



Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

“HIDRODESOXIGENACIÓN DE ACEITE DE *JATROPHA CURCAS* SOBRE Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃ PARA LA OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES SINTÉTICOS”

Tesis que presenta

JOSÉ PABLO RODRÍGUEZ LÓPEZ

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México, Febrero 2018

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme otorgado la beca No. 419536 y al proyecto de Ciencia Básica (CONACYT) No. 166640.

A la unidad de Energía Renovable y al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., por las instalaciones prestadas y el apoyo otorgado.

A mi director de tesis, al Dr. Juan Carlos Chavarría Hernández por dirigir el presente proyecto de investigación.

A mi comité tutorial integrado por el Dr. Juan Carlos Chavarría Hernández, Dr. Luis Felipe Barahona Pérez y Dra. Rocío Meza Gordillo, por los conocimientos, asesorías y apoyo brindados.

A los revisores de tesis: Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa y Dr. Manuel De Jesús Aguilar Vega, por los conocimientos, asesorías y apoyo brindados.

A la I.Q. Marisol Gómez por su apoyo en la realización de los análisis de cromatografía de gases con espectrometría de masas (CG-EM).

A la Q.I. Tanit Toledano Thompson por el apoyo para la obtención de micrografías mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Al M.C. Martín Baas López y M.C. Jorge Domínguez Maldonado por su apoyo en la realización de los análisis de espectroscopía infrarroja (FTIR).

Al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Cinvestav-IPN, Unidad Mérida por los análisis de Difracción de Rayos X (DRX).

A la empresa Agroindustria Alternativa del Sureste, S.P.R. de R.L. (Jatroenergy) por la materia prima e instalaciones.

Al Dr. Carlos Góngora Canul, Dr. Erick Alberto Aguilera Cauich y al M.C. Gregorio Martínez Sebastián por sus conocimientos y apoyo brindados.

A mi familia que siempre me brinda su apoyo.

A todos mis amigos y amigas internos y externos del laboratorio.

ÍNDICE

ÍNDICE	III
LISTADO DE TABLAS	VI
LISTADO DE FIGURAS	VII
RESUMEN	IX
ABSTRACT	X
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1	3
ANTECEDENTES	3
1.1. PANORAMA DE LA <i>JATROPHA CURCAS</i> EN MÉXICO COMO MATERIA PRIMA PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES.....	4
1.1.1. Descripción y habitud	6
1.1.2. Aplicaciones de la planta de <i>Jatropha curcas L.</i>	7
1.1.3. Propiedades del aceite de semilla de <i>Jatropha curcas L.</i>	8
1.2. EXTRACCIÓN DE ACEITE DE <i>JATROPHA CURCAS</i>	10
1.3. HIDROTRATAMIENTO.....	11
1.4. HIDRODESOXIGENACIÓN DE ACEITES VEGETALES	16
1.5. HIPÓTESIS	21
1.6. OBJETIVOS	21
1.6.1. Objetivo general	21
1.6.2. Objetivos específicos.....	21
CAPÍTULO 2	22
METODOLOGÍA	22
2.1. RECOLECCIÓN DE MATERIA PRIMA	23
2.2. LIMPIEZA DE SEMILLAS Y ALMACENAMIENTO	23
2.3. EXTRACCIÓN DE ACEITE.....	24
2.4. PURIFICACIÓN DEL ACEITE	25
2.5. RENDIMIENTO DE AJC	27
2.6. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE	27

