genera cuando las moléculas de la muestra son ionizadas en la fuente, y parte de la energía introducida hace que la molécula se fragmente, los fragmentos de la ruptura ayudan a identificar el tipo de molécula.

El espectrómetro de masas se consta de tres componentes. La fuente de iones recibe la muestra y produce iones. El filtro de masas, o cuadrupolares, clasifica estos iones en base en su masa a cambio de la relación (m/z). El detector, un continuo multiplicador de electrones, produce una señal proporcional al número de iones que le llegan. Todos los componentes del sistema se controlan mediante la ChemStation. El software del sistema de datos incluye programas para calibrar el MSD, adquirir y procesar datos. figura 38.

Detector Selectivo de Masas: Los iones se forman bombardeando la muestra con un haz de electrones a vacío. Estos iones se separan de acuerdo a la relación masa/carga y se miden las masas y abundancias. Este detector puede hacerse muy específico mediante una selección apropiada de masas [111].

Componentes funcionales de la MS

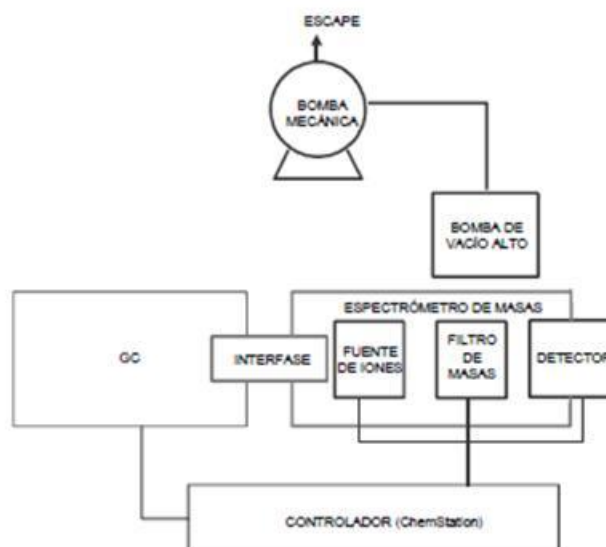


Figura 38. Componentes generales de un espectrómetro de masas.

3.6 ANÁLISIS POR CG/MSD DE PRODUCTOS DE REACCIÓN

Los productos de reacción líquido se analizan por cromatografía de gases Agilent 7890A con acoplamiento a un espectrómetro de masas en un equipo y5975C MSD con detector de triple eje empleando una columna capilar HP-5MS de 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro y 0.25 μm de espesor de película. Mediante un método de destilación simulada en modo Split 150:1 con temperatura de inyección de 300°C, volumen de inyección de 1 microlitro.

El programa de temperatura en el horno utilizado fue de 90°C (10 min)-20°C/min-290°C (20 min). El gas acarreador es Helio con un flujo de 1.0 ml/min. La temperatura del puerto auxiliar fue de 290°C en modo ahorro de gas. Los parámetros de trabajo del espectrómetro de masas fueron los siguientes: Configuración de polaridad por ionización electrónica, sintonización por medio de Perfluorotributilamina (PFTBA) sirve para el ajuste de ganancia y offset para un ancho de pico correcto y realiza un ajuste en el eje de masas para la asignación de masa adecuada. Modo SCAN de masa de 35 a masas de 550 (amu), con un threshold de 150 a 200. Su determinación se verificara mediante la comparación de los tiempos de retención del estándar y la muestra por medio de la librería de la Nist con un Match del 90%.

El perfil de ácidos grasos de aceite de *Jatropha curcas L*, se realiza por cromatografía de gases (Hewlett Packard 5890, Series II) con detector de ionización de flama (FID). Se empleó una

columna capilar 2560 Carbowax (polietilenglicol) con las siguientes características: 100 m de longitud, 0.25 mm de diámetro y 0.2 μm de espesor de película. El programa de temperatura utilizado fue de 100°C (1 min)-13°C/min-210°C (35 min)-4°C/min-210°C (30 min.). El gas acarreador es nitrógeno con un flujo de 1.2 mL/min. La temperatura del inyector y del detector son de 230 y 250°C respectivamente. Su determinación se verificara mediante la comparación de los tiempos de retención del estándar y la muestra.

Para el análisis de productos líquidos del proceso de hidroconversión por CG/MSD se estableció la técnica y los tiempos de retención de tres estándares, que serán base para identificar los tiempos de retención de diferentes fracciones de combustibles y por medio de la técnica de estándar externo (ESTD), que permite relacionar la altura de un pico en específico o el área con la concentración o cantidad de un componente de interés. figura 39.

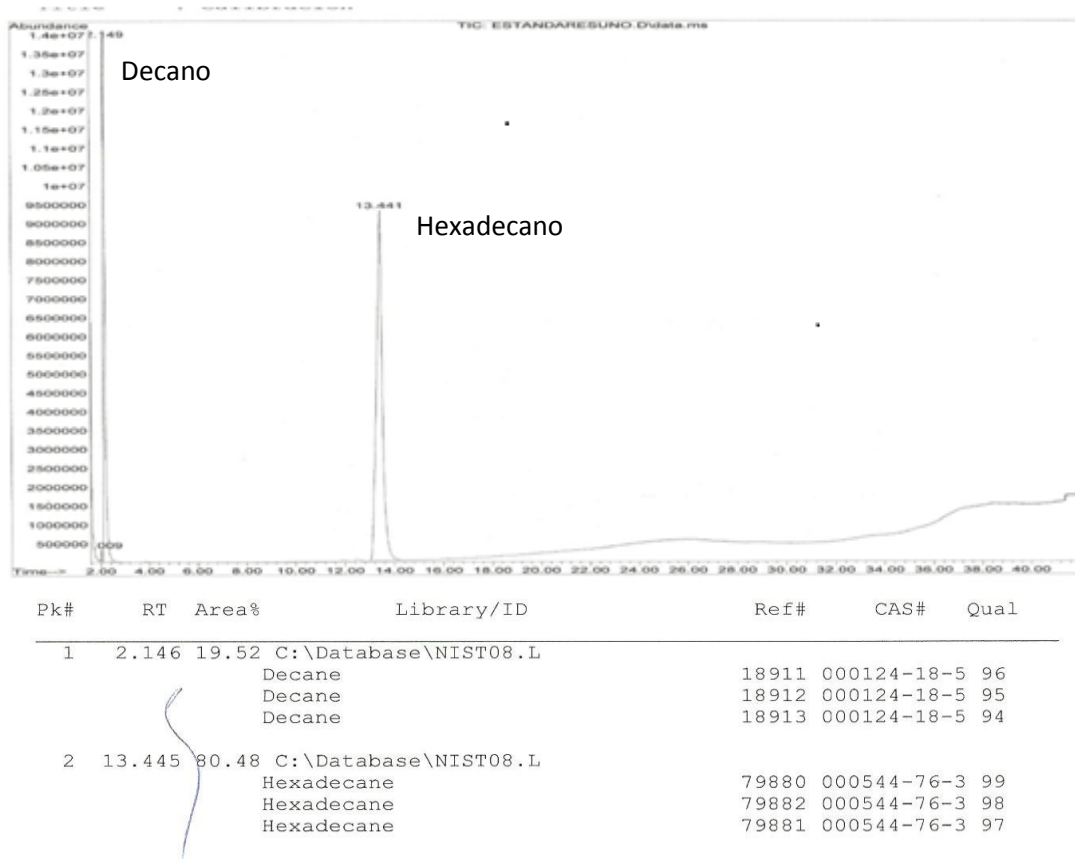


Figura 39 Cromatograma de tiempos de retención de estándares para cuantificación de cortes de hidrocarburos.

Se determinó el factor de respuesta para cada estándar a partir de la cantidad inyectada y el área generada, este factor permite cuantificar la cantidad de cada uno de los componentes presentes en la muestra de interés. Que posteriormente fueron establecidas en unidades mol y porcentaje mol para establecer la selectividad del proceso para catalizadores HDS. [46].

3.7 SÍNTESIS DE CATALIZADOR BIFUNCIONAL Pt-Pd/AL₂O₃ –USY

Los catalizadores bifuncionales serán formulados a partir de una zeolita USY (faujasita ultra estable ligera) comercial, y como material de soporte se utilizó Bohemita que es una fase cristalina del óxido de aluminio, que posteriormente por el proceso de calcinación pasa a una fase cristalina γ alúmina que presenta mejores propiedades mecánicas.

3.7.1 PREPARACIÓN DEL SOPORTE Y CATALIZADOR

El proceso de elaboración del catalizador bifuncional se muestra en la figura 40 tiene la finalidad de formar un catalizador homogéneo donde se incruste la fase activa la zeolita USY, sobre una matriz de soporte γ -Alúmina con promotores metálicos Pd y Pt. El proceso se inicia con bohemita, se mezcla mecánicamente con la zeolita USY, por otra parte una porción se promueve el ensanchamiento de cavidades de la bohemita por el proceso de peptizado, que consiste en mezclar con una solución de ácido fórmico al 5%.

Una vez mezclado homogéneamente y obtenido una consistencia pastosa permanente, se procede a la etapa de extruido donde se forman pellets del catalizador que son secados a temperatura ambiente. El proceso de calcinado se realiza a 600°C, se inicia primero a 120°C para eliminar agua y solventes de etapas anteriores y así obtener una estructura cristalina del catalizador, donde ocurre una transición de fase cambiando de bohemita a γ alúmina, con las propiedades estructurales específicas y la reducción de los promotores metálicos.

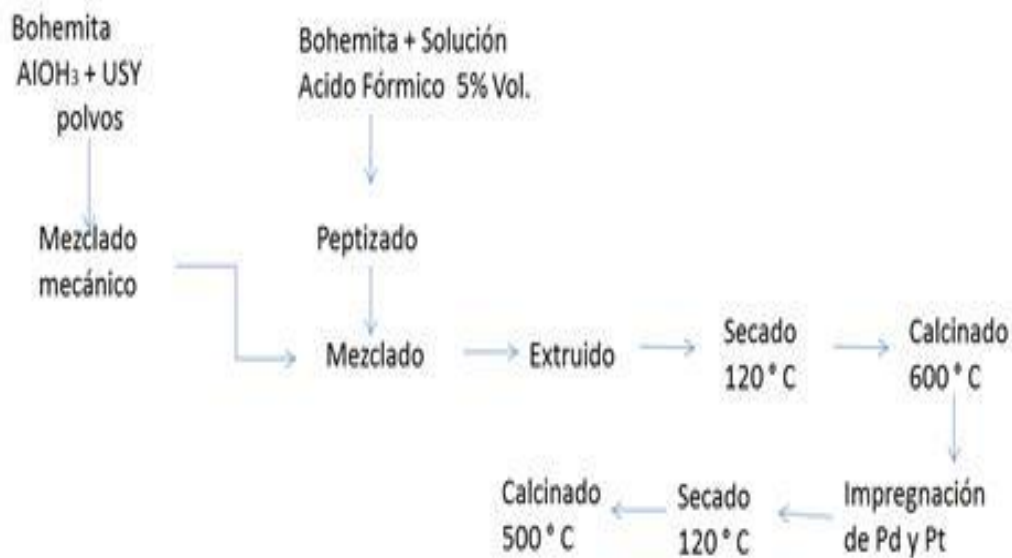


Figura 40 Procedimiento para elaboración de catalizador bifuncional Pt-Pd/AL₂O₃ –USY.

3.7.2 IMPREGNACIÓN DE PLATINO Y/O PALADIO

Después del proceso de calcinado, se tritura mecánicamente a tamaño de partícula correspondiente a malla 60-100, parte del producto se utiliza para medir propiedades texturales. A la postre para incorporar la parte metálica al catalizador se realizará por la técnica de impregnación incipiente [42] donde previamente se realizó la medición de tamaño de poro de los catalizadores preparados. Tabla 21.

Una vez conocida el área superficial del catalizador se puede cuantificar la cantidad de solución de la sal metálica de platino que se requiere para incorporar por impregnación incipiente. Para este caso se utilizó una solución de ácido cloroplatinico H₂PtCl₆ y para impregnar al paladio se utilizó una solución de cloruro de paladio PdCl₂ en unidades de concentración para incorporarla a la matriz y posteriormente secar y calcinar a 600°C [113].

Tabla 21 Volumen de poro de catalizadores USY/Al₂O₃.

% Parte activa USY	Volumen de poro (ml/gr)
10	0.45
20	0.46
5	0.44

Para la formulación del catalizador bifuncional se siguió la siguiente regla general, con las cantidades mostradas en la Tabla 22 y 23.

1. Pt(x), Pd(y)/ Al₂O₃-(z)USY
2. X= Cantidad de platino incorporado en % peso
3. Y=Cantidad de paladio incorporado en % peso
4. Z= Cantidad de zeolita USY mezclado a matriz de γ -Alúmina en % peso
5. Relación Acido/Metal=sitios activos ácidos a partir de Z / sitios activos metálicos a partir de X.

Se elaboraron tres formulaciones de matriz-USY/ Al₂O₃ y cada una de las formulaciones con tres porcentajes en peso de metal platino impregnado para valorar su actividad acida e hidrogenante en el proceso de hidroconversión.

Tabla 22. Calculo de volumen de solución de ácido cloroplatinico para la impregnación de partículas de metal en la matriz USY/Al₂O₃.

Catalizador (g)	% peso Metal	Masa de Pt (g)	PM Pt (g/mol)	Masa requerida de H ₂ PtCl ₆ g	[] Solución (g Pt/ml sol)	% Peso solución	Volumen de H ₂ PtCl ₆ ml
1	0.5	0.005	195.1	0.010502711	0.02333936	2.28071	1.43
1	0.1	0.001	195.1	0.002100542	0.00466787	0.46462	0.29
1	0.05	0.0005	195.1	0.001050271	0.00233394	0.23285	0.15

Cada una de las formulaciones se aplicarán a las pruebas de hidroconversión para analizar actividad, selectividad y grado de conversión del triglicérido, también se emplearán catalizadores impregnados de Pd y observar si actúa como clúster para proteger al Pt de envenenamiento de azufre ya que reportes indican que el aceite presenta cantidades mínimas de azufre que puedan desactivarlo y reducir el tiempo de vida del catalizador. Tomando en consideración esta información se establecerán mediciones de presencia de azufre molecular en muestras de aceite extraído de *Jatropha curcas L* previo a los experimentos de hidroconversión

Tabla 23 porcentajes peso de matriz USY/Al₂O₃, Pt, Pd para elaboración de catalizador bifuncional.

Formulaciones de Catalizador Bifuncional				
serial	catalizador	Presión psias	Temperatura °C	Masa de catalizador gr
1	Pt(0%), Pd(0%)/ Al ₂ O ₃ .(0%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5
2	Pt(0%), Pd(0%)/ Al ₂ O ₃ .(5%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5
3	Pt(0), Pd(0)/ Al ₂ O ₃ .(10%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5
4	Pt(0), Pd(0)/ Al ₂ O ₃ .(20%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5
5	Pt(0.5%), Pd(0)/ Al ₂ O ₃ .(20%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5
6	Pt(0.05%), Pd(0)/ Al ₂ O ₃ .(20%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5
7	Pt(0.01%), Pd(0)/ Al ₂ O ₃ .(20%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5
8	Pt(0.1%), Pd(0)/ Al ₂ O ₃ .(20%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5

La incorporación de metales en la estructura de los catalizadores tiene la finalidad de realizar modificaciones catiónicas para la función hidrogenante, para el caso del platino y paladio tienen una amplia aplicación para procesos de hidrotreatmento de hidrocarburos como HDS, aportando al catalizador una mayor actividad Pd>Pt. El paladio es altamente activo y selectivo para las reacciones de hidrogenación de dobles enlaces en la presencia de otros grupos funcionales y altamente estable aun con la presencia de oxígeno, el platino es altamente activo para reacciones de hidrogenación y deshidrogenación pero su actividad se ve afectada por la presencia de azufre, nitrógeno y coque en los procesos reactivos, por lo cual el Pd interactúa como un clúster con el Pt formando una coraza que evita el envenenamiento y aumenta el tiempo de vida del catalizador [25, 114, 115].

Para catalizadores Pt-Pd/Al₂O₃ –USY su forma catalítica activa es en forma reducida por lo cual su activación in situ es por medio de un flujo de gas hidrógeno de 60 ml/min por 4 horas a una temperatura de 400°C y 400 psias de presión, posterior a su aplicación en procesos de hidroconversión.

3.7.3 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

La caracterización de catalizadores se realiza para conocer la estructura y propiedades de estos, existen varias técnicas de caracterización como son difracción de rayos X, adsorción de piridina para análisis de acidez por FTIR y adsorción de nitrógeno para medir el área superficial y volumen de poro las cuales se mencionan a continuación [116].

Adsorción de nitrógeno

Una vez calcinado el catalizador se procederá a medir sus propiedades texturales como son área superficial, tamaño y volumen de poro con un equipo BET Quanta chrome Autosorb-1 instrument. Que por medio del gas adsorbido N₂ es proporcional a la masa de muestra, da información directa de las dimensiones de poro y por medio del método BET ecu (2, 3) se calcula el área superficial.

Adsorción de piridina para espectroscopia infrarrojo.

El catalizador se pone en contacto con piridina para neutralizar los sitios ácidos de Brønsted y Lewis que forma iones piridinium que presenta bandas de adsorción características en el espectro infrarrojo con pastillas de KBr en proporción 90-10.

3.8 EXPERIMENTOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL PROCESO DE HIDROCONVERSIÓN DEL ACEITE DE *JATROPHA CURCAS* CON CATALIZADOR BIFUNCIONAL

Para esta etapa de estudio se analiza el efecto de los parámetros de reacción y selectividad para el proceso de hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas L.* así como la actividad que tiene el catalizador bifuncional, sobre el proceso de hidroconversión. Las condiciones de operación se desarrollan de la misma manera que con catalizadores HDS. Con esta información se pretende establecer un estudio experimental para conocer el proceso de hidroconversión en sus primeras etapas de reacción del aceite de *Jatropha curcas L.* hacia la formación de fracciones de combustibles orgánicos líquidos de interés y mitigar la formación de gases combustibles, a su vez conocer el proceso de hidroxigenación de los ácidos grasos hacia hidrocarburos lineales.

Para el proceso de reacción se utiliza un reactor continuo diferencial de lecho fijo ideal, con una longitud de empaque mínimo de 1.273 cm y una relación molar de alimentación H₂/Aceite de 15, con flujos de 120 ml/min de hidrógeno y 0.3 ml/min de aceite de *Jatropha curcas*. La

longitud de empaque mínimo fue calcula tomando en cuenta la masa del catalizador con un diámetro interno del reactor de 1cm y densidad de la cama catalítica de 1 kg/m³.

Cabe aclarar que con la cantidad de catalizador utilizada no cubre la longitud mínima requerida, para garantizar un flujo tapón, por lo cual se utilizará junto al catalizador un diluyente como material inerte que para estos experimentos se utilizará carborondum, donde la longitud está definida para evitar dentro del reactor gradientes radiales de concentración, velocidad y temperatura que aseguren un flujo tapón.

El tamaño de partícula del catalizador a utilizar es malla 60-100, que permite la operación de reactor ideal y elimina dispersiones dentro del reactor. Para cargar el reactor con el catalizador se procede de la siguiente forma, al operar el reactor diferencial en forma isotérmica las desviaciones con respecto al comportamiento de flujo tapón como son velocidad axial, radial y concentración radial son mínimas, por lo cual las concentraciones solo varían en la dirección axial.

Profundidad de la cama limite.

$$L = 4W/\rho\beta\pi D^2 \quad 6)$$

Dónde: W es la masa de catalizador en kilogramos; D diámetro de partícula catalítica en metros, $\rho\beta$ densidad de la cama catalítica en kg/m³.

La presencia de partículas catalíticas y su tamaño impide la generación de turbulencia para asegurar la homogeneidad de la reacción en todo el catalizador deberá mantener una relación entre la longitud total del empaque y el diámetro del mismo de 5. Así mismo la relación entre el diámetro del empaque y el diámetro efectivo de la partícula del catalizador debe ser menor a 30 [48]. En primera instancia se coloca una primera cama de carborondum con un volumen de 2.5 cm³, posteriormente el catalizador y se cubre con material inerte suficiente para formar un empaque de 5cm³. Este arreglo es realizado para asegurar el modelado como reactor diferencial donde la concentración varia en forma axial y la velocidad de reacción varia axialmente., en un elemento diferencial de volumen.

3.8.1 ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

Para catalizadores Pt-Pd/Al₂O₃-USY. El platino metálico conforma los sitios activos hidrogenantes, para generar la actividad requerida, el catalizador se debe presentar en su forma

reducida. Por este motivo es necesario realizar la activación del catalizador mediante la reducción del platino a alta temperatura. Este proceso se lleva a cabo in situ por medio de un flujo de gas H₂ de 60 ml/min por 4 horas a una temperatura de 400°C y 400 psias de presión. Estos parámetros temperatura y tiempo de activación son de vital importancia ya que la estructura final del catalizador varía de acuerdo a estos parámetros.

Una vez activado el catalizador se puede dar inicio al proceso de hidroconversión de aceites vegetales donde el flujo de aceite de *Jatropha curcas* se mantiene estable a 0.3 ml/min, a una presión de operación de 400 psias con un flujo de hidrógeno de 120 ml/min variando las temperaturas de 310 a 390°C obteniéndose muestras por duplicado para cada temperatura y WHSV. En la figura 41 se muestra la secuencia general del proceso.

El diseño de experimentos para la evaluación de actividad de catalizadores bifuncionales en el proceso de hidroconversión de aceites vegetales se muestran en la Tabla 24, en donde se presentan las condiciones y cargas de catalizador a utilizar.

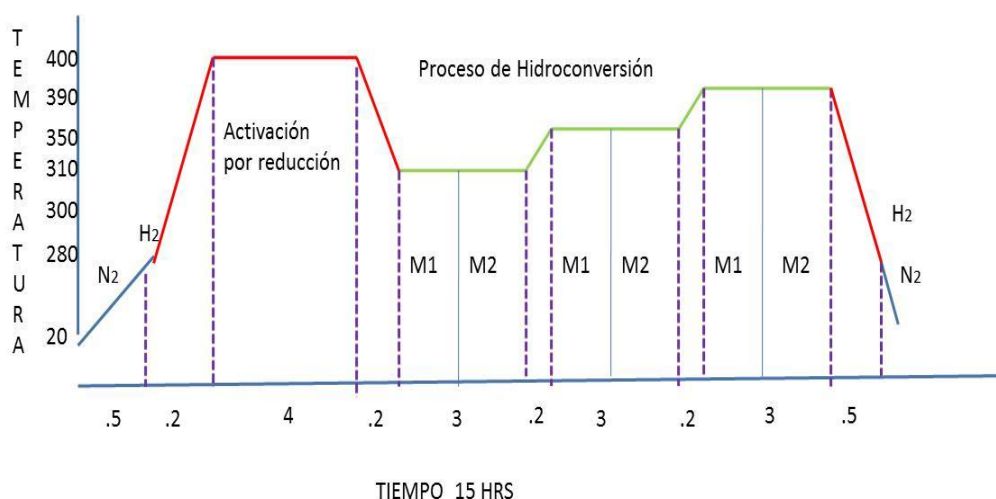


Figura 41. Secuencia del proceso de hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas L.* con catalizador bifuncional

Los porcentajes de platino y paladio fueron seleccionados a partir de sus propiedades de resistencia al envenenamiento por azufre (tio-tolerancia) que se genera al presentarse en forma combinada con una proporción Pd/Pt de 4 a 6. Esta característica fue reportada por D. Bazin, y D. Guillaume [25] quienes señalan que a mayor proporción de Pd respecto a Pt se mantiene la actividad del catalizador. Mostraron que hasta el 1% de Pd en el catalizador es suficiente para

mantener la tio-tolerancia y que cantidades mayores de Pd no benefician en la actividad del catalizador.

3.8.2 ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE REACCIÓN DE HIDROCONVERSIÓN CON CATALIZADOR BIFUNCIONAL

Todo el diseño anterior se efectuará para hallar la relación Acido/Metal óptima para formar los diferentes cortes de biocombustibles orgánicos líquidos como son fracciones de gasolina, diésel y queroseno minimizando la formación de gases de combustión y coque. El catalizador deberá ser capaz de tratar cualquier tipo de ácido graso en los triglicéridos e hidrocarburos de petróleo considerando los procesos de transporte interno en el catalizador y se establecerán para las condiciones de reacción establecidas para dicho proceso.

Tabla 24. Diseño de experimentos con catalizador bifuncional para hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas L.*

Formulaciones de Catalizador Bifuncional						
serial	catalizador	Presión psias	Temperatura °C	Masa de catalizador gr	de repeticiones	Número de temperatura
1	Pt(0%), Pd(0%)/ Al ₂ O ₃ .(0%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5	2	
2	Pt(0%), Pd(0%)/ Al ₂ O ₃ .(5%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5	2	
3	Pt(0), Pd(0)/ Al ₂ O ₃ . (10%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5	2	
4	Pt(0), Pd(0)/ Al ₂ O ₃ . (20%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5	2	
5	Pt(0.5%), Pd(0)/ Al ₂ O ₃ .(20%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5	2	
6	Pt(0.05%), Pd(0)/ Al ₂ O ₃ .(20%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5	2	
7	Pt(0.01%), Pd(0)/ Al ₂ O ₃ .(20%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5	2	
8	Pt(0.1%), Pd(0)/ Al ₂ O ₃ .(20%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5	2	

Los productos de reacción líquido se analizan por cromatografía de gases Agilent 7890A con acoplamiento a un espectrómetro de masas en un equipo y5975C MSD con detector de triple eje empleando una columna capilar HP-5MS de 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro y 0.25 μm de espesor de película. Mediante un método de destilación simulada en modo Split 150:1 con temperatura de inyección de 300°C, volumen de inyección de 1 microlitro.

El programa de temperatura en el horno utilizado fue de 90°C (10 min)-20°C/min-290°C (20 min). El gas acarreador es Helio con un flujo de 1.0 ml/min. La temperatura del puerto auxiliar fue de 290°C en modo ahorro de gas. Los parámetros de trabajo del espectrómetro de masas fueron los siguientes: Configuración de polaridad por ionización electrónica, sintonización por medio de Perfluorotributilamina (PFTBA) sirve para el ajuste de ganancia y offset para un ancho de pico correcto y realiza un ajuste en el eje de masas para la asignación de masa adecuada. Modo SCAN de masa de 35 a masas de 550 (amu), con un threshold de 150 a 200. Su determinación se verificara mediante la comparación de los tiempos de retención del estándar y la muestra por medio de la librería de la Nist con un Match del 90%.

Para el análisis espectroscópico de las muestras líquidas se empleará un Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR), en el modo de medición de Reflectancia Total Atenuada (ATR), de la marca Bruker modelo Vertex-70. Se depositan 20 μl de muestra en el cristal del equipo, y se toma el aire como línea base. Se utiliza un tiempo de integración de 60 segundos (1 segundo por barrido) realizándose automáticamente el promedio de las señales. La región de medición fue el mediano infrarrojo (4000-400 cm^{-1}) con una resolución de 4 cm^{-1} , equipado con el programa OPUS para la adquisición de los datos, como se describió anteriormente.

Se plantearon tiempos de residencia cortos debido a que desea conocer como ocurre el proceso de desintegración del triglicérido y que compuestos se forman inicialmente como intermediarios de reacción, ya que se ha reportado por Huber y col [15] que en una etapa inicial ocurre la hidrogenación del triglicérido formando intermediarios como son compuestos oxigenados como ácidos carboxílicos, di y mono glicéridos, posteriormente a tiempos mayores se conocerá que productos de reacción se forman después de la carbonilación, descaboxilación e Hidrodeoxigenación y verificar las reacciones de arreglo molecular indicadas por Huber y col; que señalan la formación de diferentes fracciones de hidrocarburos lineales y ramificados.

3.9 MODELOS CINETICOS EN PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO.

Una de las rutas de reacción fue propuesta por Botchwey y cols., [121] se muestra en la figura 42 y describen las vías de reacción de la conversión de gas oil a productos vía remoción de heteroátomos. Los autores consideran que la conversión tenga lugar de acuerdo con diferentes regímenes, el régimen de hidrotratamiento (reacciones 1-7) a temperaturas de 340-390°C y régimen de hidrocrackeo (reacciones 1-9) a 390-420°C. Utilizaron la expresión de un modelo de primer orden para determinar la velocidad de desaparición del gas oil obteniendo una k_H considerada como la constante global de hidrocrackeo.

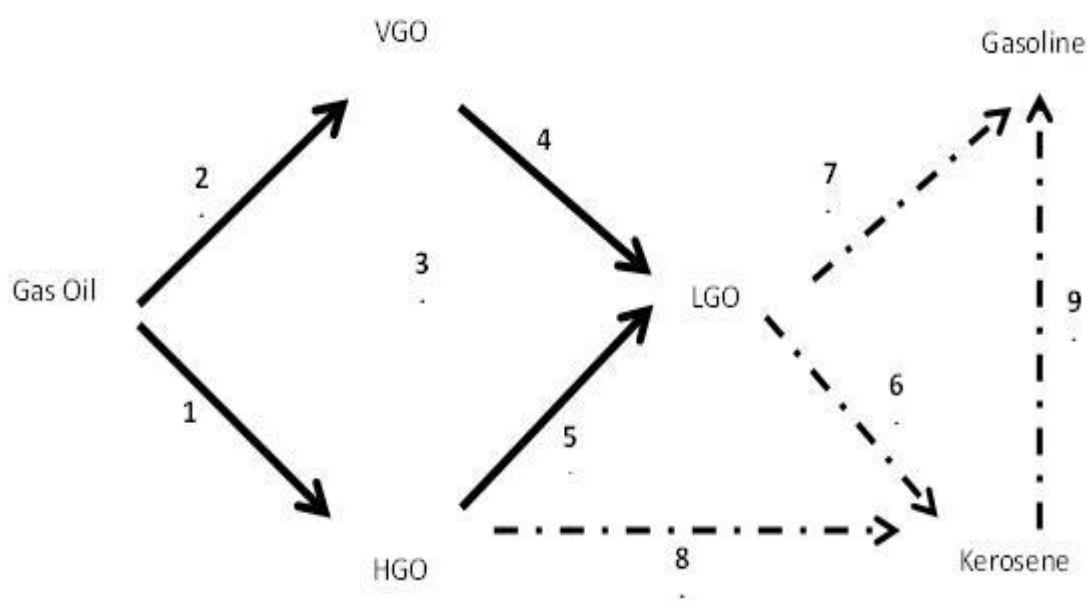


Figura 42. Ruta de reacción propuesta por Botchwey y cols [121].

3.9.1 MODELOS BASADOS EN SEUDOCOMPONENTES (LUMPS DISCRETOS).

El modelo de agrupamiento continuo se utiliza cuando una mezcla continua es tan compleja que las especies químicas individuales presentes en la mezcla ya no pueden ser analizadas de forma independiente. En su lugar, se puede utilizar un índice de reactividad para agrupar a los componentes. En contraste con la formación de grupos discretos se basan por lo general en pseudocomponentes, tales como, cortes, número de carbonos o el peso molecular. En la teoría de formación de lumps en forma continua el reactivo se asocia con especies de punto de ebullición, peso molecular u otra propiedad fisicoquímica similar. La idea de mezcla continua ha encontrado muchas aplicaciones, el concepto fue introducido en 1931 [122]. El concepto se

utiliza cuando un sistema se compone de numerosos componentes que tienen propiedades físicas estrechas. Para tales mezclas una tal como el punto de ebullición, peso molecular u otras características de la mezcla puede ser usada para describir la composición de la mezcla.

Stangeland [123] desarrolló un modelo cinético para predecir los rendimientos de hidrocrqueo utilizando correlaciones basadas en el punto de ebullición de cada uno de los pseudocomponentes que caracterizan los cortes. El modelo incluye cuatro parámetros: k_0 y A para cuantificar velocidad de reacción de cada pseudocomponente, C da el rendimiento de butano y B varía tanto con el tipo de alimentación (nafténico o parafínico) y el tipo de proceso catalítico (al azar o selectiva). Parámetros B y C determinan la forma del rendimiento. A pesar de lo general se encuentra en el rango de 0 a 1,0, puede tomar los valores negativos. El parámetro A determina la forma de la curva de reactividad, que varía de un lineal a una función cúbica.

3.9.2 MODELOS BASADOS EN MEZCLAS CONTINUAS.

La forma tradicional de agrupar es por medio de pseudocomponente, donde grupos de componentes se tratan como componentes individuales. Sin embargo, se han desarrollado [120] métodos alternativo, como el de agrupación de mezclas continuas, que está particularmente bien adaptado para los cálculos que implican cromatografía y datos gráficos. Lumps-Continuos, se puede considerar una generalización o reinterpretación, de la teoría de mezclas continuas, tal como se describe por Cotterman y col., [124] para la termodinámica y por Aris y Gavalas [125] para la cinética de la reacción.

En la agrupar en continuo, las propiedades de los componentes individuales como son concentración, volatilidad y reactividad se consideran funciones tomadas de algún índice, como peso molecular o el punto de ebullición. Estos índices de componentes, a su vez, pueden estar relacionados con tiempos de retención por cromatografía. La descripción clásica de la composición de la mezcla (fracciones mol) se convierte entonces en una función de distribución (similar a un cromatograma) escrito en términos del índice de componente. Las relaciones clásicas entre las propiedades de los componentes (es decir, relaciones de equilibrio, ecuaciones de velocidad de reacción, etc.) se convierten luego en forma funcional. El paso final es la expansión de las ecuaciones funcionales en términos de series de Fourier generalizada para obtener un conjunto aproximado de ecuaciones algebraicas de agrupamientos continuos.