2.7.	SÍNTESIS DEL CATALIZADOR PT/HZSM-22-GAMA-AL ₂ O ₃	29
2.8.	CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADOR	31
2.9.	REACCIÓN DE HIDRODESOXIGENACIÓN (HDO)	32
2.10.	CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS LÍQUIDOS DE REACCIÓN	33
2.11.	OBTENCIÓN DE CURVA DE CALIBRACIÓN CON FTIR.....	34
2.12.	CONVERSIÓN DEL AJC	34
2.13.	RENDIMIENTO LÍQUIDO	34
2.14.	CINÉTICA QUÍMICA DE LA CONVERSIÓN DE LOS TRIGLICÉRIDOS DEL AJC	35
CAPÍTULO 3		37
RESULTADOS Y DISCUSIÓN		37
3.1	RENDIMIENTO DE LA EXTRACCIÓN DEL AJC.....	37
3.2	CARACTERIZACIÓN DEL AJC	37
3.2.1	Índice de acidez	38
3.2.2	Cromatografía de Gases del AJC (CG)	39
3.2.3	Porcentaje de ácidos grasos libres (% AGL)	40
3.2.4	FTIR del aceite de <i>Jatropha curcas</i>	41
3.3	CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR.....	42
3.3.1	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	43
3.3.2	Difracción de Rayos X (DRX)	44
3.3.3	Fisorción de nitrógeno	45
3.4	ACTIVIDAD CATALÍTICA Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN	46
3.4.1	Productos de la HDO de AJC.....	46
3.4.2	Rendimiento de parafinas, isoparafinas, cicloparafinas y oxigenados	47
3.4.3	Hidrodesoxigenación del AJC	49
3.4.4	Productos de isomerización	51
3.4.5	Rendimiento global por fracción de biocombustible (biogasolina, bioturbosina y diésel renovable)	52
3.4.6	FTIR de los productos de reacción.....	55
3.4.7	Curva de calibración	59
3.4.8	Conversión del AJC	61
3.4.9	Rendimiento líquido de la reacción.....	63
3.5	CINÉTICA QUÍMICA DE LA REACCIÓN.....	63

CONCLUSIONES	67
BIBLIOGRAFIA.....	69
ANEXO A	73

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.1 Propiedades de combustibles obtenidos del petróleo y de lípidos hidrotratados.	4
Tabla 1.2 Perfil de ácidos grasos del aceite contenido en la semilla de <i>Jatropha curcas</i> [24,28].	9
Tabla 1.3 Propiedades fisicoquímicas del aceite contenido en la semilla de <i>Jatropha curcas</i> [30].	9
Tabla 1.4 Empresas que emplean el HDT para la producción de combustibles sintéticos [36].	12
Tabla 2.1 Condiciones de extracción de aceite de <i>Jatropha curcas</i> .	24
Tabla 3.1 Rendimiento de extracción del AJC (%).	37
Tabla 3.2 Descripción de las señales FTIR del AJC [49-54].	42
Tabla 3.3 Compuestos obtenidos en las pruebas catalíticas de AJC sobre Pt/HZSM-22- γ -Al ₂ O ₃ a diferentes condiciones de operación.	47
Tabla 3.4 Selectividad de productos formados en la reacción de HDO de AJC sobre Pt/HZSM-22- γ -Al ₂ O ₃ a diferentes condiciones de operación.	48
Tabla 3.5 Porcentaje de octadecano (C ₁₈) y heptadecano (C ₁₇) obtenido en las reacciones de HDO de AJC sobre Pt/HZSM-22- γ -Al ₂ O ₃ .	49
Tabla 3.6 Rendimientos de isoparafinas por fracción de biocombustible (%).	52
Tabla 3.7 Rendimiento global por fracción de biocombustible (%).	53
Tabla 3.8 Conversión de triglicéridos del AJC a diferentes temperaturas y valores de WHSV.	62
Tabla 3.9 Concentración molar de AJC a la entrada y a la salida para las pruebas de actividad realizadas.	64
Tabla 3.10 W/F _{A0} (h.kg/mol) y X _A (adimensional) de las pruebas de actividad realizadas.	64
Tabla 3.11 Parámetros cinéticos de la HDO de AJC sobre Pt/HZSM-22- γ -Al ₂ O ₃ .	65
Tabla 3.12 Energía de activación (E _A) y factor pre exponencial (A ₀) de la reacción de conversión de triglicéridos.	66
Tabla 3.13 Comparación de energías de activación de la reacción de HDO de aceite.	66