Laxminarasimham y cols., [125] desarrolló un modelo cinético para hidrocrqueo de una mezcla a base de petróleo utilizando la teoría continua de la formación de agrupamientos. El modelo toma en cuenta las propiedades de la mezcla de reacción, las vías alternas y la asociación selectiva de reacciones. El parámetro de caracterización es la verdadera temperatura del punto

de ebullición. Durante la reacción de una alimentación en particular, los cambios de curva de destilación de la mezcla continuamente dentro del reactor, y como el tiempo de residencia aumenta, la mayor parte de los componentes más pesados se convierten en componentes más ligeros. La reactividad se considera que es monoatómica y puede ser representada por una función simple de tipo ley de potencia, donde k es la velocidad de reacción de un compuesto particular.

Extensiones del modelo de Laxminarasimhan [125], en que la mezcla de reacción se divide en mezclas continuas de compuestos parafínicos, nafténicos y aromáticos han sido publicados por el mismo grupo de investigación [127,128]. Además de las reacciones de hidrocrqueo que forman compuestos de la misma familia, las reacciones de formación de parafinas a partir de naftenos, y parafinas a partir de aromáticos y naftenos a partir de aromáticos fueron consideradas. Por lo tanto, los modelos requieren de una función de la concentración, una función de reacción, y una función de distribución para cada familia de compuestos, así como seis funciones diferentes de distribución de productos. Los modelos fueron validados con los datos experimentales reportados por la planta piloto Bennett y Bourne [129]. Sin embargo, los parámetros de las funciones modelo no se informaron.

3.9.3 MODELOS DE EVENTOS INDIVIDUALES (SINGLE EVENT)

El modelo Single event elimina por completo la formación de grupos en la generación de la red de reacción y reduce el número de parámetros de velocidad a través del concepto de un solo evento desarrollado por Froment y cols., (Baltanas et al, 1989; Vynckier y Froment, 1991; Froment, 1992; Wu Feng y cols., 1993; Sboboda y cols., 1995) El enfoque se realiza a través de la modelación cinética de cracking de una mezcla compleja como VGO sobre una zeolita ácida y en última instancia, se aplica la simulación [130].

Mecanismos de reacciones por medio de catalizadores ácidos utilizando hidrocarburos para el craqueo catalítico, de incluso un simple hidrocarburo como n-dodecano ya lleva grandes redes de reacción ya que puede formar 201 hidrocarburos lineales e isoparafinas y 1123 olefinas. Un hidrocarburo aromático simple como n hexil benceno tiene rendimientos para 13 parafinas, 21 olefinas, 53 aromáticos, 80 olefinas aromáticas y 4 naftenos.

Un modelo cinético para el craqueo de estos hidrocarburos simples escrito en términos de moléculas individuales contendrían claramente un número excesivo de parámetros cinéticos por otra parte, los coeficientes de velocidad para el cracking de una parafina es conocido que depende de la longitud de la cadena (Froment, 1987) [131. Obviamente, teniendo en cuenta la

transformación de una molécula en un conjunto de moléculas no es el camino a seguir. Expresar las reacciones en términos de pasos elementales de la química de carbocatión conduce a redes gigantescas, pero debe estar claro que el número de pasos elementales es más bien pequeño y que los coeficientes de velocidad podrían ser invariantes.

Generación de la red de reacción.

Las redes expresadas en términos de pasos elementales son tan grandes que sólo pueden ser generados por un ordenador. Ampliando el trabajo de Clymans y Froment (1984), Baltanas y Froment (1985) generaron los pasos elementales de redes por medio de matrices de relación de Boolean, en combinación con un vector auxiliar que caracteriza a la especie química de una manera conveniente. Los algoritmos tienen que dar cuenta de las reglas de química de carbocationes. El número de especies en la red aumenta significativamente con el número de carbonos. El craqueo catalítico de un C_{20} genera 417 *i*-parafinas, 6417 olefinas, 6938 iones carbenio acíclicos. Más allá de C_{20} se requiere de un ordenador para la generación de la red de reacción de un componente dado.

Expresando la transformación química en términos de pasos elementales de la química de carbocatión drásticamente reduce el número de parámetros cinéticos. El número de tipos de pasos elementales pueden reducirse descartando las que implican metil y los iones de carbenio primarios, que son mucho menos estables que en estructuras secundarias y terciarias. Si además, se supone que el nivel de energía de un ion carbonio es completamente definido por su tipo (secundaria, terciaria), el número de coeficientes de velocidad de pasos elementales de isomerización son limitados.

Existen muchos modelos cinéticos que representan procesos de hidrotratamiento con cortes de crudo, los modelos cinéticos de referencia están planteados para estudios de vacuum oil y en procesos de cracking catalítico, no existe información suficiente para modelos cinéticos en procesos de hidroconversión de triglicéridos de cualquier fuente de aceite. Los modelos cinéticos base se realizan por un análisis apoyado por la técnica de grupos (lumps). Esta técnica consiste en agrupar especies químicas con propiedades fisicoquímicas idénticas por ejemplo puntos de ebullición, ya que esto permite disminuir la complejidad de analizar cada compuesto formado en procesos de hidrotratamiento, esto implicaría la estimación de parámetros cinéticos de cada una de las reacciones para cada compuesto, aumentando la complejidad de cálculo y la necesidad de tener un gran número de datos experimentales para realizarlo. Por lo cual se

plantea el modelo por agrupamiento para estimar datos cinéticos aparentes que permitan representar en forma global lo que ocurre en un proceso de hidroconversión [43].

3.10 MODELO DE REACCIÓN Y PARÁMETROS CINÉTICOS PARA EL PROCESO DE HIDROCONVERSIÓN

El modelo básico es el de 2 lumps figura 44 (a) que a partir de un material de inicio, aceite crudo de *Jatropha curcas L.* y los productos de salida se consideran como un grupo de compuestos catalogados en una sola clase. La figura 43 (b) muestra un modelo de 4 lumps como propuesta realizada para procesos de hidroconversión de aceites vegetales obteniéndose diferentes fracciones de combustibles líquidos a diferentes cortes, mientras que la figura 18c muestra la interacción de los diferentes compuestos intermediarios en procesos de cracking catalítico y arreglo molecular.

A partir de la ecuación 6 propuesta por Jacob SM [45] donde a partir del número de agrupaciones (N) y rutas de reacción establecidas se determina el número de constantes de velocidad a estimar por los datos experimentales, que representa el número de parámetros cinéticos que se requieren estimar para modelar una función cinética de acuerdo al número de lumps propuesto.

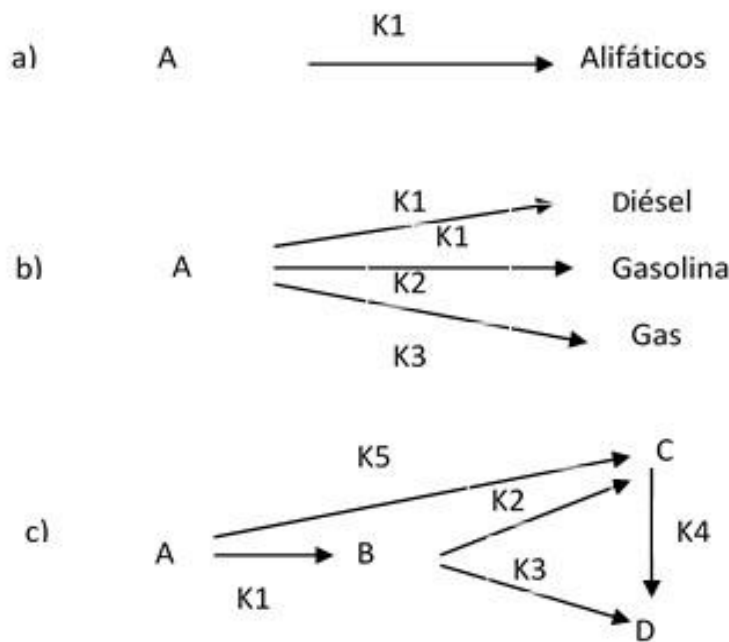


Figura. 43 Mecanismos de reacción para modelos de hidroconversión por agrupación

$$\text{Número de constantes de velocidad} = N(N - 1)/2$$

7)

Barajas y Vazquez-Roman [44] propusieron una ecuación alterna para determinar el número de parámetros cinéticos a determinar para hallar un modelo cinético, utilizaron una función de distribución que reduce el número de parámetros cinéticos a estimar respecto a la ecuación 4 como se observa en la tabla 25. Estos se deben a que muchos de los parámetros cinéticos calculados por la ecuación 4 son numéricamente idénticos por lo cual son descartados y así se reduce el número de parámetros cinéticos a estimar.

Los modelos cinéticos de los procesos de hidrotreamiento se ajustan a modelos de primer orden para fracciones ligeras y de segundo orden para fracciones pesadas. Para nuestro caso de estudio se aplica el modelo de 4 Lumps, pero para entender el proceso de análisis de estimación de parámetros cinéticos se desarrollará primero el modelo de 2 lumps como base de estudio preliminar. Para iniciar el estudio se toman las conversiones obtenidas de productos por FTIR y CG posteriormente se determina el orden de reacción y se calcula la constante cinética por el método diferencial, estos valores son nombrados parámetros cinéticos aparentes del proceso de hidroconversion.

Tabla 25 estimación de parámetros cinéticos con y sin función de distribución.

Lumps	Parámetros cinéticos Ecu. 4	Parámetros cinéticos con función de distribución $N_{par}=(N-1)+2$	Datos experimentales
4	6	5	44
6	15	7	66
20	190	21	220
35	595	36	385

Estos valores cinéticos aparentes serán comparados con valores cinéticos experimentales aparentes y se realizará un cotejo para valorar la proximidad de los parámetros cinéticos aparentes con respecto a los experimentales y dar un diagnóstico de confiabilidad de semejanza entre modelos por estadística descriptiva.

3.11 METODOS DE AJUSTE DE CURVAS PARA VALIDACIÓN DE MODELOS CINETICOS

Las técnicas de análisis numérico enmarcada dentro de la optimización matemática, en la que, dados un conjunto de pares ordenados, variable independiente, variable dependiente, y una familia de funciones, se intenta encontrar la función continua, dentro de dicha familia, que mejor se aproxime a los datos (un "mejor ajuste"), de acuerdo con el criterio de error cuadrático mínimo.

En su forma más simple, intenta minimizar la suma de cuadrados de las diferencias en las ordenadas (llamadas residuos) entre los puntos generados por la función elegida y los correspondientes valores en los datos. Específicamente, se llama mínimos cuadrados promedio (LMS) cuando el número de datos medidos es 1 y se usa el método de descenso por gradiente para minimizar el residuo cuadrado. Se puede demostrar que LMS minimiza el residuo cuadrado esperado, con el mínimo de operaciones (por iteración), pero requiere un gran número de iteraciones para converger.

Desde un punto de vista estadístico, un requisito implícito para que funcione el método de mínimos cuadrados es que los errores de cada medida estén distribuidos de forma aleatoria. El teorema de Gauss-Márkov prueba que los estimadores mínimos cuadráticos carecen de sesgo y que el muestreo de datos no tiene que ajustarse, por ejemplo, a una distribución normal. También es importante que los datos a procesar estén bien escogidos, para que permitan visibilidad en las variables que han de ser resueltas. La técnica de mínimos cuadrados se usa comúnmente en el ajuste de curvas. Muchos otros problemas de optimización pueden expresarse también en forma de mínimos cuadrados.

Criterio para establecer una base para el ajuste de datos.

Se necesita obtener una curva que minimice la discrepancia entre los puntos y una curva. Una técnica para lograr este objetivo es la regresión por mínimos cuadrados.

Regresión lineal simple

La regresión lineal simple se basa en estudiar los cambios en una variable, no aleatoria, afectan a una variable aleatoria, en el caso de existir una relación funcional entre ambas variables que puede ser establecida por una expresión lineal, es decir, su representación gráfica es una línea

recta. Es decir, se está en presencia de una regresión lineal simple cuando una variable independiente ejerce influencia sobre otra variable dependiente.

Regresión lineal múltiple

La regresión lineal permite trabajar con una variable a nivel de intervalo o razón, así también se puede comprender la relación de dos o más variables y permitirá relacionar mediante ecuaciones, una variable en relación a otras variables llamándose Regresión múltiple. O sea, la regresión lineal múltiple es cuando dos o más variables independientes influyen sobre una variable dependiente.

Una aproximación por mínimos cuadrados es ajustar una línea recta a un conjunto de observaciones de finidas por puntos: $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$. La expresión matemática para la línea recta es $y = a_0 + a_1x + e$

Donde a_0 y a_1 son coeficientes que representan la intersección con el eje y la pendiente, e es el error, o diferencia, entre el modelo y las observaciones, el cual se representa al reordenar la ecuación como: $e = y - a_0 - a_1x$. Así el error o residuo es la discrepancia entre el valor verdadero de y y el valor aproximado, $a_0 + a_1x$, que predijo la ecuación lineal.

Mínimos cuadrados lineales en general

Al ajustar un modelo de regresión lineal simple se pueden presentar diferentes problemas bien porque no existe una relación lineal entre las variables o porque no se verifican las hipótesis estructurales que se asumen en el ajuste del modelo.

Podemos dividir estas técnicas en tres categorías:

1.- Método de descomposición LU

Aplica un ajuste de mínimos cuadrados en un caso donde el modelo adecuado se conoce de antemano, cualquiera de los procedimientos de descomposición LU, son aceptables. Es posible emplear la formulación de la descomposición LU de la eliminación de Gauss.

2.- Método de Cholesky

Tiene varias ventajas para la solución del problema general de regresión lineal. Está diseñado para resolver matrices simétricas como las ecuaciones normales. Es ideal en casos donde el grado del modelo no se conoce de antemano. Uno de estos casos sería la regresión polinomial. Debido tanto a la forma en la que se construyen las ecuaciones normales como a la manera en

que se lleva a cabo el algoritmo de Cholesky podemos desarrollar modelos sucesivos de grado superior de manera muy eficiente. En cada paso es factible examinar la suma residual de los cuadrados del error, para examinar si la inclusión de términos de grado superior mejora el ajuste de manera significativa.

En la regresión lineal múltiple la situación análoga se presenta cuando se agregan, una por una, variables independientes al modelo. La variable independiente de interés es función de varias variables independientes. El método vuelve eficiente el proceso, ya que la descomposición del modelo lineal tan solo se completara al incorporar una nueva variable.

Regresión no lineal

En casos de ingeniería donde los modelos no lineales deben ajustarse a datos. Tales modelos se definen como aquellos que tienen dependencia no lineal de sus parámetros.

La regresión no lineal se basa en la determinación de los valores de los parámetros que minimizan la suma de los cuadrados de los residuos. Sin embargo, en el caso no lineal, la solución debe realizarse en una forma iterativa.

El método de Gauss-Newton es algoritmo para minimizar la suma de los cuadrados de los residuos entre los datos y las ecuaciones no lineales. El concepto clave detrás de esta técnica es que se utiliza una expansión en serie de Taylor para expresar la ecuación no lineal original en una forma lineal aproximada. Es posible aplicar la teoría de mínimos cuadrados para obtener nuevas estimaciones de los parámetros que se mueven en la dirección que minimiza el residuo.

Algoritmos de búsqueda

Un algoritmo de búsqueda es aquel que está diseñado para localizar un elemento concreto dentro de una estructura de datos. Consiste en solucionar un problema de existencia o no de un elemento determinado en un conjunto finito de elementos, si el elemento en cuestión pertenece o no a dicho conjunto, además de su localización dentro de éste.

CAPITULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALITICA DE HIDROCONVERSIÓN DE ACEITE DE *JATROPHA CURCAS L.* DE CATALIZADORES COMERCIALES

En este capítulo se mostraran los diferentes resultados obtenidos de los experimentos planteados enfocados a cumplir con los objetivos de la investigación. Se presentan resultados de conversión del proceso de reducción por la técnica de espectroscopia de infrarrojo y por cromatografía de gases acoplado a espectroscopia de masas. Se evaluara la actividad catalítica de los catalizadores HDS y del catalizador bifuncional sintetizado midiendo la selectividad y rendimientos en la formación de los diferentes grupos funcionales y cortes de hidrocarburos respecto a la formulación de catalizador bifuncional propuesta. Se podrá observar el efecto de los parámetros de operación y el catalizador en el hidrotatmiento de aceite de *Jatropha curcas L.* como aceite modelo.

Extracción de aceite de *Jatropha curcas L.*

Se realizaron experimentos de extracción de aceite a partir de semilla con testa y sin ella mostrando diferentes resultados de extracción, las pruebas que se realizaron con testa presentaron un rendimiento de extracción de aceite de 31.9% por cada kilogramo de semilla prensada. Mientas que sin testa el rendimiento bajo a 25.8% ya que la pasta residual retuvo más aceite en la torta final.

4.1.1 PERFIL DE ÁCIDOS GRASOS DEL ACEITE DE *JATROPHA CURCAS L.*

El aceite sin refinar fue analizado por cromatografía se gases aplicando la técnica de Metilésteres para ácidos grasos (IUPAC, 1990) a partir del siguiente procedimiento Tabla 26.

Pesar 2 g de muestra, depositarla en un matraz redondo, agregar 20 ml de metanol y 0.25 ml de KOH metanólico 1 N, ponerlo a reflujo con esferas y agitador durante 15 minutos, retirar de la superficie caliente y enfriar con agua corriente, añadir 20 ml de heptano y 20 ml de agua destilada, separar en un embudo para eliminar y seleccionar fases, agregar 20 ml heptano, agitar, agregar 20 ml agua destilada, desechar la fase acuosa, secar con sulfato de sodio anhidro 1 g. filtrar la solución.

Inyección en el CG Enjuagar la jeringa de inyección con heptano, inyectar 2 µl de la muestra bajo las condiciones del cromatografo marcadas el análisis se realizó por triplicado arrojando los siguientes resultados.

Tabla 26 Composición de aceite de *Jatropha curcas*

ácido carboxílico	Composición (% wt)
Linoleico (18:2)	41.0-44.5
Oleico (18:1)	40.0-42.5
Palmítico (16:0)	9.5-11.0
Esteárico (18:0)	2.0- 3.0
Mirístico (14:0)	0.5- 1.0
Palmitoleico (16:1)	0.5 -1.0

Los resultados muestran que el aceite extraído es de una variedad no toxica en comparación con lo reportado por Becker y cols., [19] donde reporta un porcentaje de linoleico del 42.2 %, palmitoleico de 0.8%, oleico de 37.5%, palmítico de 13.5% y esteárico de 6.4% de una variedad no toxica. Estos resultados son similares con un ligero incremento en ácido oleico que es compensado con una disminución de ácido palmítico.

4.1.2 CUANTIFICACIÓN DE AZUFRE EN ACEITE DE *JATROPHA CURCAS*.

El aceite se sometió a un análisis de presencias de azufre en un equipo analizador de azufre molecular de la marca Horiba modelo SLFA 1100H la muestra de aceite se coloco es cartuchos especiales y por medio de una curva de calibración se cuantifico, presentando los siguientes resultados Tabla 27.

Tabla 27. Cuantificación de azufre elemental en muestra de aceite de *Jatropha curcas*.

Presencia de azufre en partes por millón				
Muestra	Lectura 1.	Lectura 2	Lectura 3	Promedio
1	0.0557	0.0057	0.001	0.02080
2	0.00747	0.00786	0.00743	0.00758
3	0.0058	0.0059	0.0058	0.00583

Estos resultados es indicativo que existe presencia de azufre en muestras de aceite de *Jatropha curcas* extraído por prensado con y sin testa sin presentar variabilidad en los datos y que podrían repercutir en la actividad catalítica por envenenamiento del catalizador bifuncional.

4.2 EXPERIMENTOS DE HIDROCONVERSIÓN.

Las muestra liquidas hidrotratadas fueron colectadas a la salida del reactor fueron colocadas en viales de 12 ml y puestas a refrigeración para evitar pérdidas de material por volatilización. Las muestras de fase gas fueron venteadas por la línea de desfogue del equipo de reacción que por medio de balance de carbonos se realizara un análisis para determinar la cantidad de emisiones de carbono que se dirigieron por esta vía. Las muestras fueron inspeccionadas en forma visual para observar su estabilidad. Arrojjando las siguientes observaciones que se reportan en la tabla 28.

Tabla 28. Análisis preliminar de muestras liquidas hidrotratadas con catalizadores HDS.

Muestra	Temperatur a °C	Presión psias.	Carga catalizador gramos	de Observación visual
Ni-Mo/Al₂O₃				
1	310	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color similar al aceite de entrada con aspecto menos denso homogénea
2	360	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color más oscuro café claro con aspecto menos denso homogénea
3	390	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color más

				oscuro café claro con aspecto menos denso homogénea
4	310	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color similar al aceite de entrada con aspecto menos denso homogénea
5	360	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color más oscuro café claro con aspecto menos denso homogénea
6	390	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color más oscuro café oscuro con una ligera formación de una segunda fase de aspecto más denso de color blanco
7	310	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color similar al aceite de entrada con aspecto menos denso homogénea
8	360	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color más oscuro café claro con aspecto menos denso homogénea
9	390	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color más oscuro café oscuro con una formación de una segunda fase de aspecto más denso de color blanco sólido.
Co-Mo/Al₂O₃				
10	310	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color similar al aceite de entrada con aspecto menos denso homogénea
11	360	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color más oscuro café claro con aspecto menos denso homogénea
12	390	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color más oscuro café claro con aspecto menos denso homogénea
13	310	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color similar al aceite de entrada con aspecto menos denso homogénea
14	360	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color más oscuro café claro con aspecto menos denso

				homogénea
15	390	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color más oscuro café oscuro con una ligera formación de una segunda fase de aspecto más denso de color blanco
16	310	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color similar al aceite de entrada con aspecto menos denso homogénea
17	360	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color más oscuro café claro con aspecto menos denso homogénea
18	390	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color más oscuro café oscuro con una formación de una segunda fase de aspecto más denso de color blanco sólido.
19	390	400	0.1, 0.4 y 0.5	
CRACKING NO CATALITICO				
20	310	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color similar al aceite de entrada con aspecto menos denso homogénea
21	360	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color similar al aceite de entrada con aspecto menos denso homogénea
22	390	400	0.1, 0.4 y 0.5	Muestras de color similar al aceite de entrada con aspecto menos denso homogénea

Se analizaron las muestra hidrotratadas liquidas para identificar y cuantificar cada fracción de hidrocarburos orgánicos formados en el proceso de hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas L.*

Para el análisis de muestras se retoma el concepto de agrupación, ya que al presentar una gran variedad de compuestos es difícil su análisis al realizarlos en forma independiente. Para su análisis las muestras fueron agrupadas de dos formas, la primera para representar los principales grupos funcionales conformados de la siguiente manera:

Compuestos oxigenados, alquenos, alcanos y aromáticos como resultado de la transformación de los ácidos grasos de origen. Esto con el propósito de conocer la conversión global del

proceso y observar la formación de productos primarios y secundarios de reacción. La segunda forma de agrupación está en función de longitud de cadena de compuestos que tengan un rango de números de carbono similar a los presentes en cortes de hidrocarburos del orden de las gasolinas de <10 carbonos, jet fuel >10 y <16 carbonos y diésel > 16 carbonos. Esto tiene el objetivo de conocer la selectividad y rendimientos de formación de hidrocarburos posibles a los de origen fósil.

4.2.1 RESULTADOS POR ESPECTROSCOPIA FTIR.

Las muestras obtenidas del proceso de hidroconversión sobre aceite de *Jatropha curcas L.* con catalizadores HDS se analizaron por espectroscopia infrarrojo. Se realizó un comparativo de la absorbancia de los picos de grupos funcionales característicos del aceite con la amplitud de los picos de las muestras tratadas en modo de reflectancia totalmente atenuada. A partir de la cura de calibración para estandarizar las magnitudes de absorción de picos y establecer cuantitativamente la conversión.

Los espectros de muestras hidrotratadas fueron agrupadas respecto a velocidad espacial y tipo de catalizador realizando comparaciones a cada una de las temperaturas sometidas las muestras para poder observar el descenso en las bandas de absorción características de los ácidos carboxílicos. De los espectros FTIR analizados se observó un descenso en la absorción de picos característicos de ácidos grasos, este fenómeno se registró al utilizar ambos catalizadores a las diferentes condiciones de temperatura y velocidad espacial.

Las pruebas de cracking no catalítico se realizaron con la finalidad de conocer el efecto que tiene la presión y temperatura sobre el proceso de hidroconversión figura 44 donde no se observó diferencia significativa entre los espectros con respecto al límite superior lo que demuestra que no existe degradación térmica del triglicérido y el proceso solo se desarrolla únicamente en función del catalizador.

El porcentaje de HDO contra la temperatura para catalizadores de tipo Ni-Mo presenta mejores rendimientos bajo las mismas condiciones de operación, que con catalizadores Co-Mo. Esto se debe a la mayor actividad del catalizador Ni-Mo (1.47) respecto al Co-Mo (1.16) y la conversión se incrementa proporcionalmente a la temperatura de reacción del proceso. En la figura 45, se observa una disminución en la banda de absorción de 1743 cm^{-1} indicativo que el grupo carboxílico está en un proceso de reducción, este fenómeno se acentúa más conforme se incrementa la temperatura y el tiempo de residencia del material dentro del reactor.

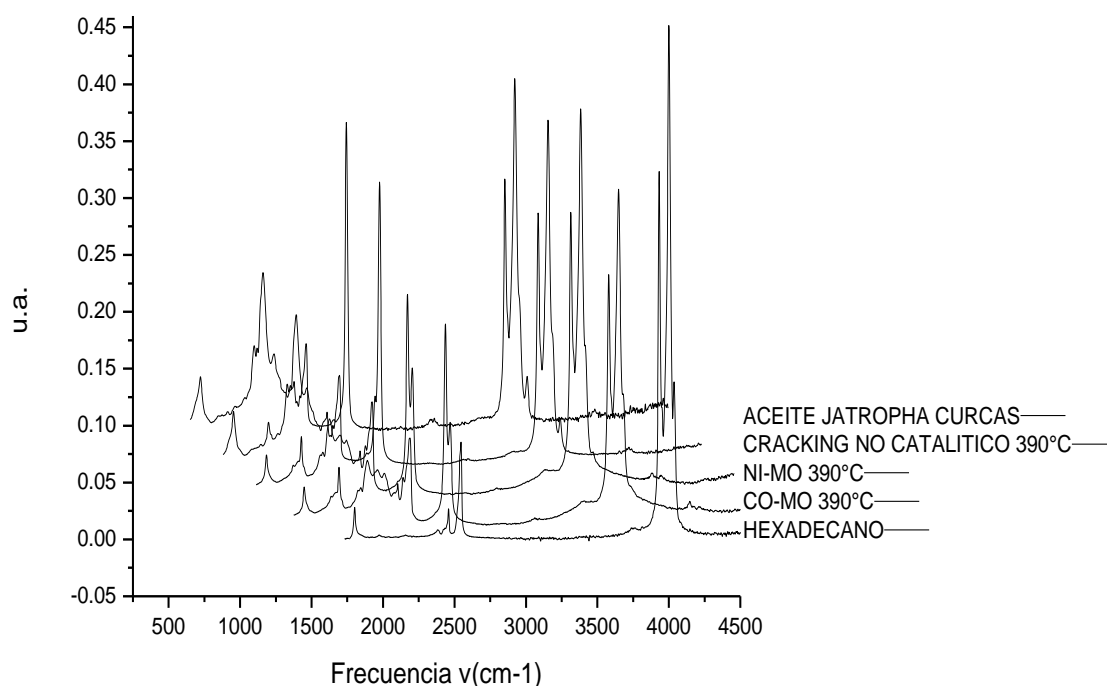


Figura 44. Comparativo de espectros FTIR de muestras hidrotratadas con catalizadores HDS a WHSV 35.28 hr⁻¹.

De los datos mostrados cabe aclarar que para diferentes valores de WHSV del rango de (0.00566- 0.02834 min⁻¹) la tendencia permanece equivalente, y solo se requiere incrementar los tiempos de residencia para obtener conversiones cercanas al 100%. De otra manera para obtener conversiones mayores se requiere de un catalizador con mayor actividad hidrogenante y actividad acida para transformar el triglicérido en cadenas de hidrocarburo lineal.

Del análisis por FTIR se observa un corrimiento a frecuencias más bajas en el número de onda por la presencia de picos característicos de grupos carbonilo y carboxílico indicando la formación de compuestos con grupos funcionales de cetonas y aldehídos que se considera como los primeros productos intermedios generados en el proceso de hidroconversión, después de la desintegración del triglicérido, esta información será corroborada por cromatografía de gases acoplado a espectroscopia de masas.

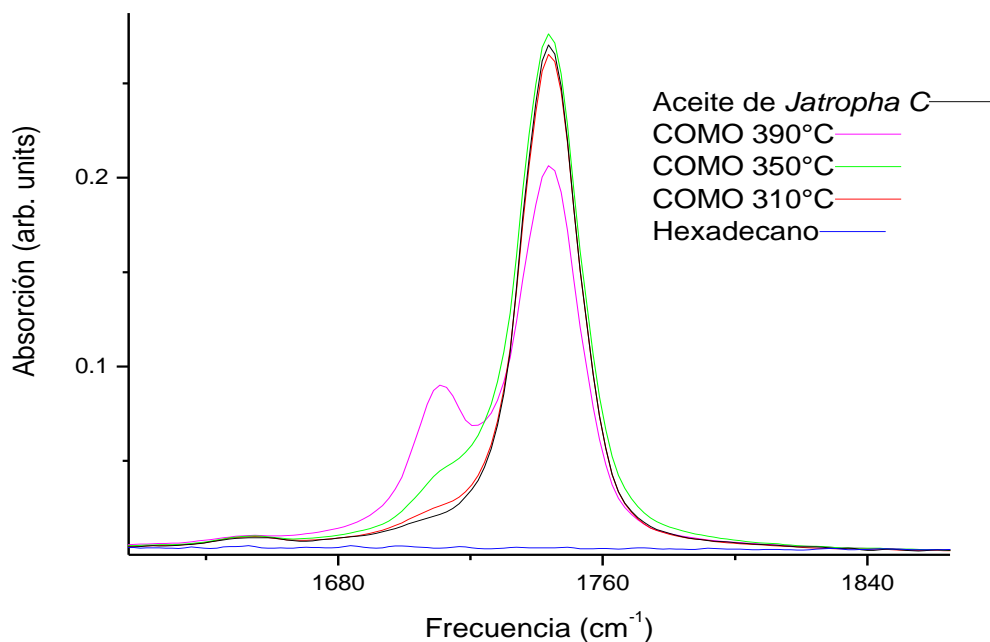


Figura 45. Espectros FTIR de muestras hidrotratadas con catalizador de tipo Co-Mo a $WHSV=176.4 \text{ hr}^{-1}$.

La nueva banda de absorción formada se registró a una longitud de onda de 1743 a 1710 cm^{-1} correspondiente a grupos (C=O) correspondientes a cetonas y aldehídos alifáticos figura 47, que a diferencia del grupo (C=O) de los ácidos grasos presenta una estabilidad menor como consecuencia de no tener el grupo (OH). La nueva banda es registrada en el rango de temperaturas establecido y para cada uno de los catalizadores utilizados. La señal de este grupo incrementa su absorbancia al incrementar la temperatura de operación del proceso de hidroconversión lo que indica que a mayor temperatura de operación existe mayor grado de desoxigenación [5].

Este corrimiento en la banda de absorción sugiere un indicio de que las reacciones de descarbonilación, descarboxilación y hidrodeshidrogenación, presentan etapas intermedias previas que sugieren una ruta de reacción previa de formación de aldehídos y cetonas a la par de la formación de grupos OH [38] que a su vez por reacciones de reducción sucesivas llegan a formar el alqueno correspondiente, y por hidrogenación el alcano lineal. Estas etapas se registran con mayor claridad a mayor temperatura de reacción por el incremento en la absorbancia del pico correspondiente al grupo funcional. Realizando un comparativo con el trabajo previo de Jitendra y cols., (2011) por análisis FITR de muestras hidrotratadas de aceite de soya utilizando un catalizador de tipo Ni-Mo/ Al_2O_3 con un flujo de hidrógeno de 340 ml/min , temperatura de reacción de 573 K, presión de operación de 50 bar y $WHSV$ de 0.5 hr^{-1}

obteniendo el 95 % de conversión del aceite a parafinas. Se observa que tienen un mayor tiempo de residencia al utilizado en esta investigación figura 46.

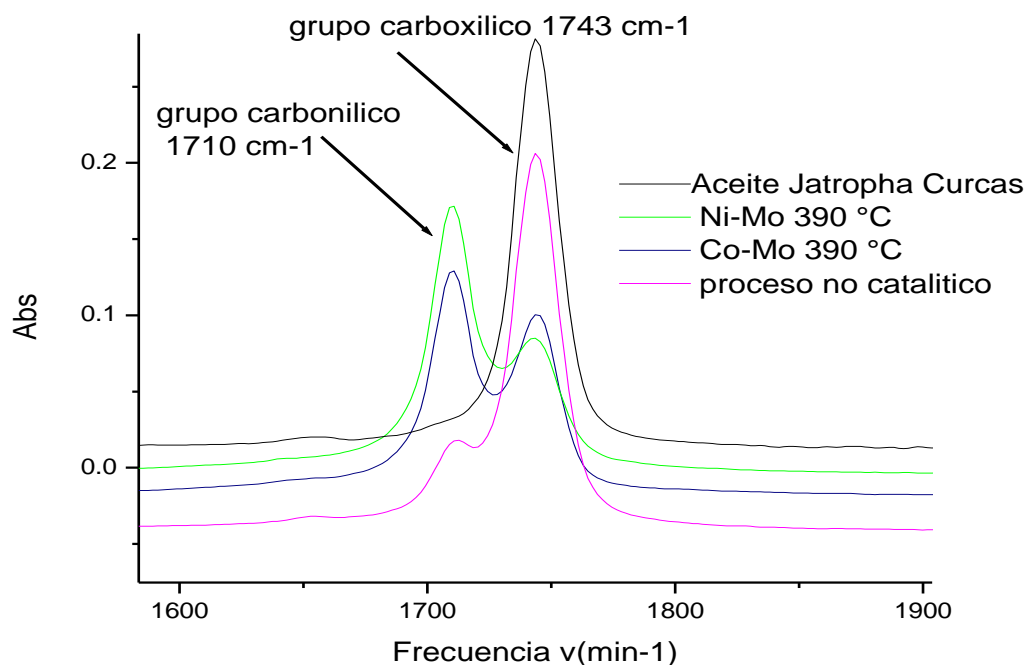


Figura 46. Espectro FTIR de formación de bandas de absorción de grupos alifáticos de cetonas y aldehídos

De lo anteriormente analizado se puede aseverar que una de las rutas de reacción que sigue el proceso de hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas L.* es por vía de química del ion carbenio (SN1) donde primero el H_2 se adsorbe sobre la superficie del metal y se forma un enlace H-metal debido a la forma activa del catalizador.

La molécula del triglicérido se desplaza sobre la superficie del catalizador para interactuar, con un átomo de hidrógeno unido al metal que involucra el desprendimiento de hidrógeno molecular en la reacción deshidrogenando al triglicérido. A la par de los rompimientos de enlaces C=C. El ion carbenio se forma por la pérdida de un electrón por el desprendimiento del grupo OH^{-1} que reacciona con el H^{+} .

Este ión carbenio formado a partir de un átomo de carbono saturado sufre transiciones hasta obtener una estructura estable, partir de aquí pierde un hidrógeno para forma un enlace π originando los alquenos correspondiente. Antes de efectuarse reacciones de arreglo molecular,

de los análisis realizados por FTIR se propone un mecanismo alternativo al postulado por Huber y cols., [30] que se muestra en la figura 47.

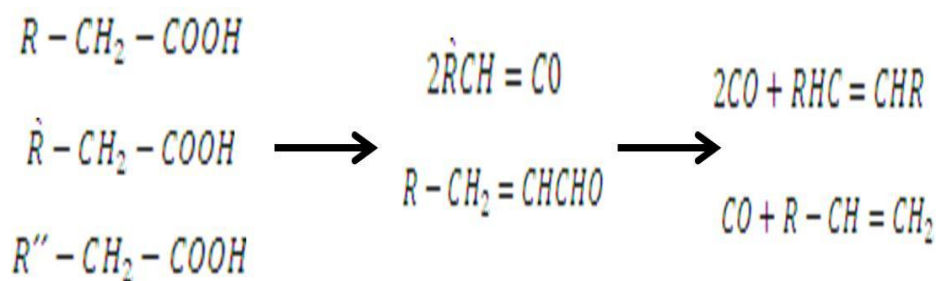


Figura 47. Etapa intermedia de reacción propuesta del proceso de hidroconversión [30].

Este mecanismo indica que a partir de la liberación de los ácidos grasos obtenidos de la descomposición del triglicérido, los compuestos oxigenados sufren una reducción para formar compuestos parcialmente oxigenados como son aldehídos y cetonas alifáticas y/o cíclicas, que posteriormente por etapas de hidroxigenación forman compuestos alifáticos, que a través de reacciones de arreglo molecular, como cracking secundario e isomerización se obtiene una gama de alcanos con diferente longitud de cadena [5].

La conversión total de reducción de ácidos grasos a otros compuestos está dada en la figura 48. Donde se observa que el efecto de cracking no catalítico solo se registra a temperaturas de 390 °C con un porcentaje máximo de conversión del 8%. La conversión máxima al utilizar catalizador de tipo Ni-Mo y Co-Mo es de 66.3 y 58.5% respectivamente indicativo que la hidroconversión está en función únicamente de la actividad de los catalizadores HDS utilizados.

La técnica de monitoreo por FTIR del proceso de hidroconversión muestra ser una herramienta útil para evaluar el avance de reacción. Será complementada por un análisis de cromatografía de gases acoplado a espectroscopia de masas para conocer los principales productos de reacción.

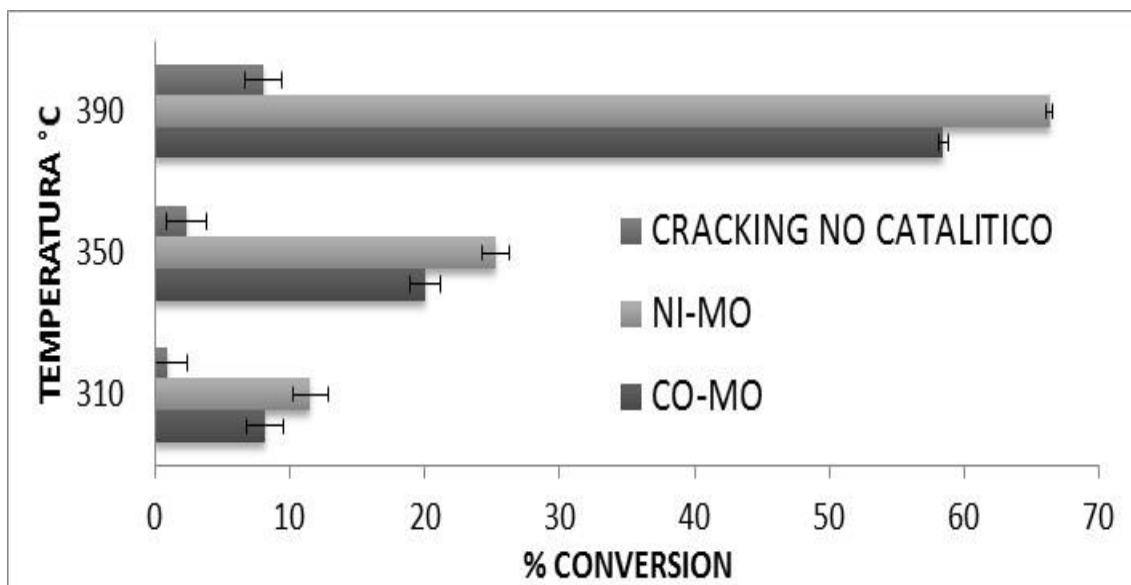


Figura 48. Porcentajes de conversión por FTIR de aceite de *Jatropha curcas L.* con WHSV 35.28 hr⁻¹.

4.2.2 RESULTADOS POR CG/MSD.

Las muestras líquidas hidrotratadas se sometieron a cromatografía de gases acoplado a espectroscopia de masa con el método de análisis descrito anteriormente. Cada muestra se cuantificó por duplicado, de la información generada por el instrumento de análisis arroja la siguiente información por parte del equipo figura 49.

A partir de los tiempos de retención de estándares de hidrocarburos analizados y del número de átomos de carbono contenidos en la cadena parafínica, se establece el tipo y tamaño de los compuestos obtenidos en el proceso de hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas L.* que en una etapa posterior fueron ordenados como se presentan de acuerdo a la siguiente tabla 29.

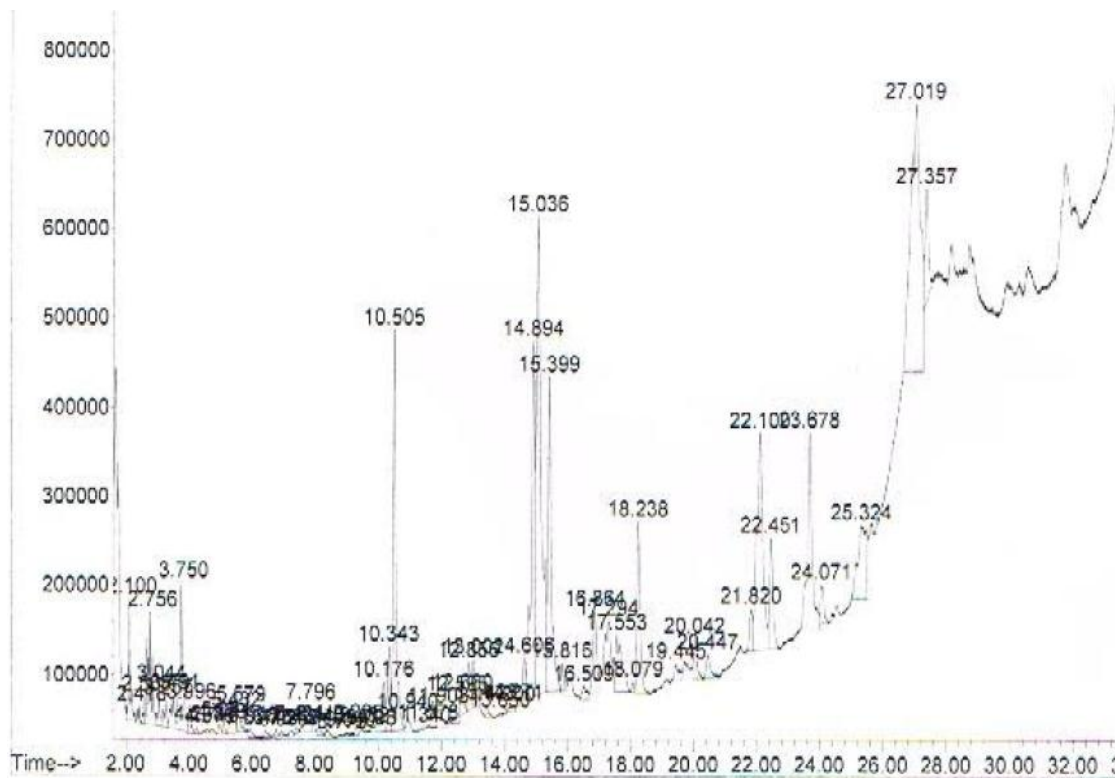


Figura 49. Reporte generado en porcentaje área con cromatograma y componentes más probables del espectro de iones.

En el anexo A.1 se tiene un ejemplo del formato de reporte que brinda el equipo de GC/MS. El reporte incluye el nombre de tres posibles compuestos que se asemejan al espectro de iones generado por cada componente separado e identificado por el equipo.

Tabla 29 Tiempos de retención de estándares de hidrocarburos líquidos.

Estándar	Tiempo de retención min	Rango de tiempos de retención para cada fracción de hidrocarburos		
nC6	1.362-1.402	Gasolina min	Turbosina min	Diésel min
nC10	2.146	0 a 2	2.2 a 13.2	13.4 a 50
nC16	13.445	<C10	C11-C16	>C16

Por cromatografía se analizó la conversión global de hidroconversión tomando como referencia el cromatograma del aceite de *Jatropha curcas L.* como blanco y posteriormente los

cromatogramas de muestras hidrotratadas, como productos de reacción a los picos nuevos generados. Los resultados de conversión se muestran en la figura 50 y 51.

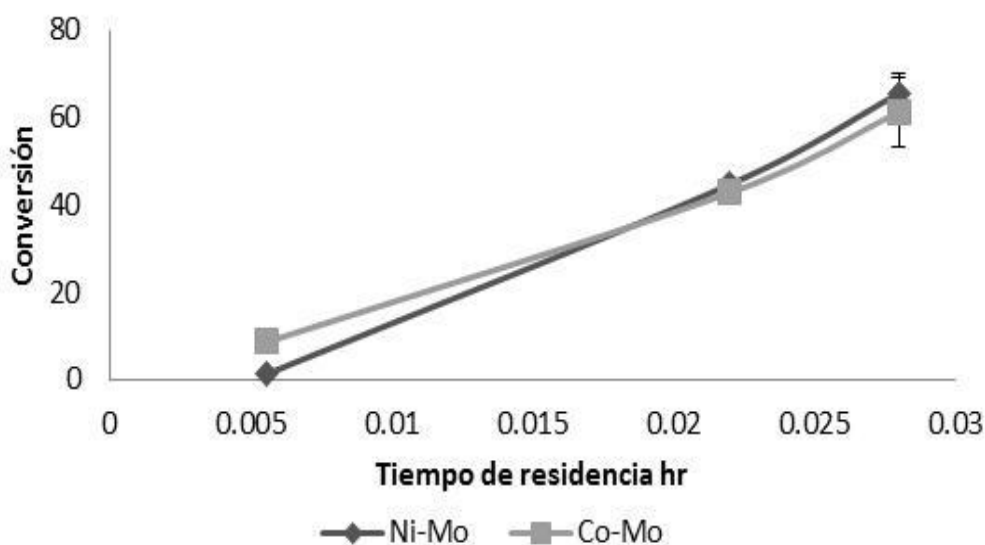


Figura 50 Conversión de aceite de *Jatropha curcas* en función del tiempo de residencia a temperatura de 390°C, para catalizadores HDS.

La conversión máxima alcanzada para catalizador de tipo Ni-Mo Y Co-Mo fueron de 65.69% y de 61.4% respectivamente, la conversión se incrementa conforme se incrementa el tiempo de residencia y la temperatura del reactor. El rendimiento de formación de hidrocarburos del orden de C15- a C18 se incrementa al aumentar la temperatura de reacción figura 52.

Para realizar el análisis de rendimiento y selectividad de todos los productos formados en las muestras líquidas hidrotratadas se tomó la técnica de agrupación para poder analizar la desaparición del total de los ácidos grasos y la formación de los diferentes compuestos tales como, compuesto oxigenados, alquenos, alcanos y aromáticos que son los mayoritariamente encontrados en los reporte por cromatografía.

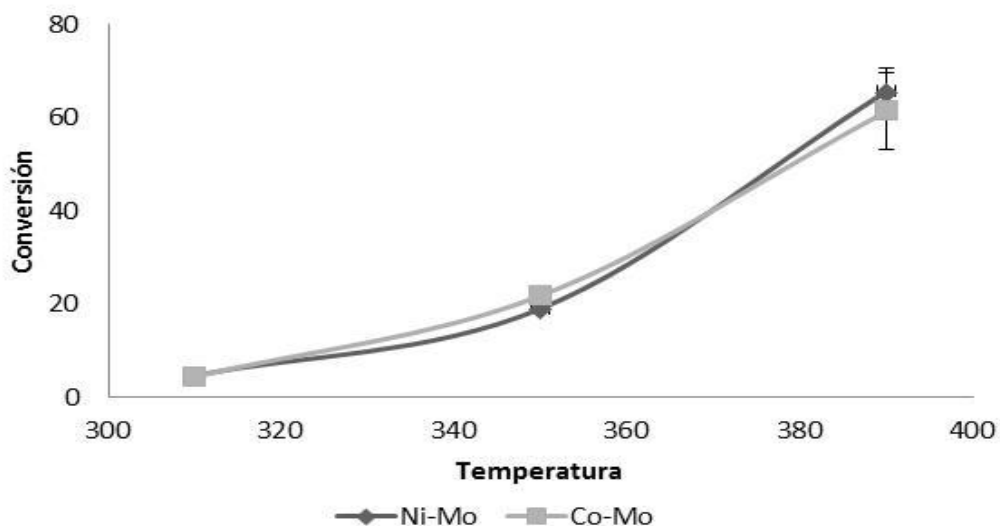


Figura 51. Conversión de aceite de *Jatropha curcas* en función de la temperatura a WHSV 35.28 hr^{-1} , para catalizadores HDS.

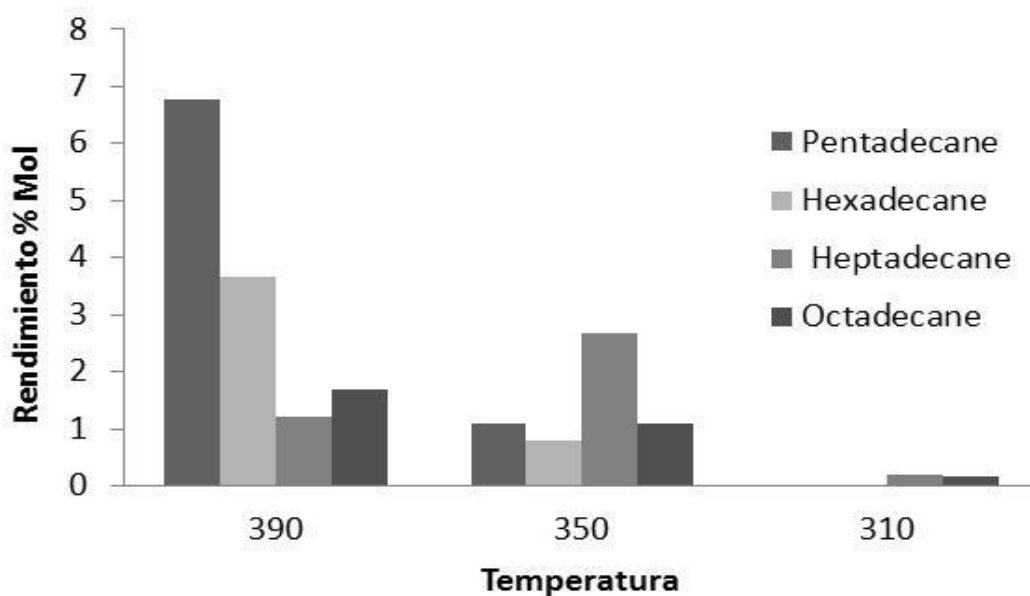


Figura 52. Rendimiento de formación de hidrocarburos en función de la temperatura a WHSV 35.28 hr^{-1} para catalizador de tipo Ni-Mo.

De los análisis por CG/MSD, se midió la actividad catalítica de transformación del triglicérido de aceite vegetal a hidrocarburos y selectividad para cada una de las fracciones formadas de compuestos intermedios y finales presentes en muestras líquidas hidrotratadas tomadas como referencia a los agrupamiento de ácidos grasos no convertidos, compuestos oxigenados,

alquenos, alcanos y aromáticos como productos de reacción. La otra forma de agrupación tomada en cuenta consistió en dividir los compuestos en fracciones de compuestos semejantes en longitud de cadena similares a cortes de hidrocarburos del orden del diésel, jet fuel y gasolinas que nos permitió conocer la orientación de la reacción.

Una forma para conocer la orientación del proceso de hidroconversión bajo que ruta de reacción es favorecida por el catalizador y las condiciones de operación es midiendo la relación C18/C17 que nos permite saber la orientación de la hidrodeshidrogenación/descarboxilación. En la figura 53 se observa que la relación presenta un máximo de 0.4 a temperatura de 350°C y luego tiende a disminuir para catalizador de tipo Co-Mo, mientras para el catalizador de tipo Ni-Mo la relación se mantiene en ascenso conforme se incrementa la temperatura. Kubicka y cols., [38] reportaron relaciones de C18/C17 de 4 hasta 16 que depende grandemente del tipo de catalizador y de las condiciones de operación una relación menor a uno implica una mayor selectividad hacia procesos de descarboxilación y descarbonilación mientras que una relación mayor a uno se favorece la vía de la hidrodeshidrogenación.

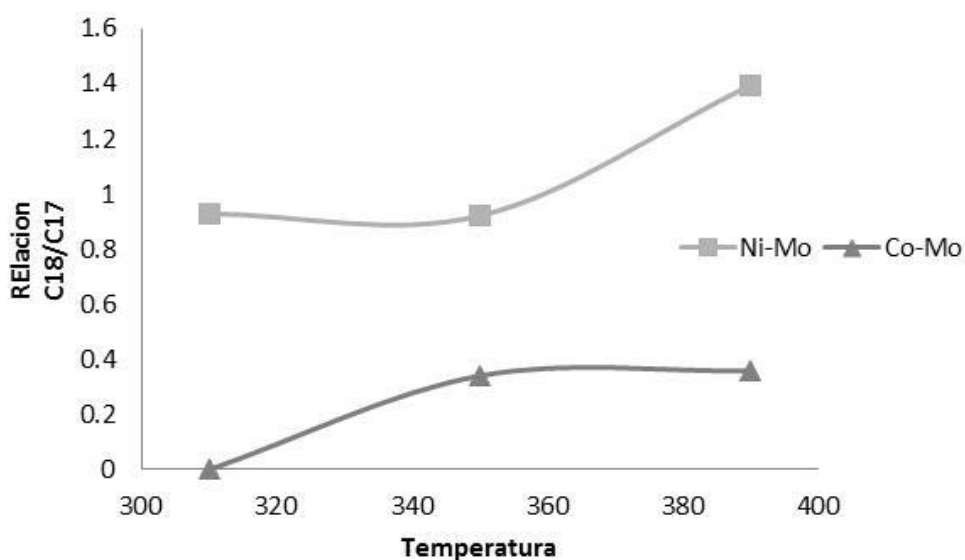


Figura 53. Relación de selectividad de C18/C17 en función de la temperatura, comparativo entre catalizadores HDS.

Existe una mínima selectividad de formación de compuestos aromáticos para ambos catalizadores, con mayor selectividad en formación de alcanos para catalizador Co-Mo y mayor selectividad de formación de alquenos para catalizador de tipo Ni-Mo. En los análisis de todas las muestras existe la presencia de los cuatro grupos funcionales. A temperaturas bajas y prevalece en su mayoría la presencia de ácidos grasos, conforme se incrementa la temperatura

empieza la formación de oxigenados y alquenos y en mínimas cantidades de alcanos y aromáticos figura 54.

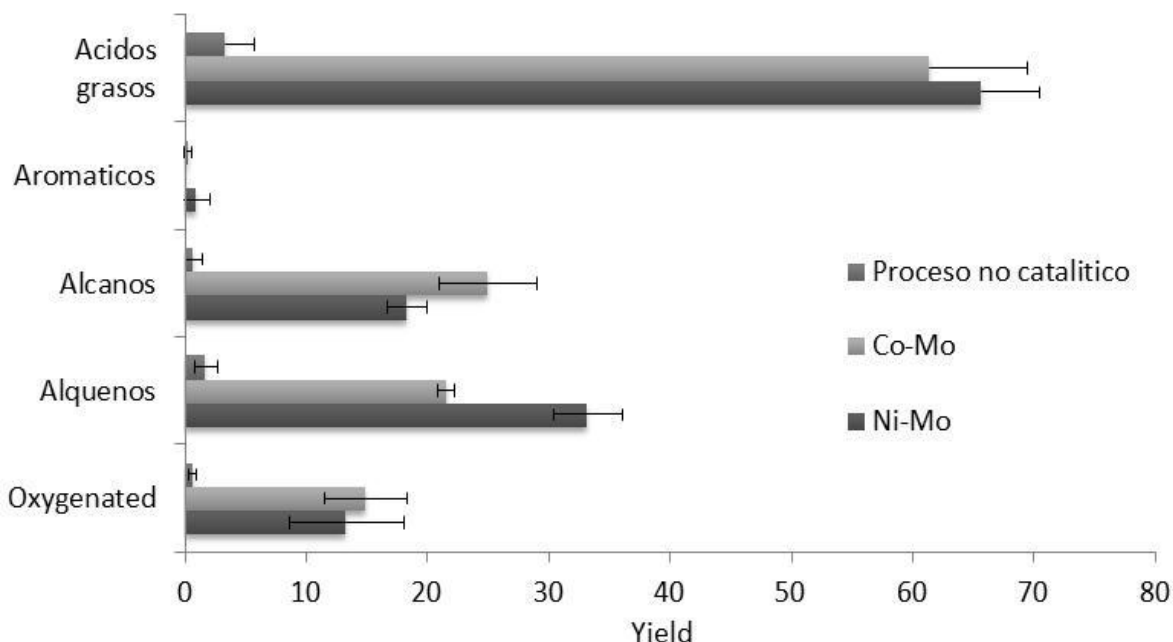


Figura 54 Actividad catalítica en productos de hidroconversión para ambos catalizadores HDS a 390°C y WHSV =35.28 hr⁻¹

Los rendimientos para los diferentes cortes de hidrocarburos es similar para ambos catalizadores HDS con una tendencia mayor hacia la formación de cadenas del orden del diésel en una proporción diésel /gasolina de 13.52 para catalizador de tipo Ni-Mo y de 4.81 para catalizador de tipo Co-Mo. Indicativo que existe una menor actividad de reacciones de cracking en catalizadores de tipo Ni-Mo figura 55.

Al realizar este comparativo con trabajos previos se observó que el trabajo realizado por Jitendra y cols., (2011) [136] presentan una fracción del 3-4% en hidrocarburos mayores a 18 carbonos y del 1% con hidrocarburos menor a 15 carbonos. Liu y cols., (2012) [93] al realizar el hidrotratamiento de aceite en desuso a temperatura de 350°C, presión de hidrógeno de 2MPa, LHSV 15.2 hr⁻¹, con diferente catalizadores del tipo Ru/H-Y y Ru/Al₁₃-Mont en un reactor tubular de diámetro interno de 1 cm y una longitud de 50 cm y una relación de hidrógeno aceite de 400ml/ml.

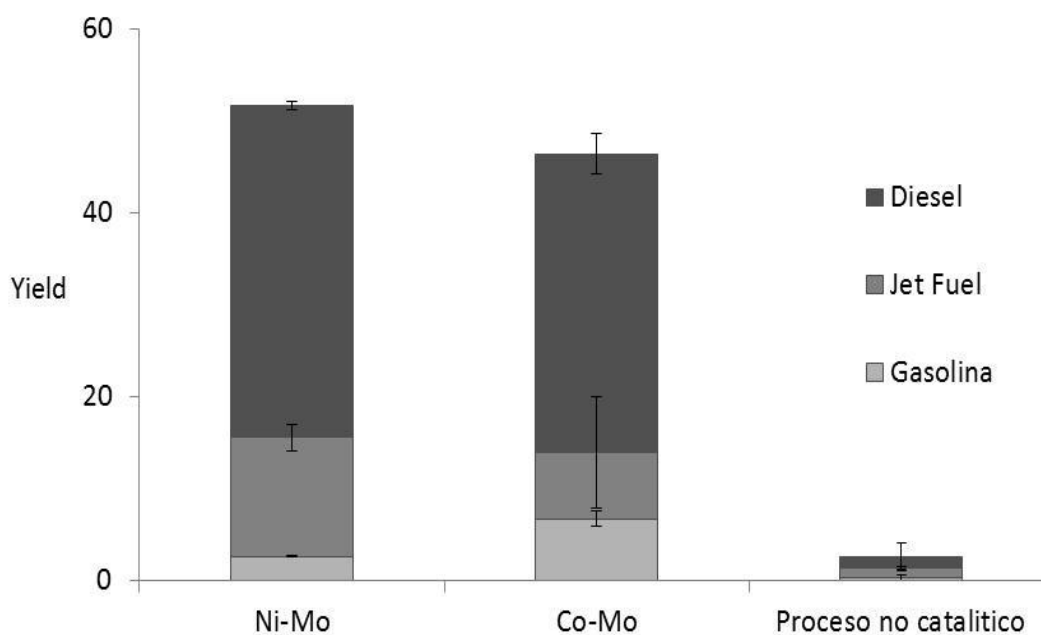


Figura 55 Rendimiento en cortes de hidrocarburos de muestras hidrotratadas para ambos catalizadores HDS a 390°C y WHSV =35.28 hr⁻¹

En su fracción líquida con un rendimiento del 82.1-84% obtuvieron una fracción de hidrocarburos del orden de las gasolinas del 42.5%, y del 56.5% para hidrocarburos comprendidos en fracciones de jet fuel y diésel. Considerando que ellos utilizaron grandes tiempos de residencia en comparación con los de esta investigación no hay gran diferencia en los resultados obtenidos en las fracciones de hidrocarburos.

La selectividad es afectada por el tipo de catalizador, temperatura y tiempo de residencia dentro del reactor, para ambos catalizadores la selectividad hacia hidrocarburos aumenta conforme aumenta la temperatura de reacción, el tiempo de residencia dentro del reactor tubular afecta la selectividad registrándose un incremento en el rendimiento hacia hidrocarburos conforme se incrementa el tiempo de residencia figuras 56, 57 y 58. Para catalizador de tipo Ni-Mo se obtuvo un rendimiento del 2.67% en fracciones de gasolina, 12.93% en fracción de Jet fuel y 36.1% en fracciones de diésel, mientras que con catalizador de tipo Co-Mo los rendimientos fueron 6.75% de fracciones de gasolina, 7.22% en fracciones de Jet fuel y 32.5% en fracciones de diésel.

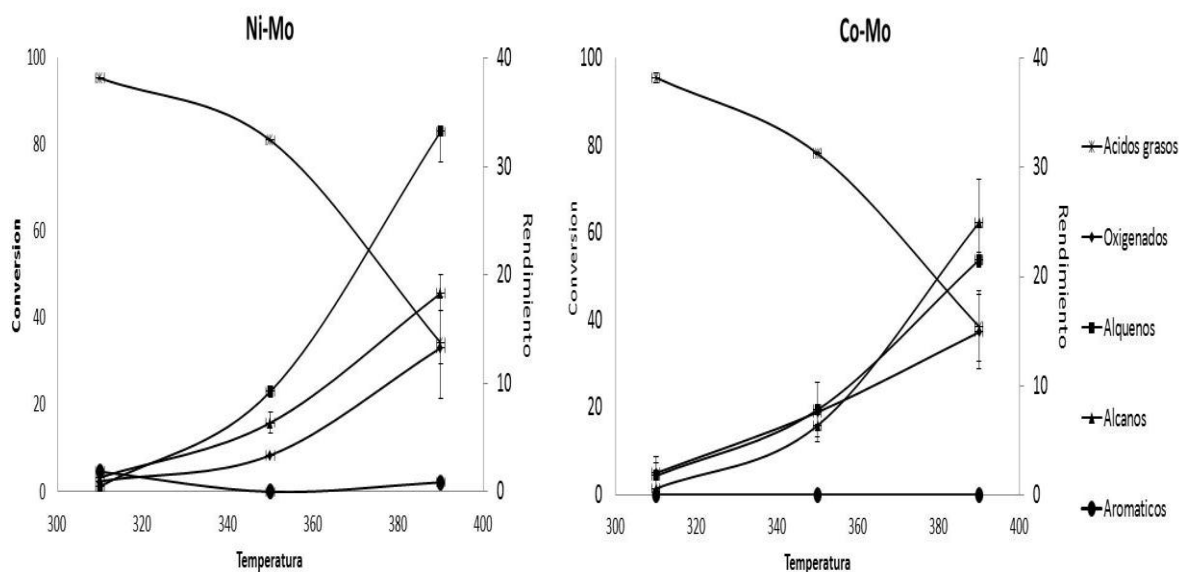


Figura 56 Efecto de temperatura en selectividad de grupos funcionales para catalizadores HDS a $WHSV=35.28 \text{ hr}^{-1}$.

Dentro de los compuestos oxigenados que se encuentran en mayor proporción son ácidos grasos libres de cadena corta tales como ácido hexanoico, heptanoico, nonanoico y decanoico, también existe la presencia de aldehídos de cadena larga como hexadecenal, heptadecenal, hexadecadienal y octadecadienal y en menor proporción se encuentran los alcoholes y cetonas como lo son octadecenol y pentadecanona, lo cual confirma el corrimiento de bandas de absorción registrado por FTIR en muestras hidrotratadas.

La actividad catalítica acida es mayor para el catalizador Ni-Mo lo que origina mayor conversión hacia compuestos insaturados 10% mayor que con catalizador Co-Mo y con un 2.5% mayor en la formación de compuestos aromáticos. A temperaturas de 360°C existe formación de hidrocarburos del orden del diésel pero conforme se incrementa la temperatura y el tiempo espacial ocurren reacciones de cracking secundarias lo que origina la formación de fracciones de jet fuel y gasolinas. Para el catalizador Co-Mo la selectividad es similar pero con mayor formación de alcanos alifáticos de cadena larga con una nula formación de aromáticos, que se ve reflejado en una mayor producción de cortes de gasolinas y jet fuel a temperaturas de 390°C en comparación con el catalizador Ni-Mo que se orienta hacia la formación de hidrocarburos de cadena larga.

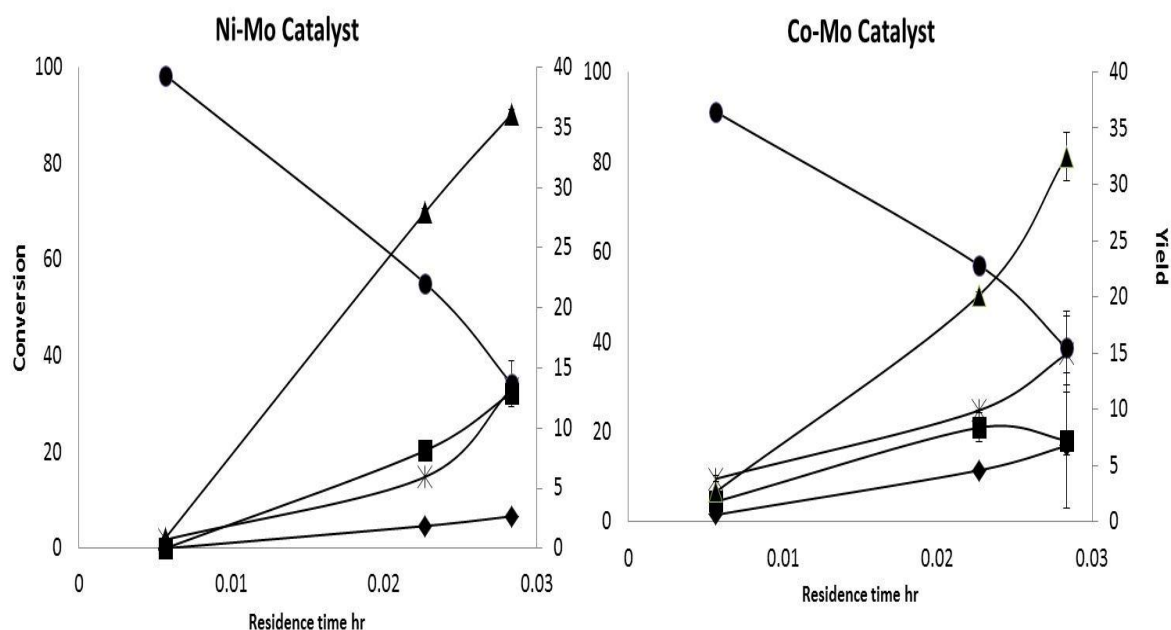


Figura 57. Efecto del tiempo de residencia en rendimiento en muestras hidrotratadas para ambos catalizadores con temperatura fija de 390°C Gasolina ◆; Jet fuel ■; Diésel ▲, Oxigenados ✱. Actividad catalítica ácidos grasos ●.