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1 Superficie apta para el cultivo de <i>Jatropha curcas</i> [16].....	5
Figura 1.2 <i>Jatropha curcas</i> Linneo : a) planta; b) fruto; c) semillas; d) flor [16].....	7
Figura 1.3 Aplicaciones de la planta de <i>Jatropha curcas</i> [23].....	8
Figura 2.1 Diagrama de flujo para la obtención de hidrocarburos sintéticos a partir de AJC.....	22
Figura 2.2 Malla metálica y semillas de JC.	23
Figura 2.3 Costales de plástico.	23
Figura 2.4 Tornillo sin fin de baja presión.....	24
Figura 2.5 Decantación del AJC extraído	25
Figura 2.6 Equipo de filtración de aceite.	26
Figura 2.7 Columna de adsorción de humedad.....	26
Figura 2.8 Etapas en la determinación del índice de acidez: a) mezcla aceite, etanol y fenolftaleína; b) titulación de la mezcla; c) neutralización de la mezcla.....	28
Figura 2.9 Diagrama de síntesis del catalizador.....	30
Figura 2.10 Reactor de lecho fijo empleado en los experimentos catalíticos.....	32
Figura 3.1 Índice de acidez del AJC en función de la temperatura y velocidad de extracción.	39
Figura 3.2 Porcentaje de Ácidos grasos libres del AJC en función de la temperatura y la velocidad del tornillo sin fin del extractor.....	40
Figura 3.3 Espectro FTIR del AJC seleccionado para las pruebas de actividad catalítica.	41
Figura 3.4 Micrografía del catalizador Pt/HZSM-22- γ -Al ₂ O ₃ donde a) gama alúmina cubierta por cristales de zeolita (HZSM-22); b) acercamiento de los cristales.....	43
Figura 3.5 Difractograma del catalizador Pt/HZSM-22- γ -Al ₂ O ₃ analizado en MATCH!.....	44
Figura 3.6 Isotherma del catalizador Pt/HZSM-22- γ -Al ₂ O ₃	45
Figura 3.7 Rendimiento de octadecano en la HDO de AJC sobre Pt/HZSM-22- γ -Al ₂ O ₃ . .	50
Figura 3.8 Rendimiento de heptadecano en la HDO de AJC sobre Pt/HZSM-22- γ -Al ₂ O ₃ .	51
Figura 3.9 Rendimiento de hidrocarburos en la fracción de la biogasolina (C ₄ -C ₁₂) obtenidos en la HDO de AJC sobre Pt/HZSM-22- γ -Al ₂ O ₃	54

Figura 3.10 Rendimiento de hidrocarburos en la fracción de la bioturbosina (C ₉ -C ₁₆) obtenidos en la HDO de AJC sobre Pt/HZSM-22- γ -Al ₂ O ₃	54
Figura 3.11 Rendimiento de hidrocarburos en la fracción del diésel renovable (C ₉ -C ₂₄) obtenidos en la HDO de AJC sobre Pt/HZSM-22- γ -Al ₂ O ₃	55
Figura 3.12 Espectros FTIR de los productos de la HDO de AJC al 10 % v/v en dodecano a WHSV de 1.5 h ⁻¹ a diferentes temperaturas.	57
Figura 3.13 Espectros FTIR de los productos de la HDO de AJC al 10 % v/v en dodecano a WHSV de 2 h ⁻¹ a diferentes temperaturas.	58
Figura 3.14 Espectros FTIR de los productos de la HDO de AJC al 10 % v/v en dodecano a WHSV de 2.5 h ⁻¹ a diferentes temperaturas.	58
Figura 3.15 Espectros FTIR de los productos de la HDO de AJC al 10 % v/v en dodecano a WHSV de 3 h ⁻¹ a diferentes temperaturas.	59
Figura 3.16 Espectro FTIR a diferentes concentraciones de AJC en el rango de 4000-500 cm ⁻¹ (a) y 1800-1680 cm ⁻¹ (b).....	60
Figura 3.17 Curva de calibración del AJC	60
Figura 3.18 Conversión del AJC por efecto de la reacción de HDO.	62
Figura 3.19 Determinación del coeficiente cinético y orden de reacción.....	64
Figura 3.20 Gráfico para la determinación de la energía de activación y del factor pre exponencial.	65