Para ambos catalizadores no existe una selectividad específica hacia un grupo o corte de hidrocarburo específico, lo cual implica que los catalizadores comerciales para procesos HDS no son selectivos, solo se ve favorecida las reacciones de hidrogenación, carbonilación y carboxilación conforme exista un incremento en la temperatura y tiempo espacial dentro del reactor.

La diferencia en los rendimientos para cada catalizador utilizado se debió principalmente a la presencia del níquel, en catalizadores Ni-Mo al ser un metal más electronegativo favorece las reacciones de insaturación y ciclación de los ácidos grasos, mientras que el de tipo Co-Mo favorece reacciones de cracking catalítico y saturación originando relativamente fracciones más ligeras conforme se incrementa el tiempo de residencia y temperatura.

Huber y cols., en el 2007 reportaron un máximo rendimiento cercano del 40 % para C₁₈ a 350°C, si se aumenta la temperatura este rendimiento disminuye hasta un 15% a temperaturas de 450°C y el rendimiento de C₁₆ y C₁₅ no se incrementa significativamente conforme se incrementa la temperatura que es alrededor del 5% para ambos, en el hidrotratamiento de aceite de girasol con catalizador Ni-Mo/Al₂O₃ a LHSV de 5.2 h⁻¹ y 50 atm de presión de H₂. Jitendra y cols., [136] obtuvo mayores rendimientos para C₁₈ del orden de 69% como valor máximo y como valor mínimo de 10.7% por el hecho de aumentar el flujo H₂ de 200 a 480 ml/min los

rendimientos para C_{16} y C_{15} variaron de 3.5 a 0.8 y de 7.8 a 1.5% respectivamente a las mismas condiciones de operación. Utilizando un catalizador Ni-Mo/ Al_2O_3 a temperatura de $300^\circ C$, presión de hidrógeno de 50 bar, WHSV 0.5 hr^{-1} con aceite de soya como material de inicio.

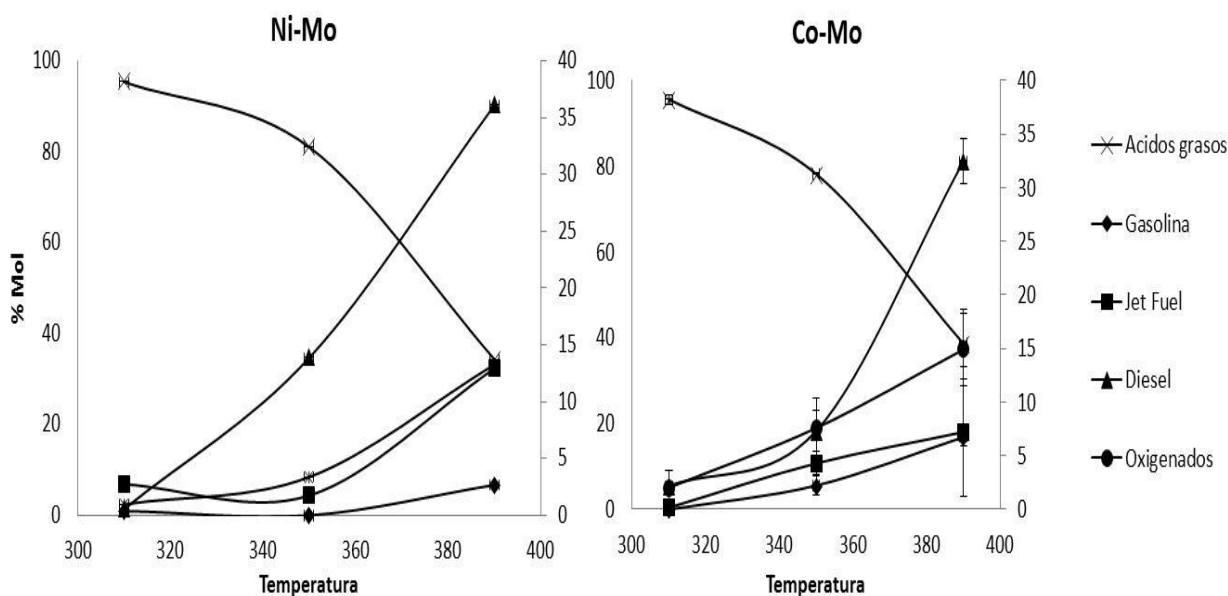


Figura 58. Efecto de la temperatura rendimiento de diferentes cortes de hidrocarburos en muestras hidrotratadas para ambos catalizadores WHSV= 35.28 hr^{-1} . Gasolina ♦; Jet fuel ■; Diésel ▲, Oxigenados●. Actividad catalítica ácidos grasos*.

Kubicka y cols., en el 2009 [30] reportaron relaciones de selectividad entre C_{18}/C_{17} con valores máximos de 16 a $290^\circ C$ relación que decrece conforme se incrementa la temperatura utilizando un catalizador Co-Mo/OMA en rangos de temperatura de $250\text{-}350^\circ C$ y presiones variables de $0.7\text{-}7\text{ MPa}$. Con un WHSV de 1.5 h^{-1} . Lui y cols., en el 2012 [93] obtuvieron cortes de hidrocarburos que dividieron en tres secciones $C_5\text{-}C_{10}$, $C_{21}\text{-}C_{20}$ y $>C_{20}$, La fracción intermedia es la que presenta la mayor selectividad del orden del 98.9% para un catalizador Ru/ SiO_2 y del 56.5% con un catalizador Ru/H-Y que presenta mayor acidez respecto al anterior. Utilizaron aceite de uso de cocina como materia prima bajo las siguientes condiciones, temperatura de $350^\circ C$, presión de hidrógeno de 2 MPa , relación H_2/aceite de 400 ml/ml , LHSV 15.2 hr^{-1} .

Realizado un comparativo con nuestros resultados obtenidos los hidrocarburos más abundantes fueron C_{15} , C_{16} , C_{17} y C_{18} para ambos catalizadores comerciales su selectividad se incrementa conforme se incrementa la temperatura de operación presentando valores máximos de 7.12, 3.66, 6.60 y 2.19% mol respectivamente de cada hidrocarburo. Presentando

rendimientos máximos de formación de alcanos totales de 51.7% y 46.48% para catalizadores de tipo Ni-Mo y Co-Mo respectivamente.

4.2.3 COMPARACIÓN DE TÉCNICAS DE ANÁLISIS

Se realizó un comparativo del grado de avance de reacción por FTIR y por CG/MSD, donde se observó (figura 59) que existe un mayor grado de avance por CG/MSD comparado por FTIR. A altas temperaturas no existe diferencia entre las conversiones registradas por ambas técnicas de análisis, al incrementarse la temperatura a 390°C existe diferencia entre las conversiones para el catalizador de tipo Ni-Mo mientras que para el catalizador Co-Mo no presenta diferencia entre las conversiones estimadas por ambas técnicas de análisis.

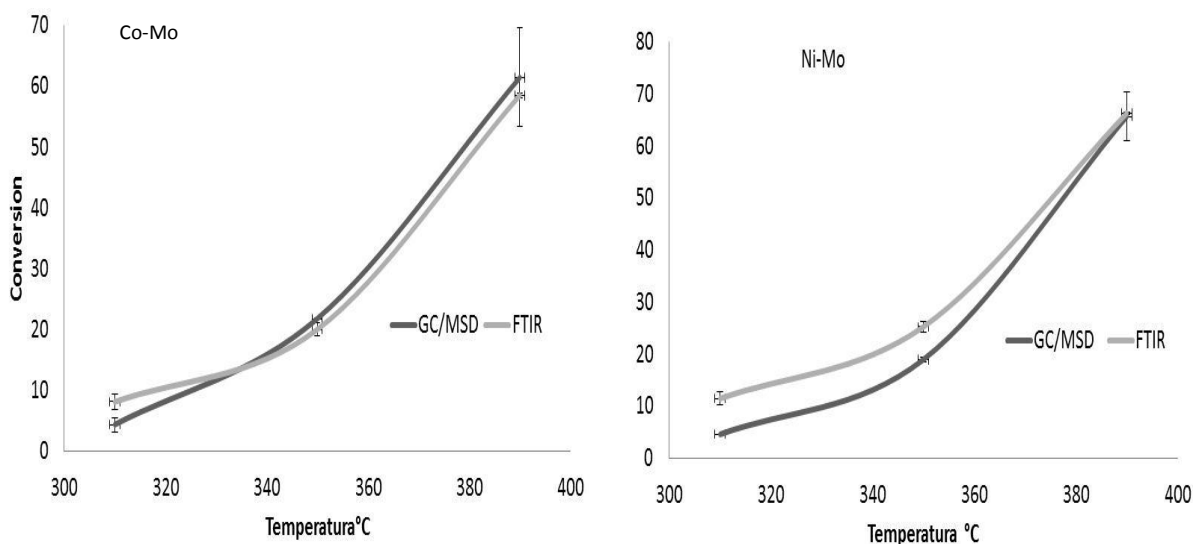


Figura 59. Comparativo de conversión FTIR – CG para cada catalizadores base Co-Mo/Al₂O₃ y Ni-Mo/Al₂O₃ a WHSV =35.28 hr⁻¹.

Este fenómeno se produce por la presencia del grupo OH (auxochromo) que altera la frecuencia y la intensidad de la absorción máxima causando un desplazamiento hacia frecuencias cortas a 1710 cm⁻¹, conocido como el efecto batocrómico. Estas nuevas estructuras tienen menor estabilidad que el correspondiente enlace de ácidos carboxílico por la ausencia de grupo hidróxido (Kubíčková y cols., 2010). Inconsistencias en los valores mediante la técnica de FTIR se sobrestiman a temperaturas de 310 ° C por la presencia de enlaces C=O de compuestos

similares. Se atribuye a la formación de ácido grasos de peso molecular pequeño en comparación con los triglicéridos contenidos como materia prima.

Con los resultados obtenidos de actividad y selectividad de las diferentes agrupaciones de grupos funcionales y cortes de hidrocarburos nos permite sugerir la formulación de un catalizador con mayor actividad acida e hidrogenante que nos permita orientar las reacciones hacia la formación de hidrocarburos lineales del orden del diésel.

4.3 SINTESIS DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES

De la formulación de catalizadores bifuncionales se aplicó la metodología propuesta por Ocaranza, [136] a partir del mezclado mecánico de la bohemia con la zeolita USY en las proporciones indicadas anteriormente. En la tabla 30 se muestran los resultados del peptizado y calcinado de la mezcla para la elaboración de la matriz USY/Al₂O₃. Con rendimiento de calcinación del 85% promedio.

Tabla 30. Eficiencia del proceso de calcinado del catalizador bifuncional USY/Al₂O₃.

Formulación	Peso extruido gr	Peso calcinado gr	Porcentaje de pérdida de peso %
Prueba 1 10% USY	1.3451	1.098	18.37
Prueba 2 10% USY	1.6774	1.366	18.6
Prueba 3 10% USY	1.5891	1.296	18.555
Prueba4 20% USY	1.10	0.84	23.6---

Posterior a esta etapa se determina el área superficial del catalizador Alúmina-USY Tabla 20 por medio del equipo BET y calcular la cantidad a preparar de las soluciones de ácido cloroplátinico y cloruro de paladio para ser incorporadas al catalizador por la técnica de impregnación incipiente. Tabla 31.

Tabla 31. Volumen de poro de matriz de catalizador bifuncional USY/Al₂O₃.

Soporte % USY	Volumen de poro (ml/gr)
5	0.44
10	0.45
20	0.46

Posterior a la impregnación de los metales, se procede al secado y calcinado del mismo sin rebasar la temperatura de sinterización de los metales Pt 570°C y Pd 500°C, evitando la formación de aglomerados que asegure una dispersión de los metales en la superficie del catalizador, sin considerar la homogeneidad del tamaño de partículas metálicas en el catalizador.

Tabla 32. Cálculo de volumen de solución de H₂PtCl₆ en función de volumen de poro de catalizador bifuncional.

Volumen de poro ml/gr	Catalizador gr	Contenido de metal %	Masa de platino gr	Masa de H ₂ PtCl ₆ gr	Sol H ₂ PtCl ₆ incorporada ml
0,45	1	0.05	0.0005	0.001050	0.145531
0.44	1	0.5	0.005	0.0105027	1.4570
0.46	1	0.1	0.001	0.002100542	0.284102443

Las formulaciones sintetizadas se presentan en la tabla 33, en la misma tabla se presentan las que fueron probadas en el proceso hidrot ratamiento de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente. Primeramente se utilizaron la formulaciones Pt (0), Pd (0)/ Al₂O₃ .(10%) USY y Pt (0), Pd (0)/ Al₂O₃ .(20%) USY para observar el comportamiento de la función acida sobre la hidroconversión del aceite y observar su actividad. Posterior a eso se utilizaron las formulaciones siguientes Pt (0.5%), Pd (0)/ Al₂O₃ .(20%) USY y Pt (0.01%), Pd (0)/ Al₂O₃ .(20%) USY para observar el comportamiento de la función hidrogenante tanto en altas como en bajas concentraciones del metal disperso. Estas pruebas se realizaron con la finalidad de poner discriminar las zonas máximas y mínimas de ambas funciones que reduce el número de pruebas a realizar y limita la zona de búsqueda de la relación función acida/función hidrogenante.

Tabla 33. Pruebas de hidroconversión catalítica con aceite de *Jatropha curcas L*

Formulaciones de Catalizador Bifuncional						
serial	catalizador	Presión psias	Temperatura °C	Masa de catalizador gr		
1	Pt(0%), Pd(0%)/ Al ₂ O ₃ .(0%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5		
2	Pt(0%), Pd(0%)/ Al ₂ O ₃ .(5%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5		
3	Pt(0), Pd(0)/ Al ₂ O ₃ - (10%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5	utilizada	
4	Pt(0), Pd(0)/ Al ₂ O ₃ - (20%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5	utilizada	
5	Pt (0.5%), Pd(0)/ Al ₂ O ₃ .(20%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5	utilizada	
6	Pt (0.05%), Pd(0)/ Al ₂ O ₃ .(20%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5	utilizada	
7	Pt (0.01%), Pd(0)/ Al ₂ O ₃ .(20%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5	utilizada	
8	Pt (0.1%), Pd(0)/ Al ₂ O ₃ .(20%)USY	400	310-390°C	0.1 y 0.5		

Tirena. [34] en el 2005 sintetizo tres catalizadores Cu-ZSM-5 H-ZSM-5 y H-Beta por impregnación incipiente para el cracking catalíticos de aceite de palma mostrando una mayor selectividad para fracciones de gasolina del 27.21% el catalizador H-ZSM-5 a pesar de tener menor acidez en comparación con el catalizador H-Beta. Bajo las siguientes condiciones de operación, temperatura de 500°C y WHSV de 2.5 hr⁻¹.

4.4 RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL PROCESO DE HIDROCONVERSIÓN DEL ACEITE DE *JATROPHA CURCAS* CON CATALIZADOR BIFUNCIONAL.

Se realizaron las pruebas de hidroconversión probando el catalizador sintetizado con únicamente dos porcentajes de Zeolita USY en alúmina 10 y 20% para observar el efecto que

tiene la actividad acida sobre el aceite. Posteriormente determinado cual relación Zeolita/Alúmina es la adecuada, se procede a incorporar moléculas de Platino (Pt) para agregar la función hidrogenante a diferentes fracciones en peso como lo señala la tabla 31. Una vez hallada la actividad metálica específica en el catalizador finalmente será incorporado el paladio como metal protector del paladio para retardar la perdida de actividad por la presencia de azufre.

4.4.1 RESULTADOS POR ESPECTROSCOPIA FTIR.

Se realizó un comparativo de muestras por espectroscopia de reflectancia totalmente atenuada, donde se contrastó la amplitud de los picos del aceite con la amplitud de los picos de las muestras tratadas. Para estandarizar las magnitudes de los picos de FTIR y establecer cuantitativamente la conversión, los datos se compararon con una curva de calibración de diluciones del aceite con hexadecano figura 35. Se determinó la reducción de los grupos carboxílicos de los ácidos grasos en un proceso de hidrodeshidrogenación del aceite de *Jatropha curcas* debido a la actividad catalítica de catalizadores bifuncionales.

Se observó un decremento en la intensidad de los picos característicos de los ácidos grasos en las muestras de hidroconversión, este fenómeno se registró para todas las condiciones de operación. Para poder discriminar el efecto del cracking no catalítico sobre el proceso de hidroconversión se corrió una prueba sin catalizador (figura 60) en las pruebas no se ve diferencia significativa entre los espectros con respecto al del aceite crudo lo que demuestra que no existe degradación térmica del triglicérido y el proceso solo se desarrolla únicamente en función del catalizador.

Del análisis por FTIR se observa un corrimiento a frecuencias bajas en el número de onda por la presencia de picos característicos de grupos carbonilo y carboxílico indicando la formación de compuestos con grupos funcionales parcialmente oxigenados como son cetonas y aldehídos que se consideran como los primeros productos intermedios generados en el proceso de hidroconversión, después de la desintegración del triglicérido. Esta información será corroborada por cromatografía de gases acoplado a espectroscopia de masas.

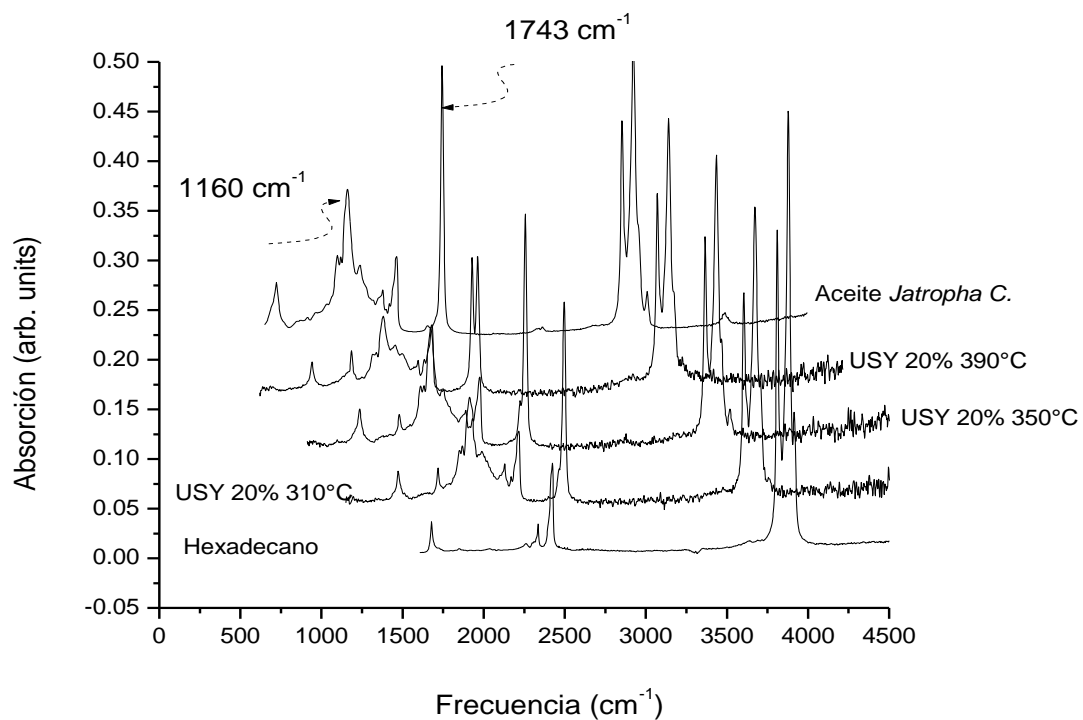


Figura 60. Espectros FTIR de aceite hidrotratado a diferentes temperaturas con WHSV de 3 min⁻¹ con un 20 % USY sin fase activa metálica.

El corrimiento de banda de absorción se registró con un número de onda de 1743 a 1710 cm⁻¹ correspondiente a grupos (C=O) figura 61 que a diferencia del grupo (C=O) de los ácidos grasos presenta una estabilidad menor como consecuencia de no tener el grupo (OH). La señal de este grupo incrementa su absorbancia al incrementarse la temperatura de operación del proceso de hidroconversión lo que indica que a mayor temperatura de operación existe mayor grado de reducción de ácidos grasos [8].

Se observa claramente que a mayor relación zeolita USY/ Alúmina existe una mayor actividad acida semejante a la de los catalizadores de tipo Co-Mo y Ni-Mo. Con conversiones por arriba del 60% a tiempos de residencia de 0.02834 hr. (figura 62). Se observa que al utilizar alúmina únicamente como catalizador la conversión es muy baja cercana al 5% mientras que al incorporar la zeolita en un 10% en peso se alcanzan conversiones del 20% a temperaturas de 350°C y del 32% a 390°C. Al utilizar un catalizador con el 20% en peso de zeolita la conversión asciende a 36% y 60% a temperaturas de 350 y 390 °C respectivamente.

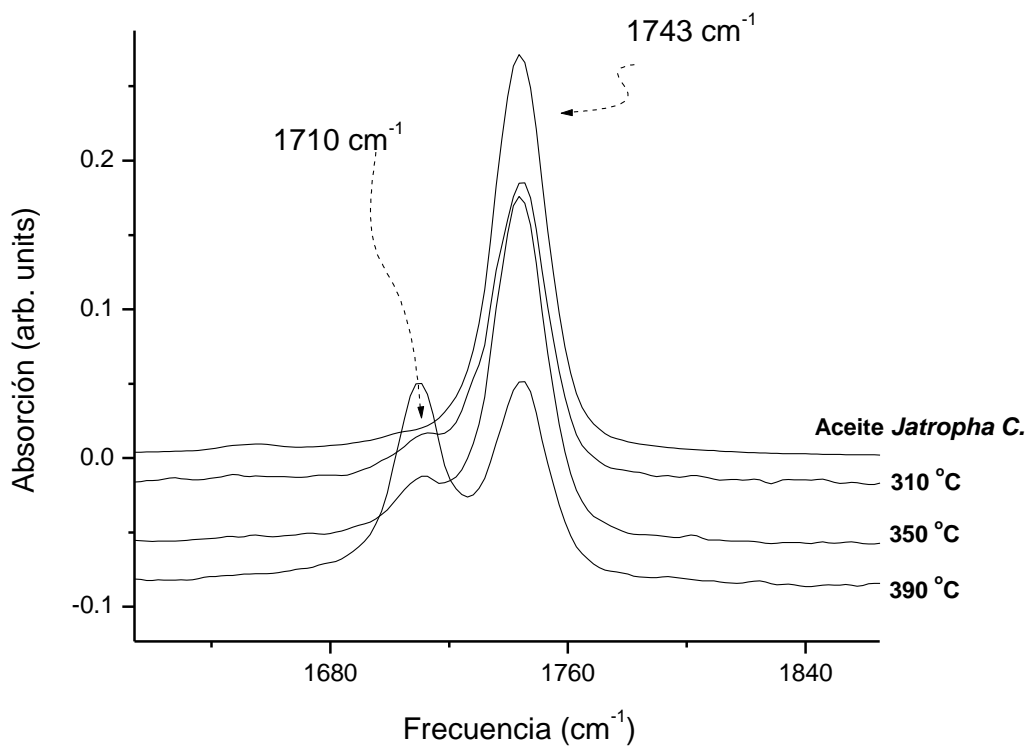


Figura 61. Desplazamiento de bandas de absorción en muestras hidrotratadas con catalizador USY al 20% sin fase metálica con WHSV de 35.28 hr^{-1} .

Resultados de actividad catalítica con la incorporación de Platino.

Al incorporar la función hidrogenante por medio de una sal de platino por la técnica de impregnación incipiente se incorporó cantidades específicas de platino como se estableció en la tabla 31 donde las formulaciones se probaron en el proceso de hidroconversión, generando los resultados que a continuación se describen.

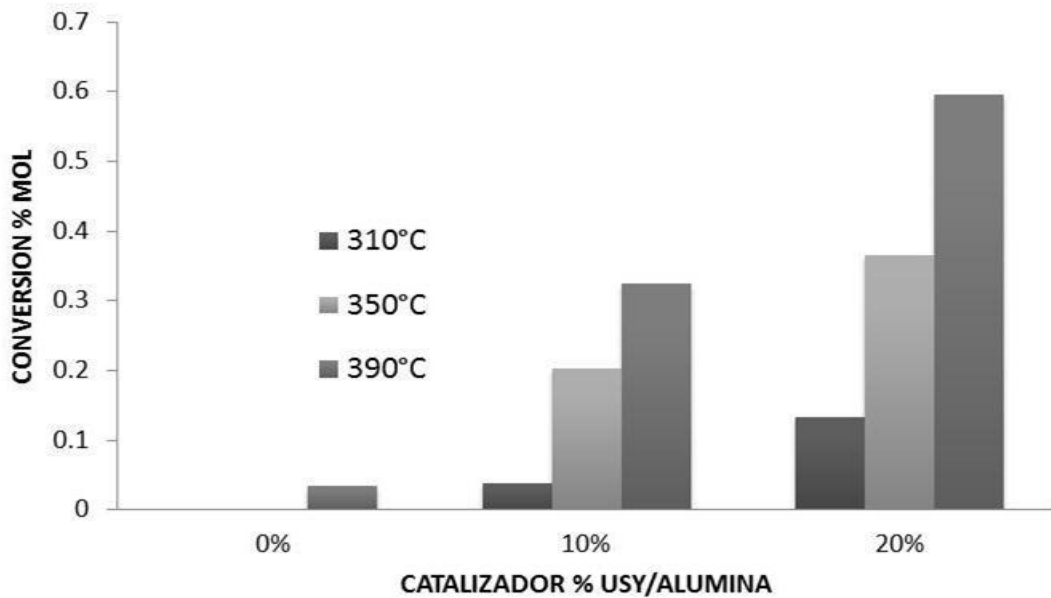


Figura 62. Actividad catalítica de Zeolita USY en diferentes porcentajes de carga en matriz con WHSV de 35.28 hr⁻¹.

Realizando un comparativo entre máximos de conversión para cada formulación del catalizador bifuncional a base de zeolita USY, el que presenta mayor actividad hacia la formación de hidrocarburos en la formulación con un 20% de zeolita USY con un porcentaje de Pt del 0.01% ya que a mayores porcentajes de la fase hidrogenante-deshidrogenante no permite la transición hacia la fase acida lo que da como resultado una saturación rápida de los ácidos grasos libres no permitiendo reacciones de cracking molecular (figura 63).

Utilizando porcentajes mayores de 0.05% de Platino existe una alta concentración de sitios metálicos hidrogenantes que saturan a los ácido grasos formando una fase sólida que inhibe su transporte hacia sitios catalíticos ácidos.

De las formulaciones probadas en la hidroconversión las que mostraron mayor actividad se muestran fueron la de Pt (0.5%), Pd (0)/ Al₂O₃.(20%) USY y Pt (0.01%), Pd (0)/ Al₂O₃.(20%) USY mostrando como máximas conversiones de 53 y 78% de conversión respectivamente a tiempos de residencia de 0.028 hr y temperatura de 390°C (figura 64).

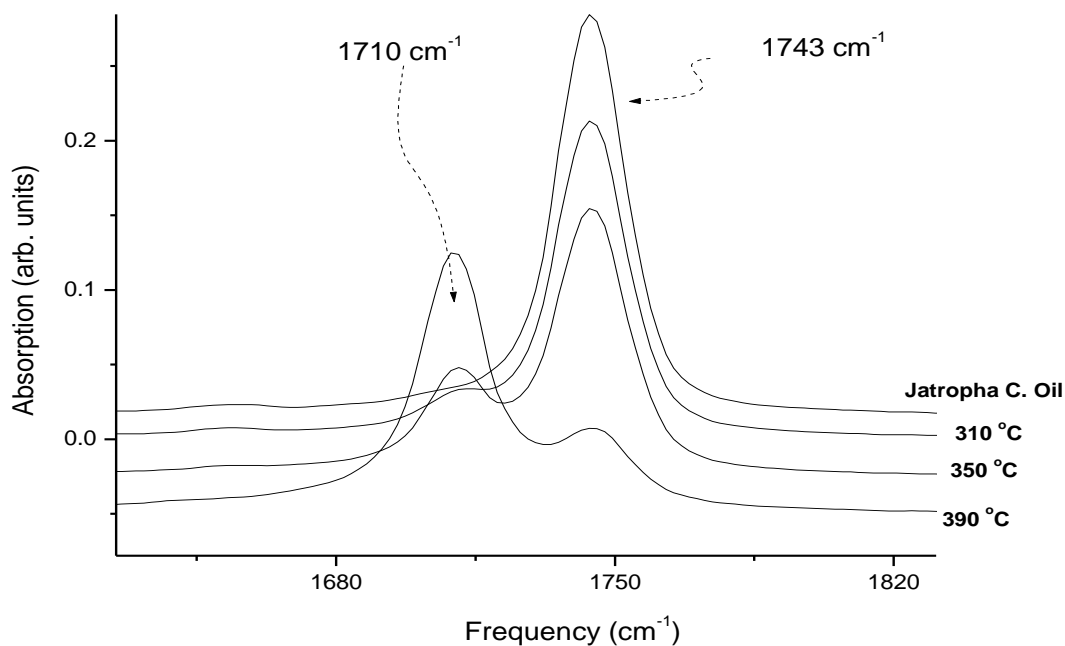


Figura 63. Desplazamiento de bandas de absorción en muestras hidrotratadas con catalizador USY al 20% y 0.01% de Pt con WHSV de 35.28 hr⁻¹.

Con la información generada del análisis por FTIR se observa que el catalizador bifuncional presenta actividad en el proceso de hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas L.* semejante a la reportada con catalizadores comerciales HDS. Es necesario realizar el análisis por cromatografía para observar la selectividad y rendimiento de los diferentes grupos funcionales y cortes de hidrocarburo.

4.4.2 RESULTADOS POR CG/MSD.

Como resultado del análisis por cromatografía se obtuvieron las conversiones globales de transformación que se presentan en la figura 65. Donde la actividad catalítica asciende conforme se incrementa la temperatura obteniéndose conversiones del 17.37% y del 58.5% para las formulaciones de Pt (0.5%), Pd (0)/ Al₂O₃.(20%) USY y Pt (0.01%), Pd (0)/ Al₂O₃.(20%) USY respectivamente a tiempos de residencia de 0.028 hr. A temperatura de 310°C y tiempo de residencia de 0.00566 hr. Las conversiones máximas alcanzadas son del 3.7% y de 17.5 a 350°C.

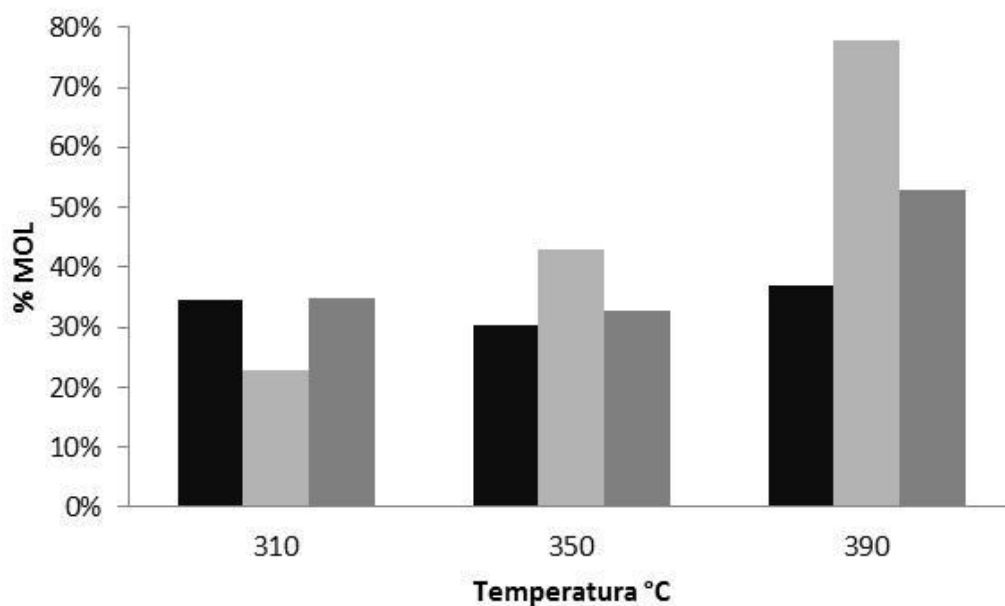


Figura 64. Comparativo actividad catalítica en muestras hidrotratadas por FTIR a diferentes temperaturas con catalizador bifuncional. ■ 0.01% Pt WHSV=176.4 hr⁻¹; ■ 0.01% Pt WHSV=35.28 hr⁻¹ ; ■ 0.05% Pt WHSV=35.28 hr⁻¹ .

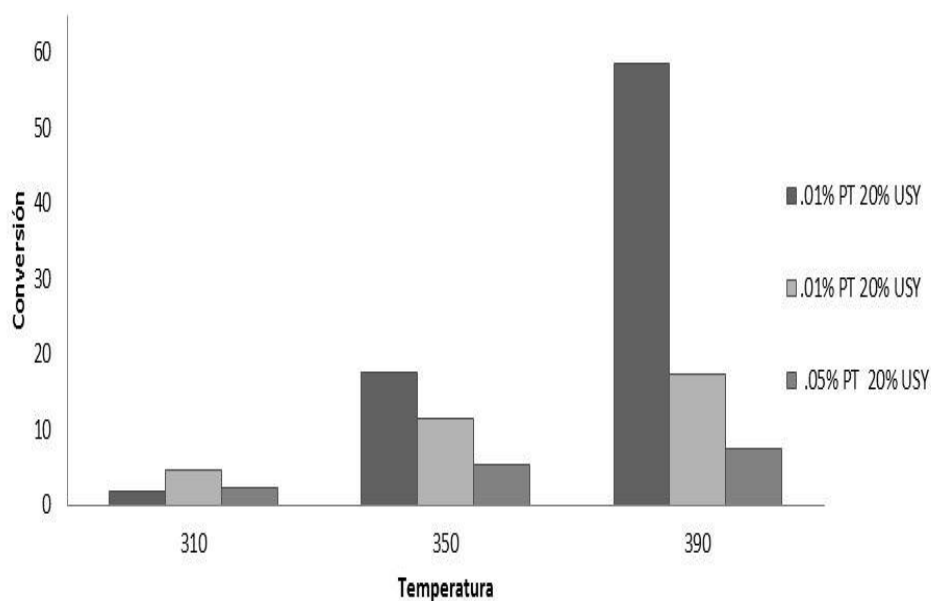


Figura 65. Conversión de hidroconversión con catalizador bifuncional en función de la temperatura y WHSV de. ■ 35.28 hr⁻¹, ■ 176.4 hr⁻¹, ■ 35.28 hr⁻¹.

Se ha reportado previamente la utilización de zeolitas de tipo USY, H-ZSM-5 y H-Beta para la formación de hidrocarburos de tipo renovable a partir de aceite de palma por las vía de cracking catalítico [34], [36] mostrando conversiones de 47.8%, 95.8% y 90.2% respectivamente con rendimientos en la fase líquida de 88.75%, 39.6% y 36.57% respectivamente esta diferencia se atribuye a la actividad acida presente en las zeolitas de 179, 195 y 350 $\mu\text{mol/gr}$ respectivamente lo que permite que los de mayor acidez presentan mayor actividad de cracking dando origen fracciones más ligeras del orden de los gases combustibles. Para nuestro caso la Zeolita USY al tener una mayor actividad acida que los catalizadores HDS tiene la posibilidad de tener una selectividad específica a cierto corte de hidrocarburos figura 66.

El análisis de grupos funcionales con catalizadores bifuncionales se realizó en función de la temperatura, donde se observa que el rendimiento de los alquenos se incrementa de un 8% a un 31% conforme se incrementa la temperatura de 350 a 398 $^{\circ}\text{C}$ al igual que los alcanos que pasan de un 4% a un 20% respectivamente. Mientras que los compuestos oxigenados presentan un rendimientos de 5.2 y 7.3% a las mismas temperaturas.

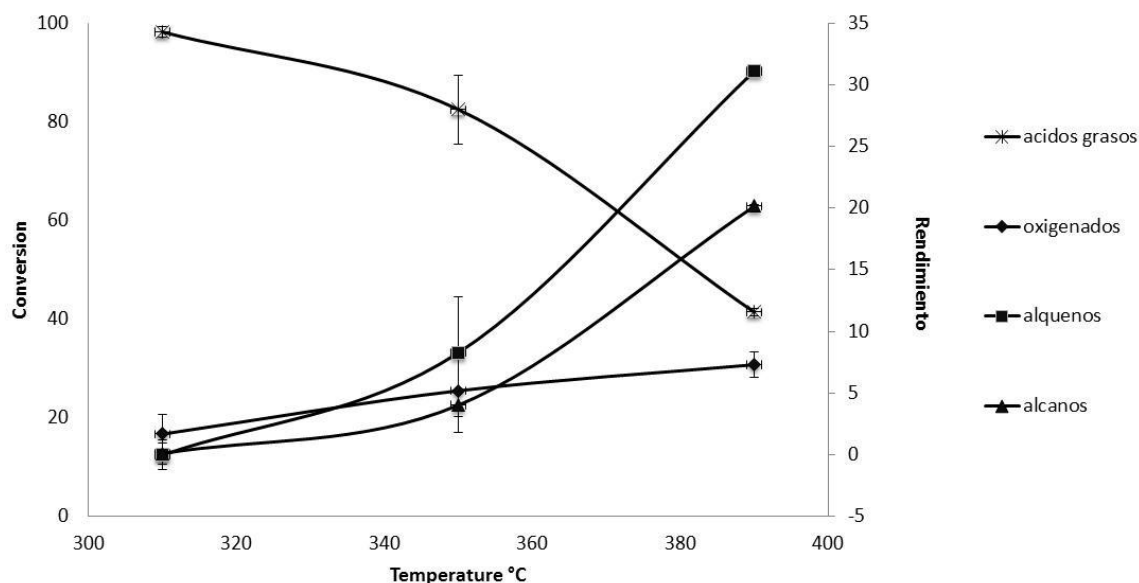


Figura 66. Actividad catalítica para aceite de *Jatropha curcas L.* Selectividad catalítica en grupos funcionales para catalizador bifuncional 20% USY Pt 0.01% a $\text{WHSV}=35.28 \text{ hr}^{-1}$.

4.4.3 ANÁLISIS DE CORTES DE HIDROCARBUROS.

El análisis por agrupamientos por cortes de hidrocarburos se realizó para observar la tendencia de formación de un grupo específico. A tiempos de residencia cortos existe una tendencia de

formación de hidrocarburos de longitud de cadena del orden del diésel, conforme se incrementa el tiempo de residencia y la temperatura existe una formación de hidrocarburos ligeros del orden del jet fuel y gasolinas, que es indicativo de etapas de cracking secundarios figura 67.

A WHSV de 176.4 hr^{-1} existe únicamente la presencia de cadenas de hidrocarburos del orden del diésel con un rendimiento del 5.81% y 10.25% para temperaturas de 350 y 390°C respectivamente. Al disminuir WHSV a 35.28 hr^{-1} estos rendimientos se incrementan a 9.63 y 37.85% respectivamente con la formación de cortes de jet fuel y gasolina que representan un juntos 2.1% y 12.35% para las mismas temperaturas.

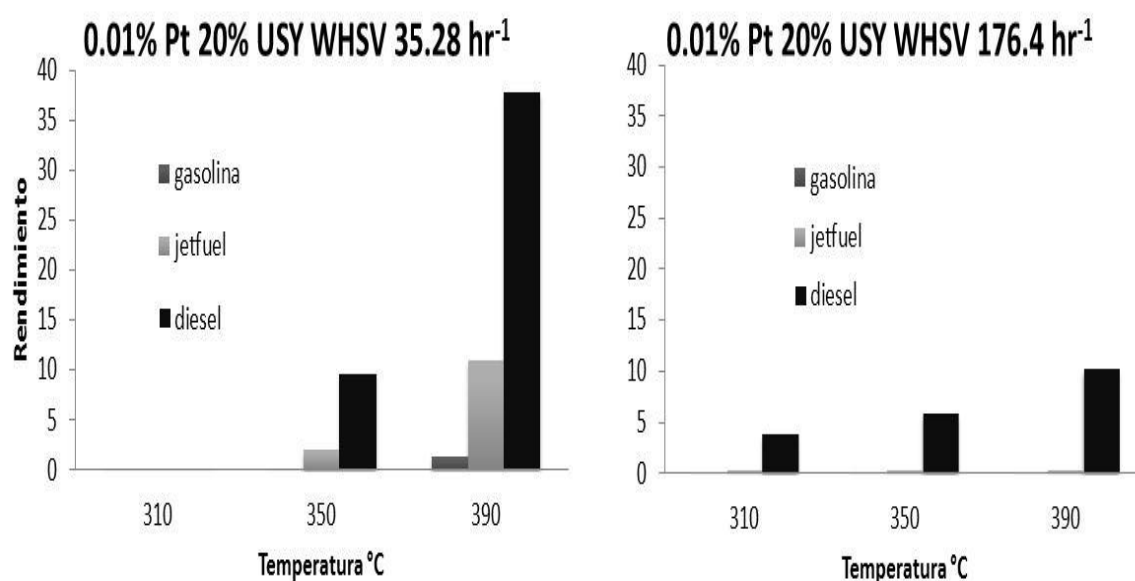


Figura 67. Rendimiento en cortes de hidrocarburos en función de la temperatura y WHSV con catalizador bifuncional al 20% USY Pt 0.01%.

La formación de grupos parcialmente desoxigenados se incrementa con la temperatura y tiempo de residencia fijados, estos grupos son considerados como intermediarios primarios de reacción de los ácidos grasos libres a olefinas y como productos secundarios de reacción a los alcanos y aromáticos como resultado de procesos de ciclación e hidrogenación de las olefinas. Los cortes de hidrocarburos formados presentan una alta selectividad hacia formación de cadenas del orden del diésel y en menor cantidad formación de cortes de jet fuel y gasolinas en una proporción de 6:1 y 21:1 respectivamente

4.4.4 COMPARATIVO DE TÉCNICAS DE ANÁLISIS.

Se realizó un comparativo del grado de avance de reacción por FTIR y CG/MSD, donde se observó figura 60 que existe un mayor grado de avance por FTIR en comparación por CG/MSD para las mismas muestras sin embargo, ambas técnicas de análisis coinciden en la formulación del catalizador con un 20% de zeolita USY con un porcentaje de Pt del 0.01% como la formulación de mayor actividad en el proceso. Discrepancias en valores por FTIR están sobrestimados por la presencia de compuestos con enlace C=O similar. Se atribuye a la formación de ácidos grasos ligeros de menor peso molecular comparado con los iniciales presentes en el triglicérido. Se sabe que en un proceso de hidroconversión ocurre primero el hidrotreatment antes que el hidrocracking por lo cual existe mayor actividad hidrogenante/deshidrogenante que actividad acida.

Por análisis FTIR los ácidos grasos ligeros los considera como reactivos por mantener vigente el enlace C=O mientras que por CG/MSD se consideraron como intermediarios de reacción ya que no forman parte del triglicérido inicial. Esta diferencia es observable a todas las temperaturas donde existe la presencia de otros grupos funcionales que hace que el seguimiento de reacción sea similar por ambas técnicas figuras 68.

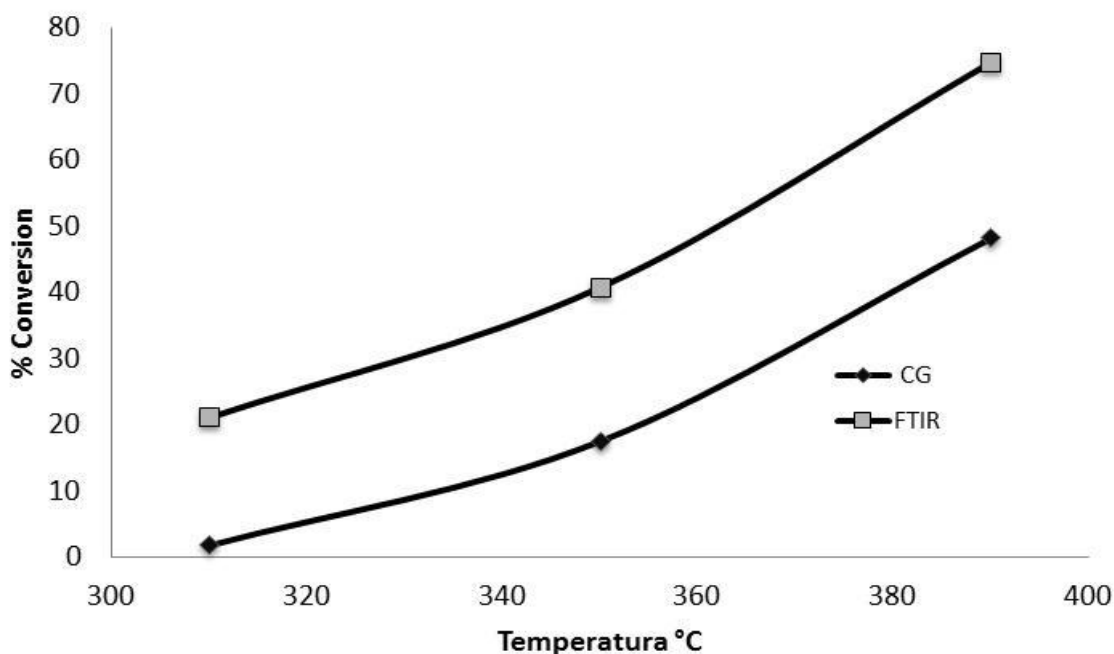


Figura 68. Comparativo de máxima conversión en muestras hidrotatadas por FTIR y CG/MSD a diferentes temperaturas con formulación 0.01% Pt 20% USY a WHSV=35.28 hr⁻¹.

4.4.5 COMPARATIVO ENTRE CATALIZADORES HDS Y BIFUNCIONAL SINTETIZADO.

La conversión de ácidos grasos hacia otros compuestos de las diferentes agrupaciones señaladas se muestra en la figura 69 donde se comparan las máximas conversiones obtenidas para cada catalizador utilizado en la hidroconversión. Indicando que el catalizador de tipo Ni-Mo presenta la mayor conversión a las mismas condiciones de operación atribuido a las propiedades reductoras del níquel metálico que atribuye otra vía alterna de reducción de los ácidos grasos de origen del aceite.

El catalizador bifuncional sintetizado con formulación 0.01% Pt y 20%USY/ γ alúmina que fue el que presento mayor actividad en el proceso de hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas* L. presenta mayor actividad hacia la formación de hidrocarburos similar a los catalizadores comerciales HDS con la ventaja de no formar especies aromáticas y una mayor hidrodeshidrogenación de los ácidos grasos libres. figura 70. Se reporta un rendimiento del 37.85% en comparación con el 36% con catalizador de tipo Ni-Mo, a las mismas condiciones de operación lo que indica que reacciones secundarias de cracking hacia la formación de hidrocarburos de cadena menor son más lentas.

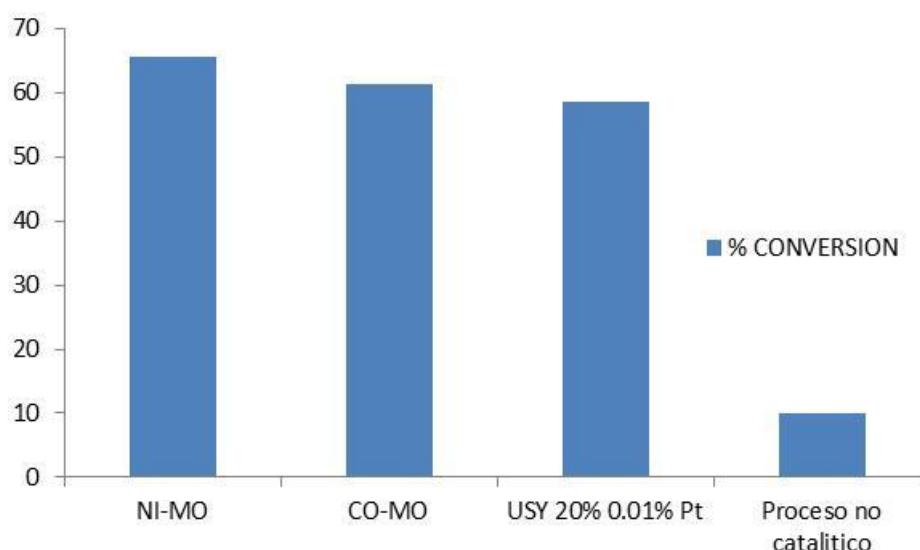


Figura 69. Comparativo de conversión máxima entre catalizadores HDS y 0.01% Pt y 20%USY/ γ alúmina a temperatura de 390°C y WHSV de 0.02835 hr⁻¹.

Respecto a la formación de los diferentes grupos funcionales con el catalizador bifuncional sintetizado presenta mayor selectividad hacia alquenos disminuyendo la presencia de compuestos oxigenados indicativo que la función hidrogenante es mayor que la función de cracking por no generar hidrocarburos de longitud de cadena corta en comparación con el catalizador de tipo Co-Mo figura 71.

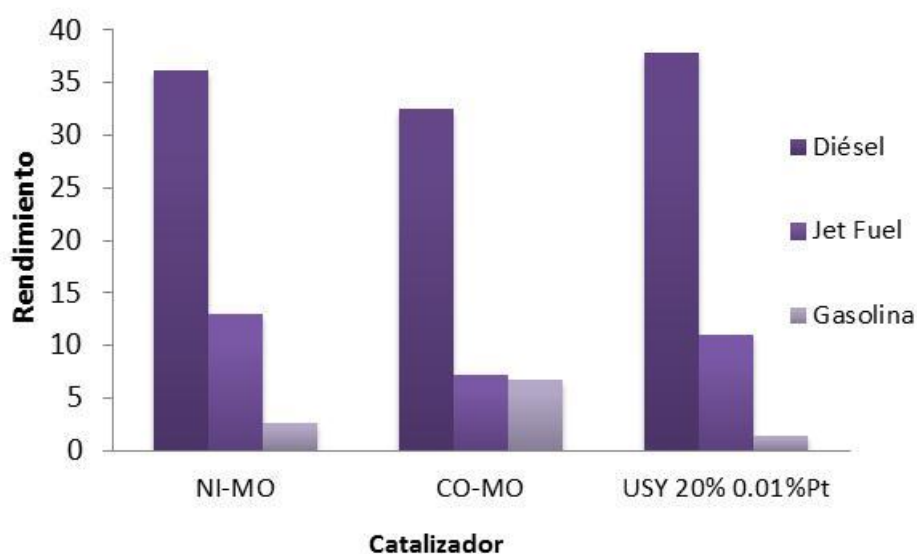


Figura 70 Rendimiento de formación de cortes de hidrocarburos en función del tipo de catalizador a temperatura de 390°C y WHSV de 0.02835 hr⁻¹.

Comparando la actividad catalítica en formación de intermediarios de reacción y cortes de hidrocarburos el catalizador bifuncional con formulación .01% PT .5 GR 20% USY tiene la misma actividad que el catalizador HDS de tipo Ni-Mo pero con mayor formación de alquenos y alcanos y nula formación de aromáticos, atribuido a su mayor actividad hidrogenante que aporta el platino.

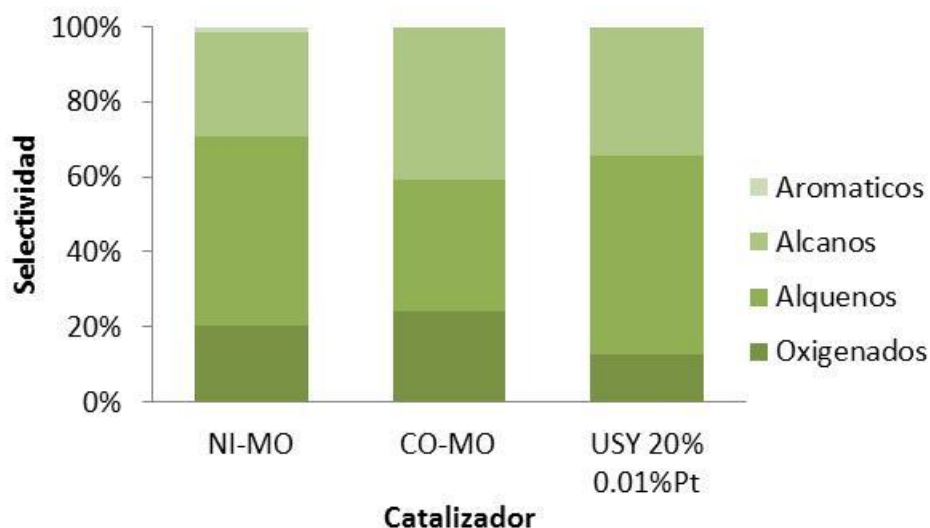


Figura71. Comparativo de porcentaje de rendimientos de grupos funcionales en muestras hidrotratadas con catalizadores comerciales y catalizador USY/ γ alúmina a 390°C y $WHSV=35.28 \text{ hr}^{-1}$.

Comparando los resultados con trabajos previos Alsobaai y cols., [36] con una zeolita USY como catalizador obtuvo rendimientos de 8.13 % de gasolina, Queroseno 7.16% y Diesel de 21.29%, mientras que Tirena [34], reporta una selectividad del 27.21% para fracciones de gasolina y un 9.78% de fracciones pesadas para la zeolita H-ZSM-5 y para la zeolita H-Beta reporta rendimiento del 19.87% para gasolinas y del 11.975 para fracciones pesadas. Yanyong L. [93] a partir de aceite usado de cocina reporta rendimientos de 42.8% para fracciones de gasolina y de 56.5% para raciones pesadas utilizado como catalizador Ru/H-Y, mientras que al utilizar el catalizador Ru/Al₁₃-Mont reporta rendimientos de 9.15% en raciones de gasolina y de 89.8% en fracciones pesadas.

4.5 ESTUDIO CINETICO DEL PROCESO DE HIDROCONVERSION.

La técnica de delplot es una herramienta que nos permite discernir sobre la categoría de los productos de reacciones de orden primario, secundario o de orden superior.

El primer rango delplot nos permite separar los productos primarios de los no primarios para cualquier orden de reacción. Los productos secundarios pueden ser separados de productos terciarios utilizando rangos de orden superior

La técnica utiliza gráficos de selectividad (rendimiento molar de productos dividido entre la conversión del reactante limitante) en el eje Y contra la conversión en el eje X de la gráfica generada. Dado que la velocidad inicial de formación de los productos primarios es finita, la delplot da una intersección finita. Para un producto no primario, la velocidad inicial es cero, y por lo tanto, genera una intersección a cero [133, 134].

Del análisis por la técnica de delplot realizada en los datos de selectividad para cada grupo funcional y cada tipo de catalizador comercial. Se observa que los que representan una velocidad inicial de cero son los grupos funcionales de aromáticos y alcanos lo que indica que estos son los productos no primarios en el proceso de hidoconversión, mientras que los grupos de compuestos oxigenados y alquenos muestran una velocidad inicial finita lo que demuestra que son los primeros compuestos en formarse después de la ruptura del triglicérido inicial figuras 72 y 73.

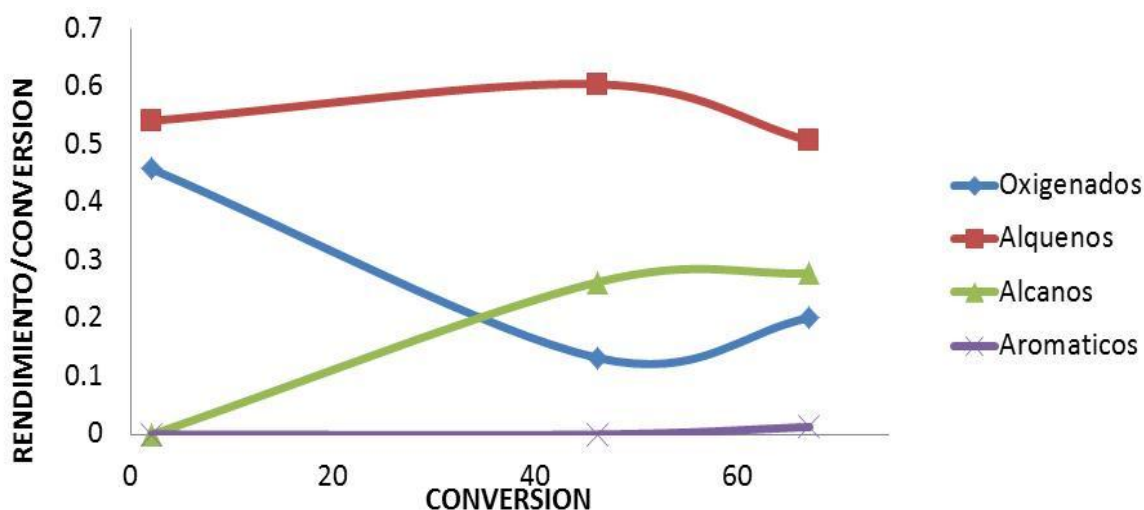


Figura 72. Grafico Delplot de primer orden para grupos funcionales utilizando catalizador de tipo Ni-Mo a temperatura de 390°C.

El comportamiento de respecto a la técnica delplot presenta una velocidad inicial finita para los grupos funcionales de compuestos oxigenados y alquenos para ambos catalizadores, mientras que los grupos de compuestos aromáticos y alcanos muestran una velocidad inicial de cero que es indicio que son compuestos secundarios.

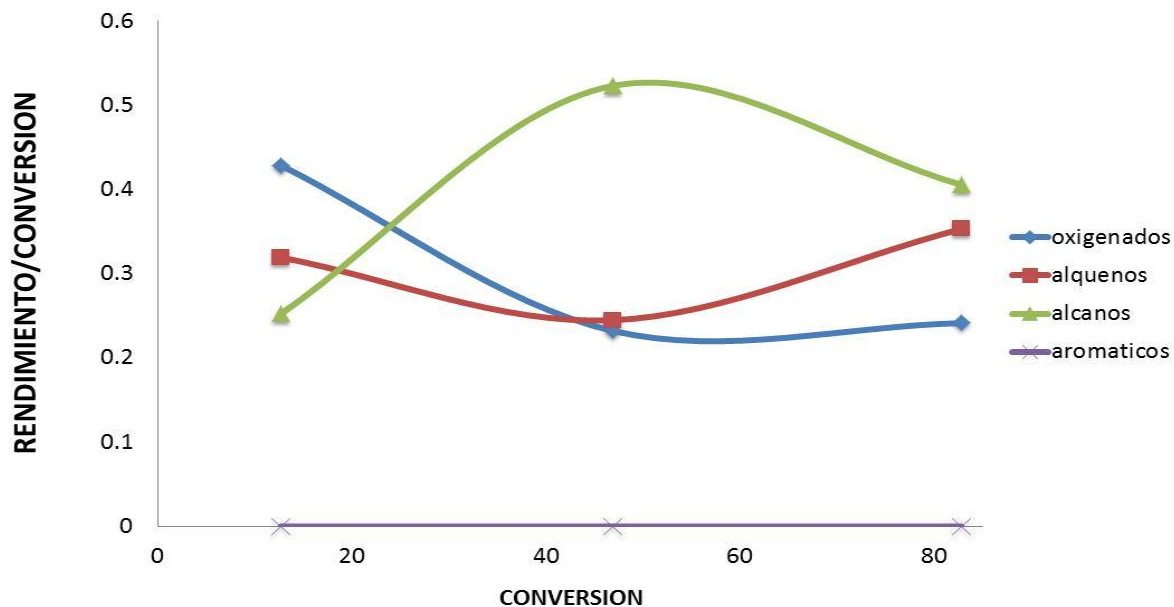


Figura 73. Grafico Delplot de primer orden para grupos funcionales utilizando catalizador de tipo Co-Mo a temperatura de 390°C.

La técnica delplot también fue aplicada a la clasificación de cortes de hidrocarburos a partir de la selectividad de cada uno de ellos en cada uno de los tratamientos realizados figuras 74 y 75. El análisis se realizó para ambos catalizadores bifuncionales, resultados muestran que los productos primarios de formación son los cortes de hidrocarburos del orden del diésel que únicamente muestran una velocidad inicial finita para ambos catalizadores comerciales HDS.

Para los otros cortes de hidrocarburos de menor longitud de cadena de gasolina y jet fuel muestran una velocidad inicial de cero lo que indica que su formación se realiza en una segunda etapa de reacción posterior figuras 74 y 75

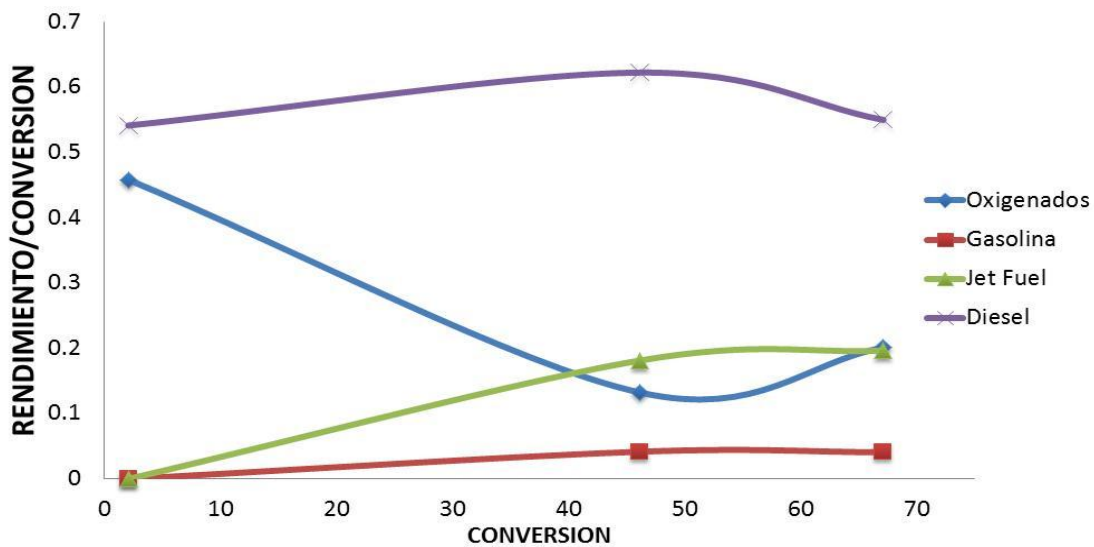


Figura 74. Grafico Delplot de primer orden para cortes de hidrocarburos utilizando catalizador de tipo Ni-Mo a temperatura de 390°C.

La velocidad de formación inicial para compuestos secundarios empieza con rendimientos de cero, mientras que las velocidades iniciales de los compuestos primarios presentan valores en los rendimientos a conversiones bajas. Lo que demuestra en ambas graficas de cadenas de hidrocarburos de cadena larga son los primeros hidrocarburos formados en el proceso de desoxigenación de los acidos grasos libres.

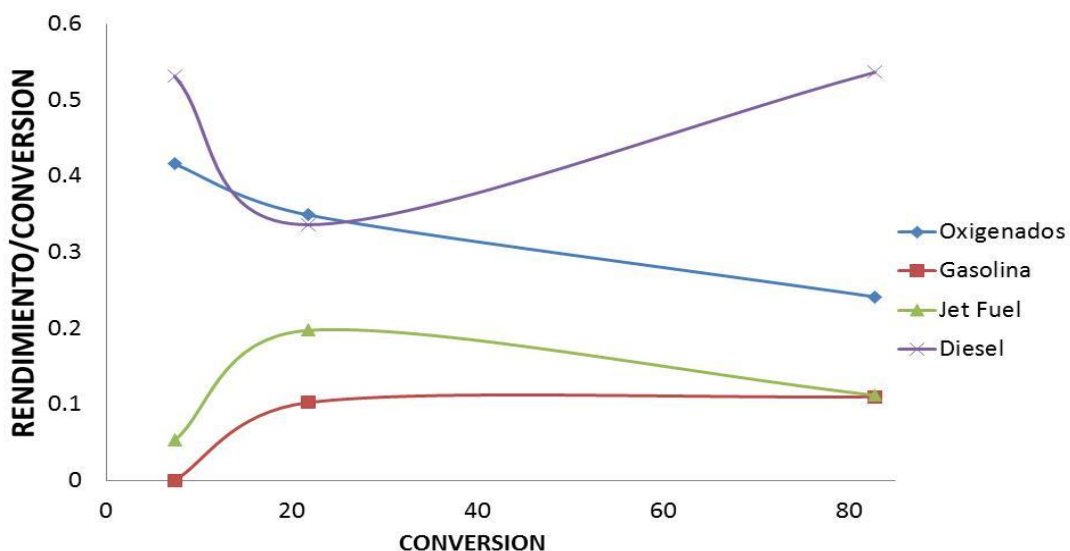


Figura 75. Grafico Delplot de primer orden para cortes de hidrocarburos utilizando catalizador de tipo Co-Mo a temperatura de 390°C.

El mecanismo de reacción de hidroconversión de aceites vegetales es complejo, por la presencia de diferentes tipos de ácidos grasos tanto saturados como insaturados y de diferente longitud de cadena. Quedan origen a diferentes compuestos que son rápidamente adsorbidas por ambos sitios catalíticos ácidos y metálicos. Las reacciones principalmente efectuadas en los procesos de hidroconversión se enlistan a continuación.

Hidrodesoxigenación (HDO)

La hidrodesoxigenación de aceites y grasas de origen vegetal o animal, o mezclas que contienen triglicéridos y/o ácidos grasos, son convertidos por descarboxilación/descarbonilación por medio un catalizador másico soportado que comprende una fase activa constituida por al menos un elemento del grupo VIB por ejemplo molibdeno o tungsteno y por al menos un elemento del grupo VIII como son níquel y cobalto, en forma de sulfuro figura 76.

Realizándose el proceso de reacción a una temperatura comprendida entre 120 y 450°C, a una presión comprendida entre 1 MPa y 10 MPa, a una velocidad espacial horaria comprendida entre 0,1 h⁻¹ y 10 h⁻¹ en presencia de una cantidad total de hidrógeno mezclada con la carga tal que la razón hidrógeno/carga comprendida entre 50 y 3.000 Nm³ de hidrógeno/m³ de carga.

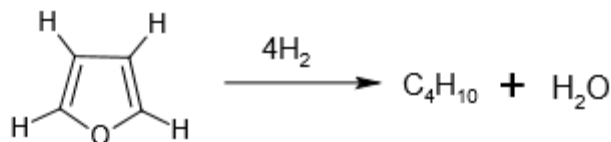


Figura 76. Reacción de hidrodesoxigenación.