RESUMEN

El aceite de *Jatropha curcas* (AJC) es considerado como una materia prima viable para la obtención de bioturbosina en México a partir del proceso conocido como hidrodeshidrogenación (HDO). En este trabajo se seleccionaron las condiciones de extracción del aceite de semilla de *Jatropha curcas* que permitieron obtener un bajo índice de acidez, ya que se ha reportado que materias primas ácidas pueden corroer los equipos y tuberías del proceso. Posteriormente, el AJC fue sometido al proceso HDO usando un reactor de lecho fijo, a 40 bar de presión, temperaturas entre 300-345 °C y velocidad espacial (WHSV, Weight hourly space velocity) entre 1.5-3 h⁻¹ usando un catalizador bifuncional de Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃. Los productos de reacción se caracterizaron por FTIR y CG-EM. A partir de la información generada se determinó la cinética de la conversión de los triglicéridos, así como el rendimiento de hidrocarburos en el intervalo de la bioturbosina y el diésel verde.

ABSTRACT

Jatropha curcas oil (AJC) is considered a viable raw material for obtaining bio-jet fuel in Mexico from the process known as hydrodeoxygenation (HDO). In this work the conditions of the extraction of the *Jatropha curcas* seed oil were selected, which allowed to obtain a low acidity index, since it has been reported that the acidic raw materials can corrode the reactors and the pipelines of the process. Subsequently, the AJC was subjected to the HDO process using a fixed bed reactor, 40 bar hydrogen, temperatures between 300-345°C and space velocity (WHSV, Weight hourly space velocity) between 1.5-3 h⁻¹ using a bifunctional Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃ catalyst. The reaction products were characterized by FTIR and CG-EM. From the reaction data obtained, the kinetics of the disappearance of triglycerides was determined, as well as the yield of bio-jet fuel and green diesel.

INTRODUCCIÓN

Desde el inicio de la revolución industrial hasta la fecha la concentración de dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera se ha incrementado de manera exponencial con la quema de combustibles fósiles. Cada vez más especialistas consideran que la dependencia de los combustibles fósiles ocasionará conflictos geopolíticos por economía y energía, además del calentamiento global. Por este motivo es necesario incrementar la búsqueda de nuevas materias primas para impulsar el uso de biocombustibles que ayudarán a la seguridad energética y a enfrentar el problema de emisiones de CO_2 [1]. Esto hace necesario el uso de combustibles que no interfieran en el ciclo del carbono y emitan menos contaminantes para reducir el impacto ambiental en la atmósfera. De esta manera, el uso de aceites vegetales o grasas animales para la producción de combustibles representan parte de la solución de este problema.

Aunque es posible quemar aceites vegetales en un motor de compresión, se requieren varias adaptaciones debido a que la viscosidad de los mismos es considerablemente mayor que la del diésel, lo cual trae consigo problemas en la bomba de inyección y los inyectores de los automotores [2, 3]. Por otra parte, biocombustibles como la bioturbosina y el diésel verde son combustibles químicamente similares a los derivados de petróleo. El diésel verde ha demostrado ser utilizable en cualquier motor diésel y puede ser tratado de la misma manera que el diésel de petróleo [4-6], así mismo la bioturbosina puede ser tratada igual que su respectivo derivado de petróleo debido a su similitud en propiedades físicas y químicas con la turbosina. Una de las rutas de síntesis para la producción de estos biocombustibles se realiza a partir de materias primas con alto contenido en lípidos, tales como aceites y grasas, mediante el proceso llamado hidrodeshidrogenación (HDO), el cual es una particularidad de un proceso más general conocido en la refinación del petróleo como hidrotratamiento (HT), el cual consiste en eliminar los heteroátomos de los hidrocarburos como: azufre (S), nitrógeno (N), metales (M) y oxígeno (O) mediante las reacciones de hidrodeshidrogenación (HDS), hidrodeshidrogenación (HDN), hidrodeshidrogenación (HDM) e hidrodeshidrogenación (HDO), respectivamente.