Descarboxilación

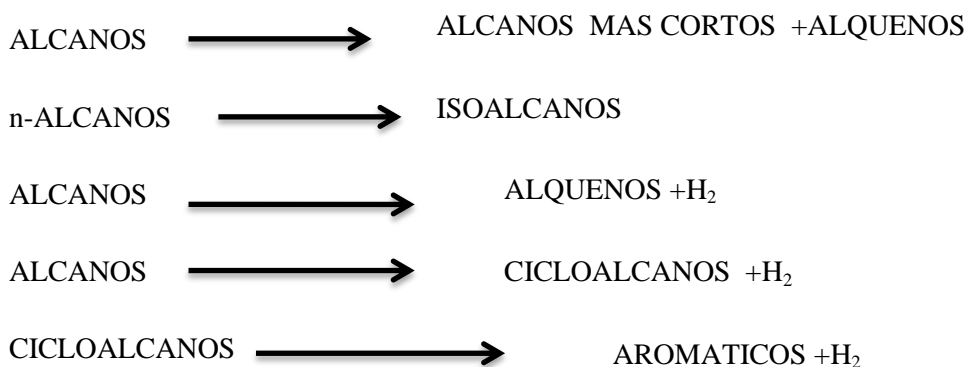
Los ácidos carboxílicos ordinarios son estables por encima de 200 °C que poseen un enlace múltiple en posición β respecto al carboxilo experimentan suavemente una pérdida de dióxido de carbonos a temperaturas entre 100 y 200 °C para dar un producto descarboxilado. La pérdida de un grupo carboxilo es similar a la pérdida de un protón.

Craqueo catalítico

El craqueo o ruptura (cracking) consiste en someter al queroseno y al gasóleo (gasoil) a temperaturas elevadas para que moléculas largas se rompan y se reestructuren dando alcanos

más cortos, alquenos, isómeros de cadena ramificadas, ciclo alcanos, hidrocarburos aromáticos e hidrógeno.

Craqueo y sus transformaciones:



Cracking térmico

El cracking térmico es un proceso de transformación de Hidrocarburos que pone a la temperatura como agente de activación. Es un proceso destructivo mediante el cual las grandes moléculas son descompuestas térmicamente en otras más pequeñas de menor punto de ebullición.

Hidrogenación

Los alquenos reaccionan con H₂ en presencia de un catalizador metálico para producir los alcanos saturados correspondientes como productos de adición figura 77.

Mecanismo de reacción de hidrogenación.

1. El hidrógeno molecular se absorbe en la superficie del catalizador y se disocia en átomo de hidrógeno.
2. Los alquenos se absorbe en la superficie del catalizador, utilizando su enlace π para formar un complejo con los átomos metálicos.
3. Se transfieren un segundo átomo de carbono de los alquenos, formando un intermediario parcialmente reducido con un enlace π carbono metal.
4. Se transfieren un segundo átomo de hidrógeno del metal al segundo carbono, dando un alcano como producto regenerando un catalizador .debido a que ambos hidrógenos son transferidos a la misma cara del alqueno, la reducción tiene una estereoquímica sin. [135].

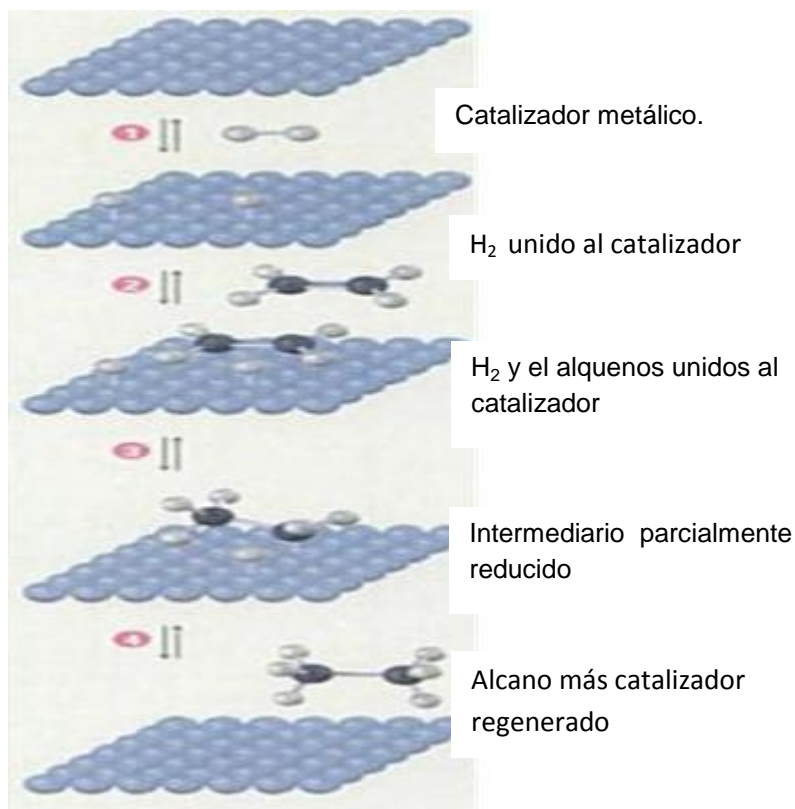


Figura 77. Mecanismo de reacción del proceso de hidrogenación catalítico.

Realizando un análisis cinético de los compuestos más abundantes de cada uno de los agrupamientos se observa que la tendencia de formación de cada uno de ellos es ascendente y a partir de las gráficas delplot de indica que el primer compuesto formado es el heptadecenal que por medio de reacciones de descarboxilación pasa a formar el alcano respectivo, posteriormente este se somete a procesos de deshidrogenación, generando alquenos, que sufren un cracking secundario por química del ion carbenio que posteriormente se satura a formar alcanos de cadena corta figura 78.

Por lo tanto el mecanismo de reacción que se propone es la siguiente figura 79. A partir del triglicérido por reacciones de hidrógenolisis se forman los ácidos grasos libres que por medio de dos vías la reducción y cracking catalítico se forman compuestos oxigenados, que posteriormente por vías de hidroxigenación y descarboxilación existe la formación de alquenos y alcanos que por medio de reacciones de hidrogenación/deshidrogenación generan un gran gama de hidrocarburos de diferente longitud de cadena, aromáticos e isoparafinas.

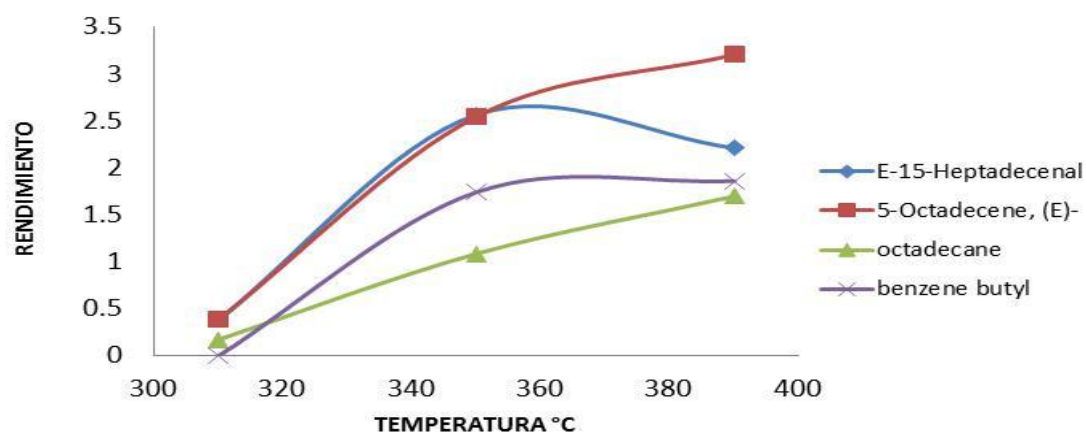


Figura 78. Cinética de formación de principales compuestos de reacción de cada agrupamiento en función de la temperatura para catalizador de tipo Ni-Mo a WHSV 35.28 hr⁻¹

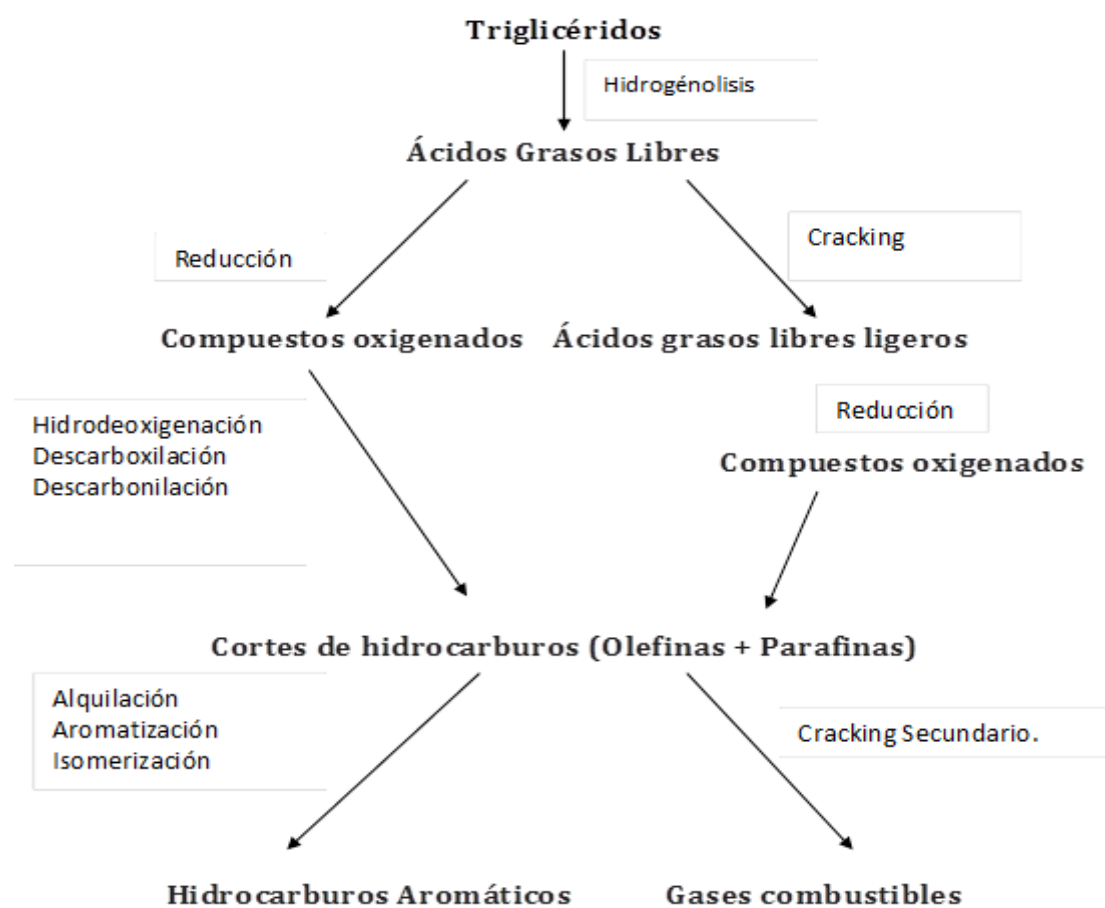


Figura 79. Vías de reacción propuestas para el proceso de hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas*.

4.6 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS.

Los modelos cinéticos desarrollados para procesos de hidrotreatmento a partir de datos experimentales cuentan con una gamma diferente de parámetros cinéticos a determinar, definidos como constantes cinéticas aparentes las cuales dan indicio de las velocidades de reacción global para estos procesos, al igual como las energías de activación aparentes que ocurren en un proceso de hidrotreatmento. En los procesos de hidroconversión de aceites vegetales existen múltiples etapas de reacción desde una etapa inicial de hidrógenolisis de los triglicéridos en los poros del catalizador, existiendo etapas intermedias de reacción como son cracking catalítico, arreglo molecular, hidrogenación y desoxigenación.

Esto dificulta el análisis paramétrico de constantes cinéticas ya que se requiere una gran cantidad de datos experimentales para poder determinar sus constantes aparentes cinéticas, por lo tanto la técnica por agrupamientos permite disminuir el número de datos experimental requeridos para la determinación de parámetros cinéticos aparentes que modelen el proceso de CHVO. Para la estimación de parámetros cinéticos del proceso de hidroconversión de aceites vegetales se considera la sucesión de reacciones como una única etapa, con un solo paso de reacción para generar una constante cinética K aparente.

Para procesos de hidroconversión de aceites se realiza la misma técnica de análisis de parámetros cinéticos a partir de modelos por agrupación (lumps). Los grupos empleados en el primer esquema global de reacción presentan únicamente 2 lumps, que es el modelo más simple para la determinación de parámetros cinéticos conociendo únicamente la conversión del proceso. figura 81

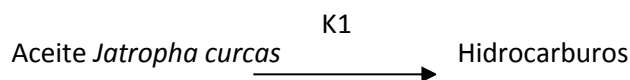


Figura 80. Modelo cinético aparente de dos agrupaciones

Con este modelo de 2 lumps se tomó como base para el cálculo de parámetros cinéticos y energías de activación con datos experimentales, tomando en cuenta la ecuación de reactor diferencial ecuación 8.

$$FAo dXA = (-rA)dW \quad 8)$$

Posteriormente linealizando la ecuación de reactor diferencial para un modelo cinético de orden α , se tiene la ecuación 9 con los siguientes datos Tabla 34.

$$\ln \frac{FAoXA}{w} = \ln k + \alpha \ln [CAo * (1 - XA)] \quad 9)$$

Tabla 34. Parámetros del reactor diferencial para el proceso de hidroconversión

Parámetro	Valores
W gr.	0.5-0.4-0.1
CaO mol/ml	0.00113
FAO mol/min	0.00033906
Vo ml/min	0.3

De esta expresión se obtuvieron los valores de α que representa el orden de reacción y la constante cinética K que es la constante de velocidad calculada a partir de los datos experimentales para cada catalizador y WHSV de operación del sistema Tabla 35

Tabla 35. Calculo de constante cinética aparente y orden de reacción.

Catalizador /WHSV	κ experimental aparente	α orden de reacción aparente
Ni-Mo 44.1 hr ⁻¹	5.835708	1.5328
Co-Mo-44.1 hr ⁻¹	32.37838	1.5573
Ni-Mo-176.4 hr ⁻¹	54.23397	1.7355
Co-Mo-176.4 hr ⁻¹	0.661922	1.0434
Ni-Mo-35.28 hr ⁻¹	3.118934	1.3097
Co-Mo-35.28 hr ⁻¹	11.95113	1.667

Con el cálculo de las constantes cinéticas experimentales se determinaron las energías de activación para cada incremento de temperatura utilizando el mismo catalizador con apoyo de la expresión 10 Tabla 36.

$$E = \frac{-2.3 * R * \log \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad 10)$$

Una vez obtenido el orden de reacción se determina una constante cinética aparente K a partir del orden de reacción obtenido por el método diferencial, que a diferencia de la anterior esta es a partir del orden fijado del análisis anterior, por medio de la expresión 11. Se obtuvieron los siguientes datos de K cinética aparente, que fueron comparadas con las constantes cinéticas aparentes experimentales figuras 73 y 74 para catalizadores de tipo Co-Mo y Ni-Mo.

Tabla 36 Calculo de K y Energía de activación para cada temperatura y catalizador con WHSV 35.28 hr⁻¹.

Catalizador	K calculada aparente a cada temperatura			Energías de activación en J/mol		
	310 C	350 C	390 C	350-310	390-310	390-350
Ni-Mo	1.0688	1.7584	6.529	11214.93	22713.38	37179.18
Co-Mo	0.2954	0.2148	1.1445	11236.16	24261.97	40649.27

$$\frac{WCA^n}{FAo} = \frac{1}{K} * \int \frac{dXA}{1-XA^n} \quad 11)$$

Se realizó un análisis comparativo entre las constantes aparentes calculadas y las constantes aparentes experimentales para cada catalizador. Para el catalizador de tipo Co-Mo, la tendencia de las constantes experimentales y las constantes calculadas aparentes, a temperaturas de 310°C es similar pero a temperaturas de 350°C las constantes aparentes calculadas presentan valores

mayores que las constantes experimentales figura 81. Se realizó la misma comparación entre constantes cinéticas aparentes experimentales y calculadas con catalizadores de tipo Ni-Mo a las mismas condiciones de operación, (figura 82) existiendo al igual para temperaturas de 310°C similitudes entre ambas constantes, pero al incrementarse la temperatura, la diferencia entre constantes se incrementa presentándose valores mayores para las constantes aparentes calculadas.

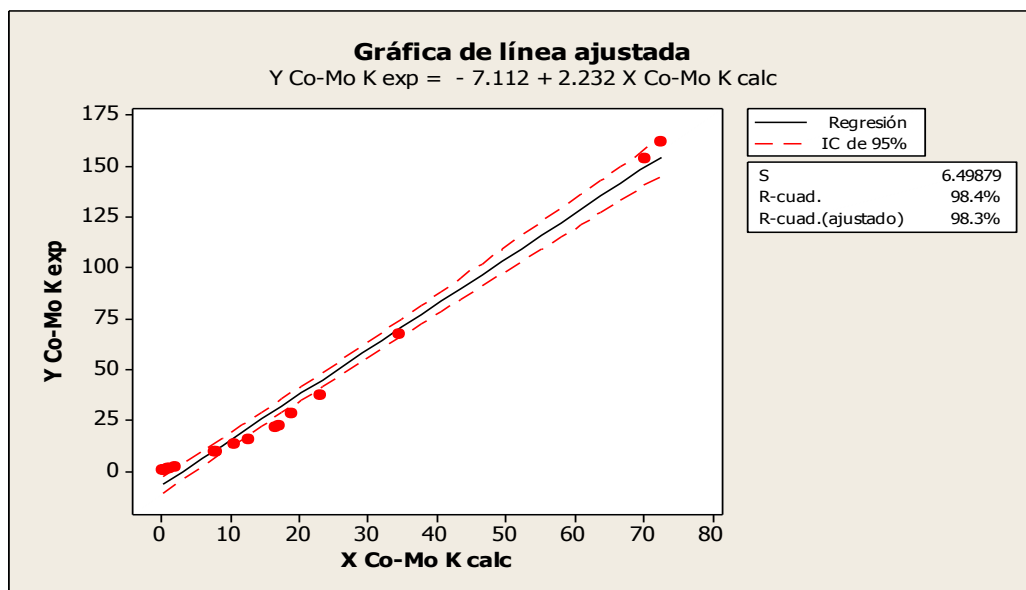


Figura 81 Comparativo de K experimental vs K calculada para catalizadores Co-Mo

Se atribuye esta diferencia entre constantes debido a que en el proceso de hidroconversión existen un gran número de reacciones además de que existen etapas de adsorción y desorción de materiales dentro de la superficie activa del catalizador, donde estos fenómenos fueron agrupados en un solo paso de reacción por lo cual los datos cinéticos aparentes no consideran estos fenómenos superficiales ni tampoco de procesos de cracking y arreglo molecular que ocurren durante el proceso de hidroconversión de aceites vegetales.

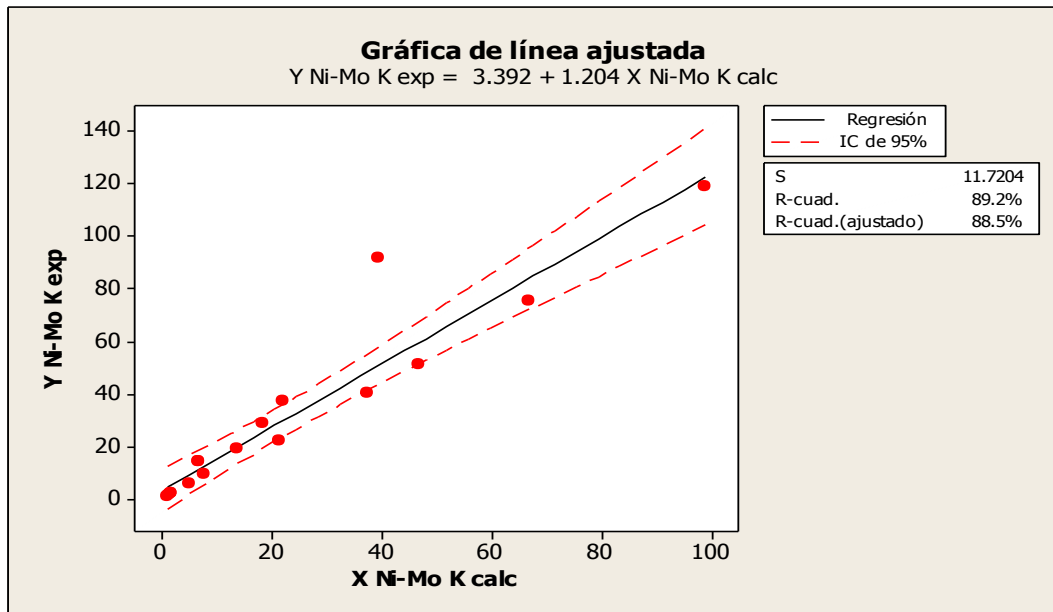


Figura 82 Comparativo de K experimental vs K calculada para catalizadores Ni-Mo

4.6.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE PARÁMETROS CINÉTICOS.

Para verificar el grado de diferencia y/o dispersión entre constantes cinéticas se realizó un análisis estadístico para comprobar si existe diferencia significativa entre muestras de ambas K aparentes, para ello se realizó el análisis con la técnica de t de student de 2 muestras con un 95% de confianza. Las pruebas de inferencia se realizaron entre la K aparente calculada y K aparente experimental para cada catalizador del proceso de hidroconversión.

Para el catalizador de tipo Ni-Mo las constantes cinéticas aparente experimental se sobrepone entre sí a bajas temperaturas lo cual indica que pertenecen al mismo grupo y/o población, por lo tanto pertenecen al mismo modelo cinético, pero al incrementar la temperatura de operación del proceso de hidroconversión las constantes cinéticas aparentes calculadas presentan valores mayores a los datos experimentales, lo cual muestra que pertenecen a grupos distintos de modelos cinéticos (figura 83).

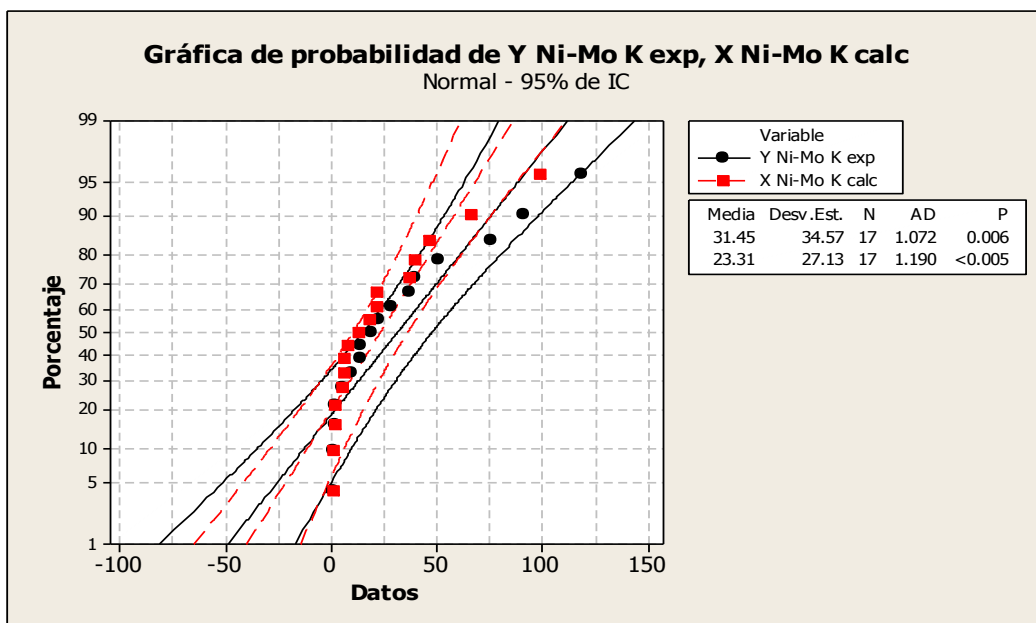


Figura 83 Grafico de probabilidad de K aparente experimental vs K aparente calculada para catalizadores Ni-Mo.

Para el catalizador de tipo Co-Mo ocurre un fenómeno muy similar figura 84 a temperaturas bajas (310°C) las constantes cinéticas calculadas y experimentales aparentes se sobrepone en el plano lo cual indica que este grupo forman parte de la misma población y son representativas del mismo modelo cinético, pero conforme se incrementa la temperatura (390°C) las constantes difieren en su valor indicando que pertenecen a una población diferente, por lo cual las constantes cinéticas experimentales indican procesos cinéticos diferentes.

Se observa que las constantes aparentes calculadas son de mayor magnitud que las determinadas del proceso de experimentación. Esta información fue corroborada al realizar un gráfico de caja (box plot) basado en cuartiles que suministra información sobre los valores mínimo y máximo de ambos valores de k calculada y experimental aparentes, los cuartiles Q1, Q2 o mediana y Q3, además de la existencia de valores atípicos y la simetría de la distribución de los valores de K.

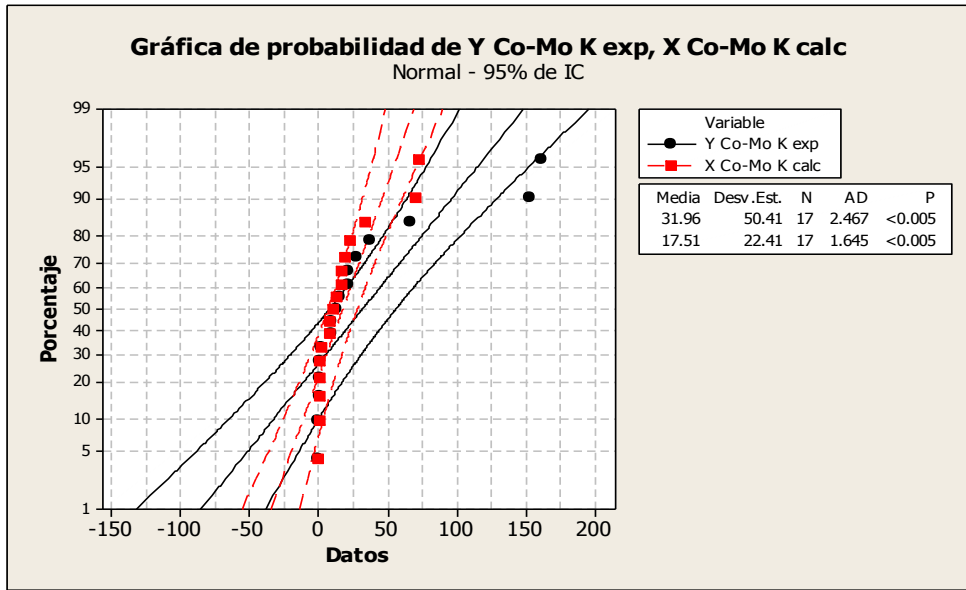


Figura 84. Gráfico de probabilidad de K aparente experimental vs K aparente calculada para catalizadores Co-Mo

El comparativo se realiza entre ambas constantes cinéticas aparentes para ambos catalizadores comerciales HDS (figuras 85, 86). Que indica que existe mayor varianza en las constantes experimentales, mostrándose valores atípicos que se encuentran fuera del resto de la población existiendo una ligera diferencia significativa entre ambas constantes. Valor atípico es una observación que es numéricamente distante del resto de los datos. Los valores atípicos pueden ser indicativos de datos que pertenecen a una población diferente del resto de la muestra establecida.

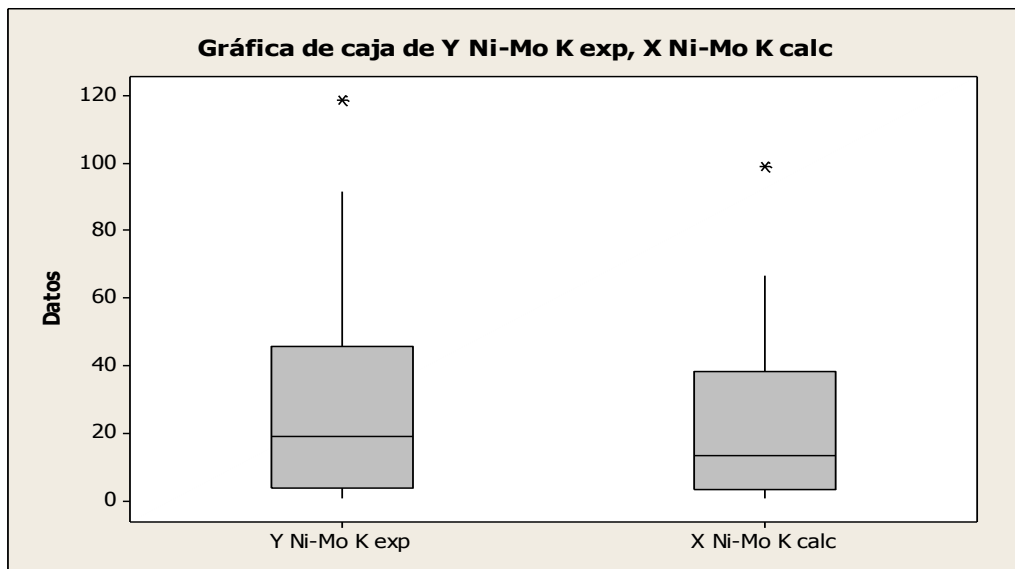


Figura 85 Grafico de caja de K experimental – K calculada para catalizadores Ni-Mo

Por otro lado para catalizadores de tipo Co-Mo (figura 86) existe una menor varianza entre las constantes experimentales y calculadas aparentes con el modelo cinético obtenido en forma diferencial, por lo tanto el modelo propuesto se ajusta a los datos experimentales adecuadamente. Presentándose al igual valor atípicos en ambos casos.

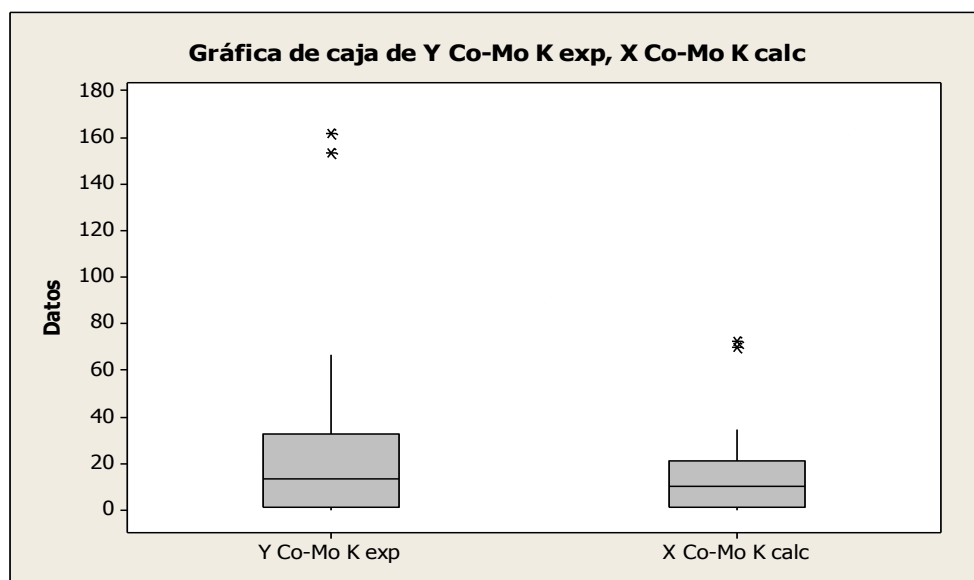


Figura 86 Grafico de caja de K experimental - K calculada para catalizadores Co-Mo

Con el análisis estadístico se verifico que para el catalizador de tipo Co-Mo los datos experimentales se ajustan al modelo cinético y para catalizadores de tipo Ni-Mo existen discrepancias presentando valores de p value de 0.45 para catalizador Ni-Mo y de 0.29 para catalizador de tipo Co-Mo. Lo cual no es satisfactorio para considerar que el modelo cinético represente adecuadamente el proceso de hidroconversión. Por lo cual los datos experimentales se ajustan a los del modelo cinético propuesto solo a temperaturas de 310 y 350°C y a temperaturas de 390°C el modelo no es representativo del proceso experimental de hidroconversión de aceites vegetales.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

A partir de los resultados generados por el trabajo de investigación que se presentaron en el capítulo anterior se han establecido las siguientes conclusiones.

A las condiciones de operación convencionales de procesos de Hidroconversión o HDS, la degradación térmica de los ácidos grasos o triglicéridos contenidos en el aceite no es significativa. Por lo Tanto Las reacciones del proceso de hidroconversión de aceites se llevan a cabo únicamente en presencia de los sitios activos del catalizador por lo que la actividad y selectividad del proceso dependerá principalmente de la formulación del catalizador.

Entre las rutas clave de reacción en el proceso de hidroconversión de aceites de *J curcas* en las cuales se forman hidrocarburos como alcanos, a partir de ácidos grasos, se encuentran las reacciones de descarbonilación, descarboxilación y hidrodeshidrogenación. Estas reacciones complejas son graduales y presentan etapas intermedias donde se forman compuestos oxigenados como aldehídos y cetonas. Por lo tanto estas reacciones de desoxigenación son graduales.

Se propuso un modelo de reacción global del proceso de hidroconversión de aceite de *Jatropha curcas L.* estableciéndose etapas intermedias de reacción de formación de ácidos grasos saturados libres así como de compuestos oxigenados y de etapas finales de reacción la formación de hidrocarburos de cadena corta por etapas de cracking secundario.

Los catalizadores de bifuncionales Pt (0.01%), Pd (0)/ Al₂O₃ (20%) USY son capaces de transformar los triglicéridos contenidos en el aceite de *Jatropha curcas L.* hacia hidrocarburos generando principalmente hidrocarburos de tipo parafínicos a través de la hidrogenación del triglicérido por procesos de hidrodeshidrogenación de los ácidos grasos. Las rutas de reacción favorecidas bajo las condiciones del proceso de HDS son la carbonilación y la carboxilación debido a las características propias del catalizador desarrollado.

La utilización de los catalizadores bifuncionales desarrollados de Pt/Al₂O₃-USY mostró una actividad de hidroconversión de aceites vegetales equivalente a la correspondiente a los catalizadores de HDS. Sin embargo disminuyen significativamente el rendimiento de productos intermedios oxigenados indicando que los sitios catalíticos de Níquel en los catalizadores de HDS generan una ruta de reacción diferente a la generada por el platino.

Las reacciones secundarias del proceso como la ciclación y aromatización de los hidrocarburos generados no se presentan sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃-USY, favoreciendo la formación de fracciones pesadas de combustibles.

Las condiciones de operación establecidas están en función de procesos HDS convencionales. Para la obtención de cortes de hidrocarburos del orden del diésel se requieren temperaturas de 360°C y 390°C a tiempos de residencia cortos conforme se incrementa el tiempo de residencia se promueve la formación de hidrocarburos del orden de las gasolinas y jet fuel.

El uso de aceite crudo de *Jatropha curcas L.* en el proceso de hidroconversión con catalizadores para procesos de HDS es una opción viable para la producción de combustibles líquidos de origen renovable.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades fisicoquímicas del diésel fósil y biodiesel obtenido por transesterificación.....	32
Tabla 2 Perfil de ácidos grasos de diferentes fuentes de aceites de tipo vegetal y animal.....	34
Tabla 3. Distribución de productos de hidrocracking sobre catalizadores USY.....	44
Tabla 4. Porcentaje de selectividad de productos para aceite de coco.....	45
Tabla 5. Cantidad presente de agentes anti-nutricionales en variedad toxica de <i>Jatropha curcas</i>	49
Tabla 6. Producción de aceite por Hectárea cultiva de plantas Oleaginosas.....	50
Tabla 7 Composición de ácidos grasos del Aceite de <i>Jatropha curcas L.</i>	51
Tabla 8. Datos comparativos entre aceite de <i>Jatropha curcas</i> y el diésel normal.....	51
Tabla 9. Comparación entre el biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> , diésel, estándar Europeo Y norma E.U.....	52
Tabla 10. comparación catalisis homogénea vs heterogénea.....	56
Tabla 11. Pasos de una reacción catalítica.....	61
Tabla 12 Propiedades de textura de diferentes catalizadores utilizados en procesos de hidroconversión.....	63
Tabla 13 Propiedades texturales de la Zeolita USY.....	65
Tabla 14. Actividades relativas de los metales en diferentes reacciones de hidrotratamiento.....	68
Tabla 15 Propiedades texturales de catalizadores Ni-Mo y Co-Mo tratados en atmosfera de N ₂	69
Tabla 16 Picos característicos de espectro FTIR de Zeolita USY con Piridina.....	72
Tabla 17. Eficiencia de extracción de aceite por prensado mecánico.....	74
Tabla 18 Diseño de experimentos de hidroconversión de Aceite de <i>Jatropha curcas L.</i> con catalizadores HDS.....	79
Tabla 19. Secuencia de experimentos de hidroconvesión de aceite de <i>Jatropha curcas L</i> con catalizadores comerciales.....	79
Tabla 20 Picos característicos de aceites vegetales en FTIR.....	86
Tabla 21 Volumen de poro de catalizadores USY/Al ₂ O ₃	96
Tabla 22. Calculo de volumen de solución de ácido cloroplatinico para la impregnación de partículas de metal en la matriz USY/Al ₂ O ₃	97
Tabla 23 porcentajes peso de matriz USY/Al ₂ O ₃ , Pt, Pd para elaboración de catalizador bifuncional.....	98
Tabla 24. Diseño de experimentos con catalizador bifuncional para hidroconversión de aceite de <i>Jatropha curcas L.</i>	102
Tabla 25 estimación de parámetros cinéticos con y sin función de distribución... ..	109
Tabla 26 Composición de aceite de <i>Jatropha curcas</i>	114
Tabla 27. Cuantificación de azufre elemental en muestra de aceite de <i>Jatropha curcas</i>	115

Tabla 28 Análisis preliminar de muestras líquidas hidrotratadas con catalizadores HDS	115
Tabla 29 Tiempos de retención de estándares de hidrocarburos líquidos	124
Tabla 30. Eficiencia del proceso de calcinado del catalizador bifuncional USY/Al ₂ O ₃	134
Tabla 31. Volumen de poro de matriz de catalizador bifuncional USY/Al ₂ O ₃	135
Tabla 32. Cálculo de volumen de solución de H ₂ PtCl ₆ en función de volumen de poro de catalizador bifuncional.	135
Tabla 33. Pruebas de hidroconversión catalítica con aceite de <i>Jatropha curcas L</i>	136
Tabla 34 Parámetros del reactor diferencial para el proceso de hidroconversión	157
Tabla 35. Calculo de constante cinética aparente y orden de reacción... ..	157
Tabla 36 Calculo de K y Energía de activación para cada temperatura y catalizador	158

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura1 Metas de producción de biocombustibles en EE.UU. [3].....	6
Figura 2. Comparativo de GEI de diferentes biocombustibles líquidos [3].....	6
Figura 3 Esquema global de hidroconversión de aceites vegetales [15].	9
Figura 4 Zonificación agroecológica para cultivo de <i>Jatropha curcas L.</i> en México [21]	11
Figura 5. Incremento en el mercado de precios de combustibles de miembros de OPEC (millones \$)	16
Figura 6. Reservas de petróleo probadas del mundo (miles de millones de barriles)	16
Figura 7. Capacidad mundial de refinación (millones de barriles/día)	17
Figura 8. Consumo mundial de petróleo (1000 barriles/día).....	18
Figura 9. Reservas probadas millones de barriles de petróleo crudo equivalente.....	18
Figura 10. Reservas probadas millones de barriles de petróleo crudo equivalente.....	19
Figura 11. Proceso general del sistema de refinación de crudo para la obtención de productos combustibles comerciales.....	22
Figura 12. Potencial de producción de biomasa en México de cultivos sustentables	30
Figura 13. Conformación de una molécula de triglicérido.....	33
Figura 14. Reacciones molecular que ocurren en la hidroconversión de triglicéridos.	40
Figura 15 Esquema global de hidroconversión de aceites vegetales.....	42
Figura 16 Esquema general de reacción de cracking catalítico de aceite de palma	43
Figura 17 Mecanismo de reacción de hidroconversión de metil laurato.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 18 Modelos de reacción basados en agrupaciones.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 19. Estructura orgánica del aceite de <i>Jatropha curcas L.</i>	50
Figura 20. Diferentes caminos de reacción.	53
Figura 21 Clasificación de los catalizadores en la industria.....	55
Figura 22 Estructura de red y secciones transversales de los poros de dos tipos de zeolita.....	57
Figura 23 Pasos de una reacción catalítica heterogénea.....	62
Figura 24. Reacciones de sulfhidración de Metales Mo, Ni y Co.....	64
Figura 25 Faujasita Y 7-8 Å apertura de celda.....	65
Figura 26 Difractograma de Zeolita USY comercial.	70
Figura 27 Esquema general del equipo de Reacción.....	76
Figura 28. Proceso de hidroconversión de Aceite de <i>Jatropha curcas L.</i> con catalizadores HDS	80
Figura 29 Espectro electromagnético a diferente longitud de onda de la energía de radiación.	82
Figura30 Movimiento de deformación de enlaces por estiramiento entre átomos.....	82
Figura 31 Movimiento de deformación por vibración entre átomos.....	83

Figura 32. Modos de vibración simétricos y asimétricos entre átomos de moléculas de tipo orgánico.....	83
Figura 33. Diagrama general de un espectrofotómetro infrarrojo.....	85
Figura 34 Espectro Infrarrojo del Aceite de <i>Jatropha curcas</i> L.....	87
Figura 35 Espectros FTIR de diluciones de aceite de <i>Jatropha curcas</i> con hexadecano a diferentes porcentajes en peso.....	88
Figura 36 Curvas de calibración de diluciones de aceite de <i>Jatropha curcas</i> con hexadecano a diferentes porcentajes en peso para bandas de absorción características de ácidos grasos	88
Figura 37. Diagrama general de instrumentos de cromatografía de gases	91
Figura 38. Componentes generales de un espectrómetro de masas.....	93
Figura 39 Cromatograma de tiempos de retención de estándares para cuantificación de cortes de hidrocarburos.....	94
Figura 40 Procedimiento para elaboración de catalizador bifuncional Pt-Pd/AL ₂ O ₃ –USY.	96
Figura 41. Secuencia del proceso de hidroconversión de aceite de <i>Jatropha curcas</i> L. con catalizador bifuncional	101
Figura 42. Ruta de reacción propuesta por Botchwey y cols.	104
Figura. 43 Mecanismos de reacción para modelos de hidroconversión por agrupación	108
Figura 44. Comparativo de espectros FTIR de muestras hidrotratadas con catalizadores HDS a WHSV 35.28 hr ⁻¹	119
Figura 45. Espectros FTIR de muestras hidrotradas con catalizador de tipo Co-Mo a WHSV=176.4 hr ⁻¹	120
Figura 46. Espectro FTIR de formación de bandas de absorción de grupos alifáticos de cetonas y aldehídos	121
Figura 47. Etapa intermedia de reacción propuesta del proceso de hidroconversión.....	122
Figura 48. Porcentajes de conversión por FTIR de aceite de <i>Jatropha curcas</i> L. con WHSV 35.28 hr ⁻¹	123
Figura 49. Reporte generado en porcentaje área con cromatograma y componentes más probables del espectro de iones.....	124
Figura 50 Conversión de aceite de <i>Jatropha curcas</i> en función del tiempo de residencia a temperatura de 390°C, para catalizadores HDS.	125
Figura 51. Conversión de aceite de <i>Jatropha curcas</i> en función de la temperatura a WHSV 35.28 hr ⁻¹ , para catalizadores HDS.	126
Figura 52. Rendimiento de formación de hidrocarburos en función de la temperatura a WHSV 35.28 hr ⁻¹ para catalizador de tipo Ni-Mo.	126
Figura 53. Relación de selectividad de C ₁₈ /C ₁₇ en función de la temperatura, comparativo entre catalizadores HDS.	127

Figura 54 Actividad catalítica en productos de hidroconversión para ambos catalizadores HDS a 390°C y WHSV =35.28 hr-1	128
Figura 55 Rendimiento en cortes de hidrocarburos de muestras hidrotratadas para ambos catalizadores HDS a 390°C y WHSV =35.28 hr-1.	129
Figura 56 Efecto de temperatura en selectividad de grupos funcionales para catalizadores HDS a WHSV=35.28 hr-1.	130
Figura 57 Efecto del tiempo de residencia en rendimiento en muestras hidrotratadas para ambos catalizadores con temperatura fija de 390°C.....	131
Figura 58. Efecto de la temperatura rendimiento de diferentes cortes de hidrocarburos en muestras hidrotratadas para ambos catalizadores WHSV=35.28 hr-1	132
Figura 59. Comparativo de conversión FTIR – CG para cada catalizadores base Co-Mo/Al ₂ O ₃ y Ni-Mo/Al ₂ O ₃ a WHSV =35.28 hr-1.....	133
Figura 60. Espectros FTIR de aceite hidrotratado a diferentes temperaturas con WHSV de 3 min -1 con un 20 % USY sin fase activa metálica.	138
Figura 61. Desplazamiento de bandas de absorción en muestras hidrotratadas con catalizador USY al 20% sin fase metálica con WHSV de 35.28 hr -1.	139
Figura 62. Actividad catalítica de Zeolita USY en diferentes porcentajes de carga en matriz con WHSV de 35.28 hr-1.....	140
Figura 63. Desplazamiento de bandas de absorción en muestras hidrotratadas con catalizador USY al 20% y 0.01% de Pt con WHSV de 35.28 hr -1.	141
Figura 64. Comparativo actividad catalítica en muestras hidrotratadas por FTIR a diferentes temperaturas con catalizador bifuncional.....	142
Figura 65. Conversión de hidroconversión con catalizador bifuncional en función de la temperatura y WHSV	142
Figura 66. Actividad catalítica para aceite de <i>Jatropha curcas</i> L. Selectividad catalítica en grupos funcionales para catalizador bifuncional 20% USY Pt 0.01% a WHSV=35.28 hr-1	143
Figura 67. Rendimiento en cortes de hidrocarburos en función de la temperatura y WHSV con catalizador bifuncional al 20% USY Pt 0.01%... ..	144
Figura 68. Comparativo de máxima conversión en muestras hidrotratadas por FTIR y CG/MSD a diferentes temperaturas con formulación 0.01% Pt 20% USY a WHSV=35.28 hr-1.	145
Figura 69. Comparativo de conversión máxima entre catalizadores HDS y 0.01% Pt y 20% USY/ γ alúmina a temperatura de 390°C y WHSV de 0.02835 hr-1.	146
Figura 70 Rendimiento de formación de cortes de hidrocarburos en función del tipo de catalizador a temperatura de 390°C y WHSV de 0.02835 hr-1.	147
Figura71. Comparativo de porcentaje de rendimientos de grupos funcionales en muestras hidrotratadas con catalizadores comerciales y catalizador USY/ γ alúmina a 390°C y WHSV=35.28 hr-1.	148

Figura 72. Grafico Delplot de primer orden para grupos funcionales utilizando catalizador de tipo Ni-Mo a temperatura de 390°C.....	149
Figura 73 Grafico Delplot de primer orden para grupos funcionales utilizando catalizador de tipo Co-Mo a temperatura de 390°C	150
Figura 74 Grafico Delplot de primer orden para cortes de hidrocarburos utilizando catalizador de tipo Ni-Mo a temperatura de 390°C	151
Figura 75 Grafico Delplot de primer orden para cortes de hidrocarburos utilizando catalizador de tipo Co-Mo a temperatura de 390°C	151
Figura 76. Reacción de hidrodeshidrogenación.....	152
Figura 77 Mecanismo de reacción del proceso de hidrogenación catalítico	154
Figura 78 Cinética de formación de principales compuestos de reacción de cada agrupamiento en función de la temperatura para catalizador de tipo Ni-Mo a WHSV 35.28 hr-1	155
Figura 79. Vías de reacción para el proceso de hidroconversión de aceite de <i>Jatropha curcas</i>	155
Figura 80. Modelo cinético aparente de dos agrupaciones.....	156
Figura 81 Comparativo de K aparente vs K calculada para catalizadores Co-Mo.....	159
Figura 82 Comparativo de K aparente vs K calculada para catalizadores Ni-Mo	160
Figura 83 Grafico de probabilidad de K aparente experimental vs K aparente calculada para catalizadores Ni-Mo	161
Figura 84. Grafico de probabilidad de K aparente experimental vs K aparente calculada para catalizadores Co-Mo	162
Figura 85 Grafico de caja de Xa experimental - Xa calculada para catalizadores Ni-Mo a 390°C	162
Figura 86 Grafico de caja de Xa experimental - Xa calculada para catalizadores Co-Mo a 390°C.	163

REFERENCIAS

- 1) Tilmann, D; Socolow, R; Foley, J.A; Hill, J. Lynd, L. Pacala, S; Beneficial Biofuels – The food, energy, and environment Tiledema; 2009 Science , 325 (5938) 270-272.
- 2) Transport, Energy and CO₂ Moving Toward sustainability, studio publicado por la organization for Economic Cooperation and Development (OECD) y la International Energy Agency (IEA) Paris Francia ISBN 978-92-64-07316-6.
- 3) EPA Renewable fuel standard program RFS₂ Regulatory Impact Analysis; Reporte de la United Environmental Protection Agency EPA. 420-R-10-10-006 2010.
- 4) K.D. Maher, D.C. Bressler (2007) Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals Bioresource Technology 98, 2351–2368 Department of Agriculture, Food and Nutritional Sciences, University of Alberta, Edmonton, Canada.
- 5) Angelo C. Pinto, Lilian L. N. Guarieiro, Michelle J. C. Rezendea, Núbia M. Ribeiro, Ednildo A. Torres, Wilson A. Lopec, Pedro A. de P. Pereira and Jailson B. de Andrade (2005) J. Braz. Chem. Soc., Vol. 16, No. 6B, 1313-1330 Biodiesel: An Overview Instituto de Química, Universidad Federal do Rio de Janeiro.
- 6) Jozef Mikulec, Ján Cvengroš, Ľudmila Joríková, Marek Banič, Andrea Kleinová (2007) Diesel production technology from renewable sources –second generation biofuels Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University.
- 7) Dessy Y. Siswanto, Giyanto W. Salim, Nico Wibisono, Herman Hindarso, Yohanes Sudaryanto and Suryadi Ismadji, (2008), Gasoline production from palm oil via catalytic cracking using mcm-41: determination of optimum condition, arpn Journal of Engineering and Applied Sciences VOL. 3, NO. 6, Department of Chemical Engineering, Widya Mandala Surabaya Catholic University, Kalijudan, Surabaya, Indonesia
- 8) Torren R. Carlson, Tushar P. Vispute, and George W. Huber Green Gasoline by Catalytic Fast Pyrolysis of Solid Biomass Derived Compounds ChemSusChem 2008, 1, 397 – 400 C 2008 Wiley-VCH Verlag GmbH& Co. KGaA, Weinheim
- 9) El-Khatib, S.A., Abd El-Wahed, M.G., Mohamed, L. Kh. and El-Saadany, S.A. (2009) Hydroconversion of n-Octane over Platinum Containing H-ZSM-5 Zeolite and Alumina Catalysts Journal of Applied Sciences Research, 5(9): 1163-1172, Egyptian Petroleum Research Institute, Nasr City, Cairo, Egypt
- 10) Galadima, A., Anderson, J. A. & Wells, R. P. K. (2009) *Science World Journal Vol 4 (No 3)*, solid acid catalysts in heterogeneous n-alkanes hydroisomerisation for increasing octane number of gasoline University of Aberdeen, Aberdeen, UK

- 11) Metta Chareonpanich, Zhan-Guo Zhang, and Akira Tomita Hydrocracking of Aromatic Hydrocarbons over USY-Zeolite, (1996) *Institute for Chemical Reaction Science, Tohoku University, Katahira, Sendai, Japan Energy & Fuels* 10, 927-931.
- 12) Gábor Nagy, Jenő Hancsók, Zoltán Varga, György Pölczmann, Dénes Kalló; (2007), Hydrodearomatization of gas oil on PT-PD/USY catalyst; *Petroleum & Coal* 49 (1), 24-32; *Chemical Research Centre, Institute of Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary*.
- 13) Yazmín Y. Agámez Pertuz*¹, Luis A. Oviedo Aguiar¹, Uriel Navarro Uribe², Miguel A. Centeno³ & José A. Odriozola, análisis de la microporosidad de catalizadores de fcc, *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 30 (115): 271-278. 2006. ISSN 0370-3908.
- 14) Piotr Kirszensztejn, aRobert Przekop, aAgnieszka Tolińska, bEwa Maćkowska, Pyrolytic and catalytic conversion of rape oil into aromatic and aliphatic fractions in a fixed bed reactor on Al₂O₃ and Al₂O₃/B₂O₃ catalysts *Chemical Papers* 63 (2) 226–232 (2009)
- 15) George W. Huber a, Paul O'Connor b, Avelino Corma “Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures” *Chemical Engineering Department, University of Massachusetts-Amherst, Amherst, MA 01003, USA* *Chemical Engineering Department, University of Massachusetts-Amherst, Amherst, MA 01003, USA*; *Applied Catalysis A: General* 329 (2007) 120–129.
- 16) Iva Kubickova, David Kubicka, Utilization of Triglycerides and Related Feedstocks for Production of Clean Hydrocarbon Fuels and Petrochemicals: A Review, *Waste Biomass Valor* (2010) 1:293–308, Springer Science+Business Media B.V. 2010.
- 17) R.E.E. Jongschaap, W.J. Corré, P.S. Bindraban, and W.A. Brandenburg, *Global Jatropha curcas* evaluation, breeding and propagation programme., *Plant research International, Wageningen UR, October 2007 Report* 158
- 18) Jorge Martínez Herrera, Alma L. Martínez Ayala, Silvia Evangelista Lozano (2007) El piñón Mexicano (*Jatropha curcas* L.) fuente de energía renovable, Centro de desarrollo de productos Bióticos-IPN.
- 19) Klaus Becker and P.S. Makkar (2008) *Jatropha curcas*: A potencial source for tomorrow's oil and biodiesel. *Lipid Technology* Vol. 20, No. 5, Institute of Animal Production in the Tropics and Subtropics University of Hohenheim Stuttgart Germany.
- 20) Bermejo, M. E.¹; Chel, L. A.²; Dra. Silvia Evangelista Lozano¹; Ing. José Guadalupe Félix³; Martínez, A.L., Cuantificación de esteres de Forbol en semillas de *Jatropha curcas* L. silvestre y cultivadas en México.
- 21) Harinder P.S. Makkar, J. Martinez Herrera and Klaus Becker, Variations in seed number per fruit, seed physical parameters and contents of oil, protein and phorbol ester

- in toxic and non-toxic genotypes of *Jatropha curcas* L. Journal of plants Sciences 3(3) :260-265,2008 ISSN 1816-4951
- 22) Bjørn Donniss Æ Rasmus Gottschalck Egeberg Æ Peder Blom Æ Kim Grøn Knudsen, Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes, Top Catal (2009) 52:229–240.
 - 23) Joachim Heller Physic nut *Jatropha curcas* L. International Plant Genetic Resources Institute, 1996, ISBN 92-9043-278-0.
 - 24) Csaba TÓTH, Tamás KASZA, Sándor KOVÁCS, Péter BALADINCZ, Jenő HANCSÓK Investigation of catalytic conversion of vegetables oil/gas mixtures 44th International Petroleum Conference, Bratislava, Slovak Republic, September 21-22, 2009.
 - 25) D. Bazin, D. Guillaume, Ch. Pichon, D. Uzio and S. Lopez, Structure and Size of Bimetallic Palladium –Platinum Clusters in an Hydrotreatment Catalyst, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 60 (2005), No. 5, pp. 801-813.
 - 26) Hiroyuki Yasuda _, Nobuyuki Matsubayashi, Toshio Sato and Yuji Yoshimura, Confirmation of sulfur tolerance of bimetallic Pd–Pt supported on highly acidic USY zeolite by EXAFS Catalysis Letters 54 (1998) 23–27.
 - 27) R. Zanella, J. Maturano, R. Cuevas, , J. Ramírez y , L. Cedeño, Caracterización de catalizadores Mo, NiMo Y CoMo en su estado sulfurado, revista mexicana de Ingeniería Química Vol. 1 (2002) 13-21
 - 28) Noor Aisyah Ahmad Shah, nanostructured materials as catalysts for the production of gasoline from used palm oil and crude palm oil: synthesis, characterization and activity studies, thesis submitted in fulfillment of the requirements for the degree of master of science march 2007.
 - 29) Yazmín Y. Agámez Pertuz, Luis A. Oviedo Aguiar¹, Uriel Navarro Uribe², Miguel A. Centeno³ & José A. Odriozola, análisis de la microporosidad de catalizadores de fcc, Rev. Acad. Colomb. Cienc. 30 (115): 271-278. 2006. ISSN 0370-3908
 - 30) .David Kubicka Æ Pavel S imacek Æ Nadezda Z. ilkova, Transformation of Vegetable Oils into Hydrocarbons over Mesoporous-Alumina-Supported CoMo Catalysts, Top Catal (2009) 52:161–168 DOI 10.1007/s11244-008-9145-5
 - 31) A. C. Andrade;A. S. Araújo; M. G. F. Rodrigues, Caracterización de zeolita y ultra estabilizada soportada con níquel, VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005
 - 32) Yazmin Yaneth Agamez, Luis Alfredo Oviedo Aguiar, Uriel Navarro Uribe, Miguel Ángel Centeno; (2006) Modificaciones de las propiedades Texturales y estructurales de las zeolitas USY y de sus mezclas con caolín clay y clorhidrol como consecuencia del tratamiento hidrotermico; Revista Colombiana de de Química Vol 35 No 1.

- 33) Tania Chanagá-Quiroz, Sonia Giraldo-Duarte, Luis Almanza-Pubiano, Modification of the Zeolite-Matrix Ratio in FCC Catalysts and its Impact on Yields and Quality of Middle Distillates, Ing. Univ. Bogotá (Colombia), 13 (1): 9-26, enero-junio de 2009. ISSN 0123-2126.
- 34) Tirenah bahnur siregar, (2005) , catalytic cracking of palm oil to gasoline using zeolite catalysts, thesis, Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering Universiti Teknologi Malaysia. A thesis submitted in fulfillment of the requirements for the award of the degree of Master of Engineering (Chemical)
- 35) Mélanie Jacquina, Deborah J. Jones a,*, Jacques Rozière a, Antonio Jiménez López b, Enrique Rodríguez-Castellón b, José Manuel Trejo Menayo c, Maurizio Lenarda d, Loretta Storaro d, Angelo Vaccari e, Simone Albertazzi, Cetane improvement of diesel with a novel bimetallic catalyst, Journal of Catalysis 228 (2004) 447–459
- 36) A M. ALSOBAAI, R. ZAKARIA and B. H. HAMEED, Hydrocracking of gas oil over Ni-W, Ni-Mo, Co-W and Co-Mo catalysts supported on USY zeolite, AISER, Vol. 3 No. 3 (2007) 91-98. Sciences: Chem.
- 37) B. Lombardi, M. A. Dapino, P. R. Montardit y R. M. Torres Sánchez, Aproximación al valor de superficie específica por un método manual y simple. Jornadas SAM - CONAMET - AAS 2001, Septiembre de 2001 251-256
- 38) David Kubička • Martina Bejblova • Josef Vlk Conversion of Vegetable Oils into Hydrocarbons over CoMo/MCM-41 Catalysts, Top Catal (2010) 53:168–178
- 39) Bjørn Donniss Æ Rasmus Gottschalck Egeberg Æ Peder Blom Æ Kim Grøn Knudsen, Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes, Top Catal (2009) 52:229–240.
- 40) Martina Chiappero, Phuong Thi Mai Do, Steven Crossley, Lance L. Lobban †, Daniel E. Resasco, Direct conversion of triglycerides to olefins and paraffins over noble metal supported catalysts, Fuel 90 (2011) 1155–1165.
- 41) B. Stuart “Biological applications” *infrared Espectroscopy fundamental y Applications* , John Wiley & Sons, Ltd. pp 138-146.
- 42) Susana Lopes Silva, Study of Hydrocracking catalysts based on modified USY zeolites; Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química; Setembro 2009.
- 43) Jorge Ancheyta, Sergio Sanchez, Miguel A. Rodriguez, Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review, Catalysis Today 109 (2005) 76–92.
- 44) José Roberto Hernández-Barajas a, Richart Vázquez-Román, Ma.G. Félix-Flores, A comprehensive estimation of kinetic parameters in lumped catalytic cracking reaction models. Fuel 88 (2009) 169–178.
- 45) Jacob SM, Gross B, Voltz SE, Weekman VW. A lumping and reaction scheme for catalytic cracking. AIChE J 1976; 22:701–13.

- 46) [12] Balakos MW, Hernandez EE. Catalyst characteristics and performance in edible oil hydrogenation. *Catalysis Today* 1997; 35 (4):415-25.
- 47) [18] Choudhary TV, Phillips CB. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General* 2011; 397 (1-2):1-12.
- 48) [19] Mikkonen S. Second-generation renewable diesel offers advantages. *Hydrocarbon Processing* 2008; 87 (2):63-6.
- 49) Masera, O. R.; Aguillón, J. y Gamiño. B. (2005). "Estimación del Recurso y Prospectiva Tecnológica de la Biomasa como Energético Renovable en México". Estudio Prospectivo del Sector Energético. Secretaría de Energía. Anexo 2.
- 50) Rogelio Sotelo-Boyás, Fernando Trejo-Zárraga and Felipe de Jesús Hernández-Loyo. Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. Chapter 8. book edited by Iyad Karamé, ISBN 978-953-51-0785-9, Published: October 10, 2012.
- 51) Chum, H.; Faaij, A.; Moreira, J.; Berndes, G.; Dhamija, P.; Dong, H.; Gabrielie, B.; Goss Eng, A.; Lucht, W.; Mapalco, M.; Masera Cerutti, O.; McIntyre, T.; Minowa, T. y Pingoud, K. (2011). "Bioenergy". In IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation [O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, P. Matschoss, S. Kadner, T. Zwickel, P. Eickemeier, G. Hansen, S. Schlomer, C. von Stechow (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- 52) OPEC Annual Statistical Bulletin 2012 © 2012 Organization of the Petroleum Exporting Countries ISSN 0475-0608.
- 53) Anuario estadístico 2012 PEMEX.
- 54) Study of selected petroleum refining residuals industry study August 1996 U.S. Environmental protection agency Office of Solid Waste Hazardous Waste Identification Division 401 M Street, SW Washington, DC 20460.
- 55) Global refining capacity increases slightly in 2006: *Oil and Gas Journal* /104, No. 47 Diciembre de 2006: 56-60.
- 56) Mc Ketta JJ Jr Editorial *Petroleum Processing Handbook* Nueva York: Marcel Dekker, 1992.
- 57) Victor Miguel, Luis Passini, Hidrotratamiento de nafta y diesel en refinería bahía blanca, Petrobras Argentina, <http://www.petrotecnica.com.ar/abril10/Sin/Hidrotratamiento>
- 58) Masera, O. et al. (2006). "La bioenergía en México: Un catalizador del desarrollo sustentable". Comisión Nacional Forestal.
- 59) SENER (2009). "Balance nacional de energía 2008". Subsecretaría de planeación energética y desarrollo tecnológico, 2009. México, DF.
- 60) SENER (2010). "Estrategia nacional de energía". México, SENER. Pp72.

- 61) Energías alternas: propuesta de investigación y desarrollo tecnológico para México
Primera edición 2010 D.R. © 2010. Academia Mexicana de Ciencias
- 62) Georgina Sandoval. Biocombustibles avanzados en México, Estado actual y perspectivas. Septiembre 2010. Edición original publicada por Red Mexicana de Bioenergía A.C.
- 63) Revista Mexicana de Geoenergía Volumen 26, No. 2 Julio-Diciembre 2013 ISSN 0186 5897.
- 64) A.T. Kearney: Jochen Hauff, Marnik Verdonck, Harold Derveaux and Laurent Dumarest. Unlocking the Sunbelt Potential of Photovoltaics, European Photovoltaic Industry Association, Septiembre 2010.
- 65) Tilmann, D.; Socolow, R.; Foley, J.A.; Hill, J.; Lynd, L.; Pacala, S.; Reilly, J.; Searchinger, T.; Somerville, C. y Williams, R. (2009). "Beneficial Biofuels-The Food, Energy, and Environment Trilemma". *Science*, 325 (5938): 270-271.
- 66) CIFOR (2009). "Oportunidades y desafíos para la producción de biocombustibles en América Latina". Boletín ambiental CIFOR Septiembre 2009.
- 67) Choudhary TV, Phillips CB. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General* 2011;397 (1-2):1-12.
- 68) Sims, R.; Taylor, M.; Saddler, J. y Mabee, W. (2008). "From 1st- to 2nd-Generation Biofuel Technologies: An Overview of Current Industry and RD&D Activities". Reporte de la IEA (International Energy Agency). París, Francia.
- 69) Biodiesel Handling and use Guide Fourth edition Septiembre 2008
- 70) Bisio, A. y Atkinson C. (2002). "Shouldn't we Know The Molecular Composition of Fischer-Tropsch Diesel Fuels?". *Fuel Chemistry Division Preprints*, 47(2): 496-497.
- 71) BioTop (2010). "Feedstock Production in Latin America. Biofuels Assessment on Technical Opportunities and Research Needs for Latin America". BioTop Project No: FP7-213320, Task 2.1. Feedstock production in Latin America.
- 72) Haas MJ. Improving the Economics of Biodiesel Production through the Use of Low Value Lipids as Feedstocks: Vegetable Oil Soapstock. *Fuel process. technol.* 2005;86:1087-96.
- 73) Kargbo, D.M. (2010). "Biodiesel Production from Municipal Sewage Sludges". *Energy & Fuels*, 24(5): 2791.
- 74) Schill, S.R. (2009). "Algal Biodiesel: The Promise and the Reality". *Biodiesel Magazine*, octubre 2009.
- 75) Li, Q.; Du, W. y Lui, D. (2008). "Perspectives of Microbial Oils for Biodiesel Production". *Appl Microbiol Biotechnol*, 80(5): 749-756.
- 76) Ali MF, El Ali BM, Speight JG. *Handbook of Industrial Chemistry*: McGraw-Hill, 2005

- 77) Ancheyta J, Trejo F, Rana MS. Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils. New York: CRC Press, 2009.
- 78) Lestari S, Mki-Arvela P, Bernas H, Simakova O, Sjholm R, Beltramini J, Lu GQM, Myllyoja J, Irina Simakova I, Murzin DY. Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid in a Continuous Reactor over a Mesoporous Carbon-Supported Pd Catalyst. *Energy & Fuels* 2009;23 (8):3842-5.
- 79) Bezergianni S, Kalogianni A, Vasalos IA. Hydrocracking of vacuum gas oil-vegetable oil mixtures for biofuels production. *Bioresource Technology* 2009;100 (12):3036-42.
- 80) Baker EG, Elliot DC. Method for Upgrading Oils Containing Hydrocarbon Compounds to Highly Aromatic Gasoline. US Patent 5,180,868, 1993.
- 81) Nasikin M, Susanto BH, Hirsaman A, Wijanarko A. Biogasoline from Palm Oil by Simultaneous Cracking and Hydrogenation Reaction over NiMo/zeolite. *Catalyst. World Appl. Sci. J.* 2009;5:74-9.
- 82) Farizul HK, Amin NAS, Suhardy D, Saiful AS, Mohd NS. Catalytic Conversion of RBD Palm Oil to Gasoline: The Effect of Silica-Alumina Ratio in HZSM-5. 1st international conference on natural resources engineering and technology. Putrajaya, Malaysia, 2006. pp. 262-73.
- 83) Kovacs S, Kasza T, A. T, Horbath IW, Hancsók J. Fuel production by hydrotreating of triglycerides on NiMo/Al₂O₃/F catalyst. *Chem. Eng. J.* 2011;In press: doi:10.1016/j.cej.2011.05.110.
- 84) Hancsók J, Krár M, Magyar S, Boda L, Holló A, Kalló D. Investigation of the production of high cetane number bio gas oil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM- 22/ Al₂O₃. *Microporous and Mesoporous Materials* 2007;101 (1-2):148-52.
- 85) Simacek P, Kubicka D, Kubicková I, Homola F, Pospisil M, Chudoba J. Premium quality renewable diesel fuel by hydroprocessing of sunflower oil. *Fuel* 2011;90 (7):2473-9.
- 86) Donniss B, Gottschalck R, Blom EP, Knudsen KG. Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes. *Topics in Catalysis* 2009;52:229-40.
- 87) Sotelo-Boyás R, Liu Y, Minowa T. Renewable Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt/Zeolite and NiMo/Al₂O₃ Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011;50 (5):2791-9.
- 88) Tiwari R, Rana BS, Kumar R, Verma D, Kumar R, Joshi RK, Garg MO, Sinha AK. Hydrotreating and Hydrocracking Catalysts for Processing of Waste Soya-Oil and Refinery-Oil Mixtures. *Catal. commun.* 2011;12:559-62.