En la presente investigación se trabajó con la reacción de hidrodeshidrogenación (HDO) catalítica, la cual consiste primordialmente en remover los átomos de oxígeno presentes en la estructura química de los aceites y grasas, sometiendo simultáneamente las parafinas formadas a reacciones de isomerización y rompimiento, saturando con

hidrógeno los intermediarios de reacción para obtener alcanos lineales e isoalcanos en una sola etapa de reacción, obteniendo como subproducto, agua (H_2O), monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO_2).

Huber et al. [7] han realizado investigaciones en torno a la hidrodeshidrogenación en reactores de lecho fijo usando como materia prima aceites vegetales, y afirman que cuando estos presentan número de acidez alto puede presentarse corrosión de las tuberías de los reactores empleados para llevar a cabo el proceso [7, 8].

De acuerdo con lo anterior, el presente proyecto tuvo como principal objetivo la hidrodeshidrogenación catalítica de AJC para la producción de hidrocarburos en el intervalo de la bioturbosina y diésel renovable, así como la determinación de la cinética de la conversión de los triglicéridos.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

El impacto ambiental causado principalmente por las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) provenientes de la quema desmedida de combustibles fósiles, así como la creciente demanda y costo del combustible fósil ha promovido la investigación en distintas regiones del mundo hacia la producción de combustibles alternativos químicamente similares a los combustibles derivados de petróleo, denominados “combustibles sintéticos”.

Los combustibles sintéticos pueden ser producidos mediante distintos procesos. A nivel industrial destacan la transesterificación y la hidrodeshidrogenación, estos procesos emplean materia prima rica en lípidos como los triglicéridos presentes en aceites vegetales frescos, semillas oleaginosas, grasas animales, aceites de algas y aceites de cocina usados, entre otros [5].

Sin embargo, la obtención de biodiesel a partir de la transesterificación de lípidos produce ésteres que contienen oxígeno, dicho biodiesel obtenido presenta mayor viscosidad, alto punto de enturbiamiento y de fluidez, ocasionando problemas en el arranque de los motores en frío [9], dicho combustible se mezcla fácilmente con el agua, lo cual ocasiona problemas en el transporte debido a que en la industria petrolera el diésel derivado de petróleo es transportado por oleoductos que contienen agua, haciendo necesario el uso de camiones para el transporte del biodiesel, incrementándose los costos de operación al igual que las emisiones de GEI [10].

En el caso de la hidrodeshidrogenación para la producción de gasolina (C_4 - C_{12}), turbosina (C_8 - C_{16}) y diésel renovable (C_9 - C_{24}) también denominados combustibles sintéticos, los aceites son procesados en un reactor a alta presión de hidrógeno (30-80 bar) y alta temperatura (300-450 °C) en presencia de un catalizador bifuncional con sitios ácidos y metálicos para remover los átomos de oxígeno presentes en la estructura de los lípidos produciendo alcanos, los cuales secuencialmente pueden sufrir isomerización y craqueo. En la **Tabla 1.1** se muestra una comparación de las propiedades de combustibles obtenidos a partir de petróleo y de aceite vegetal hidrotratado [10].

Tabla 1.1 Propiedades de combustibles obtenidos del petróleo y de lípidos hidrotratados.

Propiedades	Diésel		Turbosina	
	Petróleo	Aceite	Petróleo	Aceite
Contenido de oxígeno (%)	0	0	0	0
Punto de enturbiamiento (°C)	-5	<10	>40	>40
Número de cetano	40-52	70-90	-	-
Azufre (ppm)	<10	<2	<3,000	<15
Energía específica (MJ/kg)	43	44	>42.8	44.1
Aromáticos (%)	<12	0	<25	<0.5

Existen distintas materias primas para la producción de combustibles sintéticos (**Tabla 1.4**), las cuales tienen composiciones y cantidades de aceite diferentes. El AJC es una materia prima con gran potencial, debido a que la cantidad del aceite contenido en el núcleo de su semilla es mayor (63.16 %) en comparación con la palma (44.6 %), linaza (33.33 %) y soya (18.35 %), además, el aceite de *Jatropha curcas* tiene mejor estabilidad oxidativa comparado con el aceite de soya, menor viscosidad que el aceite de castor y menor punto de fluidez que el aceite de palma [11, 12], a un que la producción anual de aceite de palma/ha es mayor (4,000 L de aceite/ha) [13] comparada con la producción de aceite de *Jatropha curcas* (2,000 L de aceite/ha), este último no compite con productos de consumo humano debido a que el aceite no es comestible [14].

1.1. Panorama de la *Jatropha curcas* en México como materia prima para la producción de biocombustibles

México es un país de gran biodiversidad que alberga un alto número de plantas autóctonas, cuyo potencial se encuentra en estudio. Una de estas plantas es el piñón o piñoncillo (*Jatropha curcas* L.), originaria de América Central y México. Viendo el potencial de esta planta debido a su alto contenido de aceite, crecimiento rápido, fácil propagación, naturaleza tolerante a la sequía, capacidad para crecer y recuperar varios tipos de tierra, necesidad de menos riego y menos insumos agrícolas, resistencia a plagas, períodos y características adecuadas para la recolección fácil [15]. Siguiendo una tendencia global de buscar fuentes de energía amigables con el ambiente, en México, el Instituto Nacional

de Investigación Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP) desarrolla un programa de investigación para generar conocimientos y desarrollar tecnología de producción de materia prima para la elaboración de biocombustibles a partir de diferentes especies, particularmente con *Jatropha curcas*. Lo anterior debido a que dicha especie no es comestible, por tal razón es una materia prima atractiva para ser usada en la síntesis de biocombustible. Los resultados de la zonificación agroeconómica muestran que existen más de 6 millones de hectáreas con potencial para el establecimiento de plantaciones de *Jatropha curcas*, de las cuales alrededor de 2.6 millones de hectáreas son de alto potencial (**Figura 1.1**) [16].

Los estados de la República Mexicana que registraron mayor superficie óptima para el cultivo de piñon 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 (**Figura 1.1**) [16]. En el informe sobre agricultura 2007-2016 de la OECD-FAO proyectan que en los próximos años los precios internacionales de los granos se mantendrán elevados a partir del crecimiento de la demanda bioenergética. La demanda mundial de biocombustibles, se estima, crecerá a 120,000 millones de litros en el año 2017, generando una gran oportunidad de comercialización a los países con excedentes exportables a precios competitivos [16].