- 89) Morgan T, Santillan-Jimenez E, Harman-Ware AE, Ji Y, Grubb D, Crocker M. Catalytic Deoxygenation of Triglycerides to Hydrocarbons over Supported Nickel Catalysts. *Chem. Eng. J.* 2012;In press. doi: 10.1016/j.cej.2012.02.27.
- 90) Mikulec J, Cvengroš J, Joríková L, Banic M, Kleinová A. Second Generation Diesel Fuel from Renewable Sources. *J. Cleaner Prod.* 2010; 18:917-26.
- 91) Barrón AE, Melo-Banda JA, Dominguez JM, Hernández E, Silva R, Reyes AI, Meraz MA. Catalytic Hydrocracking of Vegetable Oil for Agrofuels Production using Ni-Mo, Ni-W, Pt and TFA Catalysts Supported on SBA-15. *Catalysis Today* 2011;166:102-10.
- 92) Liu Y, Sotelo-Boyás R, Murata K, Minowa T, Sakanishi K. Production of Biohydrogenated Diesel by Hydrotreatment of High-Acid-Value Waste Cooking Oil over Ruthenium Catalyst Supported on Al-polyoxocation-Pillared Montmorillonite. *Catalysts* 2012;2 (1):171-90.
- 93) Murata K, Liu Y, Inaba M, Takahara I. Production of Synthetic Diesel by Hydrotreatment of Jatropha Oils Using Pt-Re/H-ZSM-5 Catalyst. *Energy Fuels* 2010;24 (4):2404-9.
- 94) H Scott Fogler. *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Tercera edición Pentice Hall ISBN 970-26-0079-0 1999.
- 95) G. C. Bond; “Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications”; 2º Ed. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- 96) D.L. Trimm; “Design of Industrial Catalyst”; Elsevier Sc. Pub. Co., Amsterdam, 1980.
- 97) IUPAC; “Commission on Colloid and Surface Chemistry including Catalysis”, (1985).
- 98) Nunes PP. Hydrocraquage de l’huile de soja sur des catalyseurs au rhodium et au ruthenium supportes. Paris: Université Pierre et Marie Curie, 1984.
- 99) Nunes PP, Brodzki D, Bugli G, Djega-Mariadassou G. Soybean Oil Hydrocracking under Pressure: Process and General Aspect of the Transformation. *Revue de L’Institute Francais du Pétrole* 1986;41 (3):421-31.
- 100) Krar M, Kovacs S, Boda L, Leveles L, A. T, Horbath IW, Hancsók J. Fuel purpose hydrotreating of vegetable oil on NiMo/g-Al₂O₃ catalyst. *Hungarian Journal of Ind. Chem. Veszprem* 2009;37 (2):107-11.
- 101) J.M. Smith “Ingeniería de la cinética Química”, Ed Cecsá; ISBN-0-07-058710-8.
- 102) John Regalbuto “Catalyst preparation science and engineering” ISBN 10:0-8493-7088-4, CRC Press Taylor and Francis Group.
- 103) J.R. González-Velasco, J.I.Gutiérrez-Ortiz, M.A. Gutiérrez-Ortiz, M.A. Martín, S. Mendioroz, J.A. Pajares, M.A.Folgado; “Preparation of Catalysts IV” Eds. B. Delmon, P.Gränge, P. Jacobs, G. Poncelet; Elsevier Sc. Publ. Co., Amsterdam, (1987).
- 104) M. Komiyama; *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 27 (1985) 341.

- 105) S.Y. Lee, R.Aris; Proc. Prep. Catalysts III, Eds. G. Poncelet, P. Grange, P. Jacobs; Elsevier Sc. Publ. Co., Amsterdam-Oxford, New York, 1983. J.M. Smith "Ingeniería de la cinética Química", Ed Cecsca; ISBN-0-07-058710-8.
- 106) R Zanella, J. Maturano, R Cuevas, J. Ramirez, L. Cedeño. Caracterización de catalizadores MO, NIMO y COMO en estado sulfurado. 2002. Revista Mexicana de Ingeniería Química año/vol. 1, número 1-2 pp. 13-21.
- 107) Kenneth A, Rubinson, Analisis Instrumental. Prentice Hall. ISBN:84-205-2988-5 2001, Madrid España.
- 108) Skoog, Holler, Nieman. Principios de Análisis instrumental. Quinta edición, McGraw Hill. ISBN: 84-481-2775-7. 1992 Madrid España.
- 109) Colin Poole, "THE ESSENCE OF CHROMATOGRAPHY"; ISBN-10: 0-444-50198-3; Imprint: ELSEVIER
- 110) Operación de la ChemStation Agilent del GC-MSD y del equipo Volumen 1 G1701CA versión C.00.00 Referencia de curso H4043A Manual para el usuario Junio 2000.
- 111) John Regalbuto "Catalyst preparation science and engineering" ISBN 10:0-8493-7088-4, CRC Press Taylor and Francis Group.
- 112) J. Herrero, C. Blanco, C. Prieto, H. Dexpert, F.J. Lahoz, J. García; Jpn. J. Appl. Phys. 32 Suppl., 32 (1993) 484.
- 113) J. A. Anderson, C. H. Rochester, Z. Wang; J. Molec. Catal. A: Chem., 139 (1999) 285.
- 114) J. S. Albero, F. R. Reinoso, A. S. Escribano; J. Catal., 210 (2002) 127.
- 115) 23. G. Cárdenas, R. Oliva, P. Reyes, B. L. Rivas; J. Mol. Catal. A: Chem., 191 (2003) 75.
- 116) Jorge Ancheyta Sergio Sanchez a, Miguel A. Rodriguez Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review Catalysis Today 109 (2005) 76–92.
- 117) J. Wei, J.C.W. Kuo, Ind. Eng. Chem. Res. 8 (1969) 114.
- 118) U. Chaudhuri, U.R. Chaudhuri, S. Datta, S.K. Sanyal, Fuel Sci. Technol. Int. 13 (1995) 1199–1213.
- 119) M.A. Callejas, M.T. Martí'nez, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 3285– 3289.
- 120) C. Botchwey, A.K. Dalai, J. Adjaye, Energy Fuels 17 (2003) 1372–1381
- 121) R. Ayasse, H. Nagaishi, E.W. Chan, M.R. Gray, Fuel 76 (1997) 1025– 1033.
- 122) B.E. Stangeland, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 13 (1974) 71– 75.
- 123) K. Aboul-Gheit, Erdoel Erdgas Kohle 105 (1989) 319–320
- 124) S.M. Yui, E.C. Sanford, Ind. Eng. Chem. Res. 28 (1989) 1278–1284.
- 125) C.S. Laxminarasimhan, R.P. Verma, AIChE J. 42 (1996) 2645–2653

- 126) C.S.L. Narasimhan, M. Sau, R.P. Verma, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 127, Elsevier Science, 1999.
- 127) K. Basak, M. Sau, U. Manna, R.P. Verma, *Catal. Today* 98 (2004) 253– 264.
- 128) R.N. Bennett, K.H. Bourne, in: *Proceedings of the ACS Symposium On Advances in Distillate and Residual Oil Technology*, New York, 1972.
- 129) N.V. Dewachtere, F. Santaella, G.F. Froment. Application of a single-event kinetic model in the simulation of an industrial riser reactor for the catalytic cracking of vacuum gas oil. *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 3653-3660.
- 130) Froment, G.F. (1987). *Chem. Engng Sci.*, 42, 1073}1087.
- 131) Eduard Buzetzki, Katarína Sidorová, Zuzana Cvengrošová, Alexander Kaszonyi, Ján Cvengros; The influence of zeolite catalysts on the products of rapeseed oil cracking; *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 1623–1631. Protection Agency (EPA). EPA-420-R-10-006. February 2010
- 132) Nazeer A. Bhore, Michael T. Klein, Kenneth B. Bischoff. The delplot technique: a new method for reaction pathway analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, 29(2) pp. 313-316.
- 133) Nazeer A. Bhore¹, Michael T. Klein, Kenneth B. Bischoff. Species rank in reaction pathways: Application of Delplot analysis. *Chemical Engineering Science* Volume 45, Issue 8, 1990, Pages 2109–2116.
- 134) John McMurry. *Química Orgánica*. 7a Edición. ISBN13:978-970-686-823-7.
- 135) Charusiri W, Yongchareon W, Vitidsant T. (2006) Conversion of used vegetable oils to liquid fuels and chemicals over HZSM-5, sulfated zirconia and hybrid catalysts. *Korean J. Chem. Eng.*23 (3):349-55.
- 136) E. Ocaranza, *Modelado Matemático De Las Reacciones del Proceso De Hidroconversión Catalítica Selectiva De Mezclas Modelo De Gasolina*, Tesis de doctorado en Ingeniería Química. Ingeniería de Procesos, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México UNAM, (2009).

ANEXO A1

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\2\data\JORGEHIDROCARBUROS\
 Data File : muestra2rep.D
 Acq On : 10 Sep 2012 19:18
 Operator : jorge
 Sample : Sample 2
 Misc :
 ALS Vial : 2 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: calibracion de prueba.P
 Integrator: RTE
 Smoothing : OFF Filtering: 9
 Sampling : 9 Min Area: 1 % of
 largest Peak
 Start Thrs: 0.001 Max Peaks: 250
 Stop Thrs : 0 Peak Location: TOP

If leading or trailing edge < 100 prefer < Baseline drop else
 tangent >
 Peak separation: 10

Method : C:\MSDCHEM\2\METHODS\prueba.m
 Title : Calibracion

Signal : TIC: muestra2rep.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	1.435	208	227	253	rBV3	21573042	61555968	67.47%	15.050%
2	1.642	253	262	289	rVV3	882604	3390854	3.72%	0.829%
3	1.838	289	295	307	rVV2	617504	1984284	2.17%	0.485%
4	2.022	307	326	343	rVV3	534747	2276212	2.49%	0.557%
5	2.177	343	352	379	rVV5	520696	3118103	3.42%	0.762%
6	2.509	379	408	433	rVV6	278775	2643434	2.90%	0.646%
7	2.723	433	444	496	rVV2	283532	2390958	2.62%	0.585%
8	3.352	496	550	577	rVV10	168056	1603575	1.76%	0.392%
9	3.797	577	625	703	rVB3	186629	1961830	2.15%	0.480%
10	4.836	721	800	847	rBV3	196019	2204524	2.42%	0.539%
11	5.358	847	888	946	rVB3	122729	1460694	1.60%	0.357%
12	7.044	1072	1172	1198	rBV3	79244	1397955	1.53%	0.342%
13	7.554	1198	1258	1270	rVV	462344	3350115	3.67%	0.819%
14	7.738	1270	1289	1315	rVV	2234522	8411244	9.22%	2.056%
15	9.898	1567	1653	1666	rVV2	602917	4126403	4.52%	1.009%
16	10.082	1675	1684	1729	rVV2	673928	3863581	4.23%	0.945%
17	10.462	1729	1748	1774	rVB	278184	984251	1.08%	0.241%
18	11.578	1846	1936	1945	rVV6	206133	2580598	2.83%	0.631%
19	12.041	1945	2014	2062	rVV3	1832182	27714586	30.38%	6.776%
20	12.415	2062	2077	2125	rVV	2539140	12507044	13.71%	3.058%

21	12.783	2125	2139	2197	rVV4	423966	2230253	2.44%	0.545%
22	13.412	2197	2245	2269	rVV4	74468	1094908	1.20%	0.268%
23	13.697	2269	2293	2314	rVV4	528450	2759775	3.02%	0.675%
24	13.929	2314	2332	2341	rVV10	181275	1200975	1.32%	0.294%
25	14.095	2341	2360	2377	rVV6	579352	4380850	4.80%	1.071%
26	14.249	2377	2386	2413	rVV3	737965	6508066	7.13%	1.591%
27	14.463	2413	2422	2431	rVV2	849004	3921382	4.30%	0.959%
28	14.522	2431	2432	2440	rVV	528665	1072263	1.18%	0.262%
29	14.623	2440	2449	2494	rVV2	1294988	6747703	7.40%	1.650%
30	14.991	2494	2511	2539	rVB	1618657	4789115	5.25%	1.171%
31	16.326	2701	2736	2764	rBV5	259610	1617880	1.77%	0.396%
32	16.760	2782	2809	2836	rVB2	167665	1084954	1.19%	0.265%
33	17.846	2944	2992	2998	rBV2	80429	1121432	1.23%	0.274%
34	18.255	2998	3061	3088	rBV	3174955	26154453	28.67%	6.395%
35	18.742	3106	3143	3187	rVV5	877514	7888913	8.65%	1.929%
36	19.098	3187	3203	3232	rVB2	1231504	4310604	4.72%	1.054%
37	20.172	3322	3384	3394	rBV4	245922	1716691	1.88%	0.420%
38	20.416	3394	3425	3439	rVB2	593513	2298662	2.52%	0.562%
39	21.739	3502	3648	3673	rBV5	4380952	91234830	100.00%	22.306%
40	22.042	3673	3699	3727	rVB4	2348214	17981943	19.71%	4.396%
41	23.609	3889	3963	4006	rVV4	504328	7356321	8.06%	1.799%
42	23.947	4006	4020	4069	rVV2	535239	2649383	2.90%	0.648%
43	24.333	4069	4085	4105	rVB2	290552	1091584	1.20%	0.267%
44	25.401	4249	4265	4303	rVB10	141462	959635	1.05%	0.235%
45	26.903	4483	4518	4573	rBV10	215514	3064956	3.36%	0.749%
46	27.301	4573	4585	4663	rVV10	102390	1511881	1.66%	0.370%
47	28.161	4663	4730	4762	rVV8	234550	4081137	4.47%	0.998%
48	28.417	4762	4773	4825	rVV8	141481	1730253	1.90%	0.423%
49	29.960	5005	5033	5059	rVV8	95719	1201541	1.32%	0.294%
50	32.702	5410	5495	5545	rBV8	45362	1021133	1.12%	0.250%
51	33.752	5599	5672	5698	rBV8	68670	1047820	1.15%	0.256%
52	37.711	6157	6339	6364	rVV8	117004	4490232	4.92%	1.098%
53	39.148	6562	6581	6607	rVV2	386928	2015718	2.21%	0.493%
54	39.361	6607	6617	6733	rVB2	59334	1411727	1.55%	0.345%
55	40.839	6832	6866	6913	rVV2	85477	1302647	1.43%	0.318%
56	42.471	7066	7141	7183	rBV2	403338	6948684	7.62%	1.699%
57	42.845	7183	7204	7237	rVB2	483439	3415245	3.74%	0.835%
58	44.377	7327	7462	7507	rBV2	128460	3475577	3.81%	0.850%
59	44.786	7507	7531	7606	rVV2	105364	2304778	2.53%	0.564%
60	45.338	7606	7624	7687	rVV2	57877	1068592	1.17%	0.261%
61	47.178	7777	7934	7966	rBV2	200923	6112968	6.70%	1.495%
62	47.623	7966	8009	8074	rVV2	333379	8463512	9.28%	2.069%
63	48.122	8074	8093	8191	rVB9	205474	2643302	2.90%	0.646%

Sum of corrected areas: 409010491

prueba.m Wed Sep 12 19:37:19 2012
Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\2\data\JORGEHIDROCARBUROS\
Data File : muestra2rep.D
Acq On : 10 Sep 2012 19:18
Operator : jorge
Sample : Sample 2
Misc :
ALS Vial : 2 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST08.L Minimum
Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex
Integration Events: RTE Integrator - calibracion de prueba.P

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#
1	1.435	15.05	C:\Database\NIST08.L Cyclopentane, methyl-	1487	000096-
37-7	91				
37-7	91		Cyclopentane, methyl-	1486	000096-
82-7	83		Cyclohexane	1452	000110-
2	1.642	0.83	C:\Database\NIST08.L 3-Nonene, (E)-	11389	020063-
92-7	81				
78-2	64		2-Nonene, (E)-	11390	006434-
38-8	64		2-Nonene	11377	002216-
3	1.838	0.49	C:\Database\NIST08.L 4-Decene	17709	019689-
18-0	94				
86-8	93		cis-3-Decene	17722	019398-
97-2	93		2-Decene, (E)-	17734	020063-
4	2.022	0.56	C:\Database\NIST08.L Heptanoic acid	13272	000111-
14-8	64				
14-8	64		Heptanoic acid	13275	000111-
14-8	58		Heptanoic acid	13274	000111-
5	2.177	0.76	C:\Database\NIST08.L 5-Undecene, (E)-	26553	000764-
97-6	96				

62-9	95		4-Undecene, (E)-	26567	000693-
98-7	95		4-Undecene, (Z)-	26561	000821-
6	2.509	0.65	C:\Database\NIST08.L Octanoic Acid	20561	000124-
07-2	70		Octanoic Acid	20564	000124-
07-2	70		Octanoic acid, silver(1+) salt	98148	024927-
67-1	62				
7	2.723	0.58	C:\Database\NIST08.L 5-Dodecene, (E)-	35961	007206-
16-8	96		5-Dodecene, (E)-	35960	007206-
16-8	96		3-Dodecene, (Z)-	35954	007239-
23-8	95				
8	3.352	0.39	C:\Database\NIST08.L Nonanoic acid	29620	000112-
05-0	76		Nonanoic acid	29618	000112-
05-0	53		n-Decanoic acid	38608	000334-
48-5	50				
9	3.797	0.48	C:\Database\NIST08.L Tridecane	47621	000629-
50-5	95		Tridecane	47620	000629-
50-5	95		Decane	18912	000124-
18-5	90				
10	4.836	0.54	C:\Database\NIST08.L n-Decanoic acid	38609	000334-
48-5	98		n-Decanoic acid	38606	000334-
48-5	76		n-Decanoic acid	38605	000334-
48-5	72				
11	5.358	0.36	C:\Database\NIST08.L 3-Tetradecene, (Z)-	56572	041446-
67-7	98		2-Tetradecene, (E)-	56575	035953-
53-8	96		1-Tetradecene	56562	001120-
36-1	95				
12	7.044	0.34	C:\Database\NIST08.L 1,9-Tetradecadiene	54865	112929-
06-3	50		9-Oxabicyclo[6.1.0]nonane	11257	000286-
62-4	45				

63-6	38			Spiro[4.5]decane	16653	000176-
13	7.554	0.82	C:\Database\NIST08.L	1-Pentadecene	67238	013360-
61-7	94			Cyclopentadecane	67239	000295-
48-7	91			9-Octadecene, (E)-	99559	007206-
25-9	91					
14	7.738	2.06	C:\Database\NIST08.L	Pentadecane	68976	000629-
62-9	95			Pentadecane	68973	000629-
62-9	93			Hexadecane	79881	000544-
76-3	91					
15	9.898	1.01	C:\Database\NIST08.L	1-Hexadecene	78198	000629-
73-2	99			1-Hexadecene	78196	000629-
73-2	98			Z-8-Hexadecene	78200	1000130-
87-5	95					
16	10.082	0.94	C:\Database\NIST08.L	Hexadecane	79881	000544-
76-3	98			Hexadecane	79878	000544-
76-3	97			Hexadecane	79880	000544-
76-3	96					
17	10.462	0.24	C:\Database\NIST08.L	7-Hexadecene, (Z)-	78204	035507-
09-6	98			3-Hexadecene, (Z)-	78203	034303-
81-6	94			Z-8-Hexadecene	78200	1000130-
87-5	94					
18	11.578	0.63	C:\Database\NIST08.L	Cyclopentadecane	67240	000295-
48-7	83			8-Heptadecene	88758	002579-
04-6	60			Oxirane, 2-decyl-3-(5-methylhexyl)	122911	029804-
22-6	46			-, cis-		
19	12.041	6.78	C:\Database\NIST08.L	8-Heptadecene	88758	002579-
04-6	99			8-Heptadecene	88759	002579-
04-6	99					

65-8	87		Cyclohexadecane	78201	000295-
20	12.415	3.06	C:\Database\NIST08.L Heptadecane	90418	000629-
78-7	96		Heptadecane	90416	000629-
78-7	95		Hexadecane	79881	000544-
76-3	91				
21	12.783	0.55	C:\Database\NIST08.L 8-Heptadecene	88758	002579-
04-6	95		8-Heptadecene	88760	002579-
04-6	94		3-Heptadecene, (Z)-	88762	1000141-
67-3	91				
22	13.412	0.27	C:\Database\NIST08.L 7-Tetradecyne	54859	035216-
11-6	83		3,4-Octadiene, 7-methyl-	10546	037050-
05-8	52		1,11-Dodecadiene	34425	005876-
87-9	49				
23	13.697	0.67	C:\Database\NIST08.L 1,6-Octadiene, 2,6-dimethyl-	16694	031222-
43-2	70		Bicyclo[4.1.0]heptane, 7-butyl-	25013	018645-
10-8	58		8-Dodecen-1-ol, (Z)-	47527	040642-
40-8	49				
24	13.929	0.29	C:\Database\NIST08.L 9-Eicosyne	119877	071899-
38-2	91		Z,Z-4,16-Octadecadien-1-ol acetate	142889	1000130-
95-7	91		1,12-Tridecadiene	44609	021964-
48-7	90				
25	14.095	1.07	C:\Database\NIST08.L E-2-Octadecadecen-1-ol	112028	1000131-
10-2	91		1,19-Eicosadiene	119880	014811-
95-1	90		1,19-Eicosadiene	119881	014811-
95-1	90				
26	14.249	1.59	C:\Database\NIST08.L 5-Octadecene, (E)-	99558	007206-
21-5	91		9-Octadecene, (E)-	99559	007206-
25-9	81		1,11-Dodecadiene	34425	005876-
87-9	64				

27	14.463	0.96	C:\Database\NIST08.L		
			3-Octadecene, (E)-	99560	007206-
19-1	97				
			5-Octadecene, (E)-	99558	007206-
21-5	96				
			9-Octadecene, (E)-	99559	007206-
25-9	95				
28	14.522	0.26	C:\Database\NIST08.L		
			E-7-Octadecene	99557	1000130-
92-0	95				
			1-Hexadecene	78198	000629-
73-2	95				
			5-Octadecene, (E)-	99558	007206-
21-5	93				
29	14.623	1.65	C:\Database\NIST08.L		
			Octadecane	101147	000593-
45-3	93				
			Hexadecane	79881	000544-
76-3	91				
			Nonadecane	112043	000629-
92-5	91				
30	14.991	1.17	C:\Database\NIST08.L		
			5-Octadecene, (E)-	99558	007206-
21-5	93				
			3-Octadecene, (E)-	99560	007206-
19-1	93				
			9-Octadecene, (E)-	99559	007206-
25-9	93				
31	16.326	0.40	C:\Database\NIST08.L		
			1-Methylcyclooctene	10516	000933-
11-9	60				
			Cyclohexanepropanal	18445	004361-
28-8	50				
			Cyclohexene, 1-nonyl-	65706	015232-
88-9	46				
32	16.760	0.27	C:\Database\NIST08.L		
			2-Heptadecanone	101120	002922-
51-2	70				
			2-Heptadecanone	101117	002922-
51-2	68				
			2-Tetradecanone	68888	002345-
27-9	53				
33	17.846	0.27	C:\Database\NIST08.L		
			9,17-Octadecadienal, (Z)-	108922	056554-
35-9	90				
			9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	121228	000060-
33-3	86				
			Methyl 9,12-heptadecadienoate	121225	1000336-
36-2	78				
34	18.255	6.39	C:\Database\NIST08.L		

10-3	99		n-Hexadecanoic acid	102726	000057-
10-3	99		n-Hexadecanoic acid	102725	000057-
10-3	95		n-Hexadecanoic acid	102724	000057-
35	18.742	1.93	C:\Database\NIST08.L 13-Octadecenal, (Z)-	110398	058594-
45-9	98		13-Octadecenal, (Z)-	110399	058594-
45-9	95		9-Octadecenal, (Z)-	110397	002423-
10-1	94				
36	19.098	1.05	C:\Database\NIST08.L Octadecanal	112011	000638-
66-4	93		14-Octadecenal	110393	056554-
89-3	93		13-Octadecenal	110394	056554-
90-6	93				
37	20.172	0.42	C:\Database\NIST08.L 13-Tetradecen-1-ol acetate	100958	056221-
91-1	47		9-Octadecenal, (Z)-	110397	002423-
10-1	41		5-Eicosene, (E)-	121342	074685-
30-6	38				
38	20.416	0.56	C:\Database\NIST08.L n-Propyl hexadecanoate	135368	1000336-
66-2	83		Hexadecanoic acid, propyl ester	135380	002239-
78-3	81		n-Propyl pentadecanoate	124569	1000336-
63-6	64				
39	21.739	22.31	C:\Database\NIST08.L cis-13-Octadecenoic acid	122788	013126-
39-1	99		cis-Vaccenic acid	122781	000506-
17-2	99		trans-13-Octadecenoic acid	122798	000693-
71-0	99				
40	22.042	4.40	C:\Database\NIST08.L Octadecanoic acid	124556	000057-
11-4	98		Octadecanoic acid	124559	000057-
11-4	92		Octadecanoic acid	124558	000057-
11-4	92				
41	23.609	1.80	C:\Database\NIST08.L n-Propyl 9-octadecenoate	154526	1000336-
71-6	90				

35-9	83		9,17-Octadecadienal, (Z)-	108922	056554-
10-2	70		E-2-Octadecadecen-1-ol	112028	1000131-
42	23.947	0.65	C:\Database\NIST08.L Octadecanoic acid, propyl ester	156027	003634-
92-2	95		Octadecanoic acid, propyl ester	156034	003634-
92-2	70		n-Propyl pentadecanoate	124569	1000336-
63-6	53				
43	24.333	0.27	C:\Database\NIST08.L cis-Vaccenic acid	122781	000506-
17-2	97		cis-13-Octadecenoic acid	122788	013126-
39-1	95		2(3H)-Furanone, dihydro-5-tetradec	122824	000502-
26-1	93		yl-		
44	25.401	0.23	C:\Database\NIST08.L 6-Octadecenoic acid, (Z)-	122790	000593-
39-5	89		5-Eicosene, (E)-	121342	074685-
30-6	83		9-Tetradecenal, (Z)-	67156	053939-
27-8	83				
45	26.903	0.75	C:\Database\NIST08.L 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	121227	000060-
33-3	97		9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	121228	000060-
33-3	95		9,17-Octadecadienal, (Z)-	108922	056554-
35-9	92				
46	27.301	0.37	C:\Database\NIST08.L 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	121228	000060-
33-3	95		9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	121227	000060-
33-3	91		9,17-Octadecadienal, (Z)-	108922	056554-
35-9	87				
47	28.161	1.00	C:\Database\NIST08.L 9,17-Octadecadienal, (Z)-	108922	056554-
35-9	95		Z,E-2,13-Octadecadien-1-ol	110405	1000131-
10-3	91		9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	121227	000060-
33-3	89				
48	28.417	0.42	C:\Database\NIST08.L 9-Octadecenal, (Z)-	110397	002423-
10-1	97				

35-9	95		9,17-Octadecadienal, (Z)-	108922	056554-
33-3	95		9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	121227	000060-
49	29.960	0.29	C:\Database\NIST08.L		
84-3	96		9-Octadecenoic acid (Z)-, 2-hydrox	175175	003443-
			y-1-(hydroxymethyl)ethyl ester		
33-3	89		9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	121227	000060-
27-8	84		9-Tetradecenal, (Z)-	67156	053939-
50	32.702	0.25	C:\Database\NIST08.L		
43-1	27		3,8-Dioxatricyclo[5.1.0.0(2,4)]oct	17187	053966-
			ane, 4-ethenyl-		
31-4	14		Urea, butyl-	7917	000592-
22-9	12		3-Octyn-2-ol	11187	041746-
51	33.752	0.26	C:\Database\NIST08.L		
84-3	98		9-Octadecenoic acid (Z)-, 2-hydrox	175175	003443-
			y-1-(hydroxymethyl)ethyl ester		
45-9	95		13-Octadecenal, (Z)-	110398	058594-
33-3	91		9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	121227	000060-
52	37.711	1.10	C:\Database\NIST08.L		
90-5	95		2-Methyl-Z,Z-3,13-octadecadienol	121320	1000130-
61-8	94		cis-11,14-Eicosadienoic acid, meth	153176	1000333-
			yl ester		
33-3	91		9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	121227	000060-
53	39.148	0.49	C:\Database\NIST08.L		
71-0	83		trans-13-Octadecenoic acid	122798	000693-
18-9	78		Z-14-Nonacosane	197664	1000131-
04-2	60		Pentafluoropropionic acid, heptade	196286	1000283-
			cyl ester		
54	39.361	0.35	C:\Database\NIST08.L		
90-5	95		2-Methyl-Z,Z-3,13-octadecadienol	121320	1000130-
33-3	91		9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	121227	000060-
61-8	89		cis-11,14-Eicosadienoic acid, meth	153176	1000333-
			yl ester		

55	40.839	0.32	C:\Database\NIST08.L		
			13-Octadecenal, (Z)-	110398	058594-
45-9	86				
			cis-11,14-Eicosadienoic acid, meth	153176	1000333-
61-8	78				
			yl ester		
			2-Octadecyl-propane-1,3-diol	157497	005337-
61-1	72				
56	42.471	1.70	C:\Database\NIST08.L		
			Z-14-Octadecen-1-ol acetate	144389	1000131-
07-6	91				
			9-Octadecenoic acid (Z)-, 2,3-dihy	175171	000111-
03-5	90				
			droxypropyl ester		
			9-Octadecenoic acid (Z)-, 2-hydrox	175175	003443-
84-3	89				
			y-1-(hydroxymethyl)ethyl ester		
57	42.845	0.84	C:\Database\NIST08.L		
			17-Pentatriacontene	212521	006971-
40-0	96				
			E-15-Heptadecenal	99530	1000130-
97-9	89				
			cis-1-Chloro-9-octadecene	126199	016507-
61-2	89				
58	44.377	0.85	C:\Database\NIST08.L		
			9-Octadecenoic acid (Z)-, 2-hydrox	175175	003443-
84-3	95				
			y-1-(hydroxymethyl)ethyl ester		
			9-Octadecenoic acid (Z)-, 2,3-dihy	175171	000111-
03-5	47				
			droxypropyl ester		
			n-Propyl 9,12-octadecadienoate	153167	1000336-
77-8	45				
59	44.786	0.56	C:\Database\NIST08.L		
			9,12-Octadecadien-1-ol, (Z,Z)-	110414	000506-
43-4	92				
			9,12-Octadecadienoyl chloride, (Z,	135269	007459-
33-8	89				
			Z)-		
			1,E-11,Z-13-Octadecatriene	96530	080625-
36-1	83				
60	45.338	0.26	C:\Database\NIST08.L		
			9,12-Octadecadienoyl chloride, (Z,	135269	007459-
33-8	95				
			Z)-		
			9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	121227	000060-
33-3	91				
			cis-13,16-Docasadienoic acid, meth	171789	1000333-
60-3	89				
			yl ester		
61	47.178	1.49	C:\Database\NIST08.L		

84-8	89		(S) (+)-Z-13-Methyl-11-pentadecen-1	122847	1000130-
			-ol acetate		
35-9	83		9,17-Octadecadienal, (Z)-	108922	056554-
54-1	70		Butyl 9,12-octadecadienoate	163040	1000336-
62	47.623	2.07	C:\Database\NIST08.L		
84-3	94		9-Octadecenoic acid (Z)-, 2-hydrox	175175	003443-
			y-1-(hydroxymethyl)ethyl ester		
11-0	91		Z-2-Octadecen-1-ol	112024	1000131-
71-7	90		n-Propyl 11-octadecenoate	154528	1000336-
63	48.122	0.65	C:\Database\NIST08.L		
39-5	78		6-Octadecenoic acid, (Z)-	122790	000593-
66-8	78		6-Octadecenoic acid	122783	1000336-
80-1	62		Oleic Acid	122780	000112-

prueba.m Wed Sep 12 19:36:57 2012