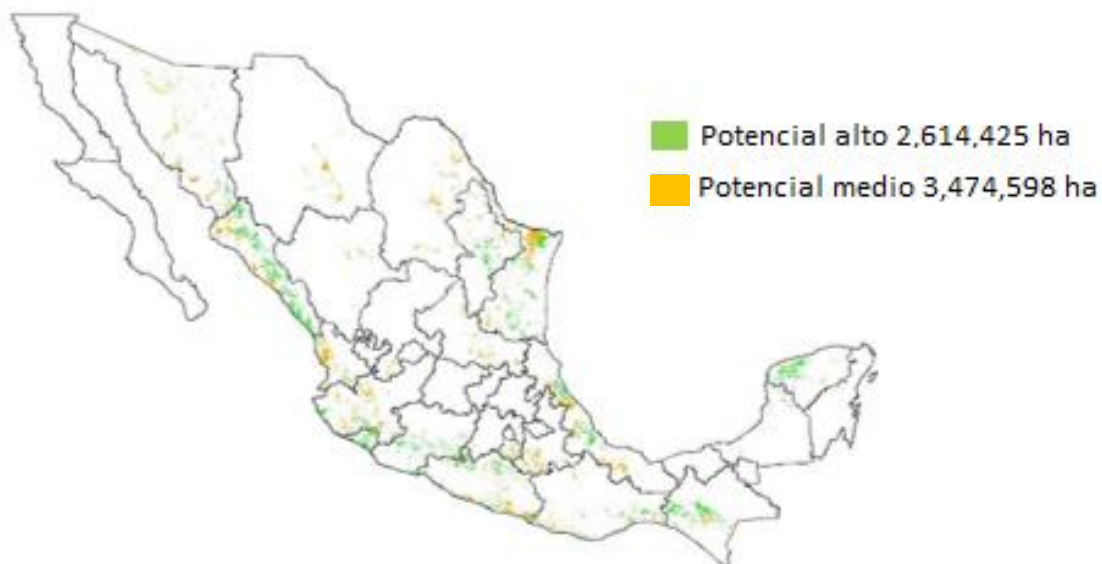


Figura 1.1 Superficie apta para el cultivo de *Jatropha curcas* [16].

1.1.1. Descripción y hábitat

La planta *Jatropha curcas* Linneo. (**Figura 1.2 a**) es conocida en diferentes regiones como piñón, tempate, piñón botija, piñón de leche, coquito, coquillo, cotoncito, etc. El clima para su cultivo debe ser tropical o subtropical con temperatura media anual de 24 °C, pudiendo soportar heladas leves de corta duración siempre que no sean por debajo de cero grados Celsius. Se desarrolla en altitudes sobre el nivel del mar hasta 1,200 metros y con una precipitación pluvial desde 300 hasta 1200 mm anuales de lluvia. Es una planta perene, capaz de capturar alrededor de 6 toneladas de CO₂ por hectárea durante su desarrollo y cuya vida productiva se extiende de 45 a 50 años. Es de crecimiento rápido con una altura normal de 2 a 3 metros, en condiciones especiales crece hasta alcanzar de 5 a 8 metros de altura [14, 16].

El grosor del tronco es de 20 cm con crecimiento desde la base del tallo con distintas ramas. La primera fructificación se da a los 8 meses de edad, el fruto es parecido a una nuez verde que se torna amarilla (**Figura 1.2 b**), al madurar toma un color oscuro y en su interior se encuentran 3 semillas de color negro (**Figura 1.2 c**). El desarrollo del fruto toma entre 60 y 100 días desde la floración (**Figura 1.2 d**) hasta la madurez de la semilla. La producción de frutos se detiene cuando inicia el periodo de lluvias. La producción de semillas se estabiliza a partir del cuarto al quinto año y la formación de sus flores está relacionada con el periodo de lluvias. Las plagas y enfermedades en la planta de *Jatropha curcas* en estado silvestre no representan gran problema. Sin embargo, en condiciones extensivas de monocultivo, las plagas y enfermedades pueden ser un problema [14, 16]. Por otro lado, el rendimiento de aceite de este cultivo varía con la variedad, alcanzando hasta 2,000 l de aceite por hectárea [14, 16].

La semilla se compone de dos partes: testa 48 % y grano 52 %. La testa tiene una longitud de 18.3 mm +/- 0.05; grosor de 8.71 mm +/- 0.06 y peso de 0.68 g +/- 0.11 mientras que el grano tiene una longitud de 14.2 mm +/- 0.06; grosor de 7.20 mm +/- 0.03 y peso de 0.45 g +/- 0.03 pudiendo variar dependiendo la especie [16].

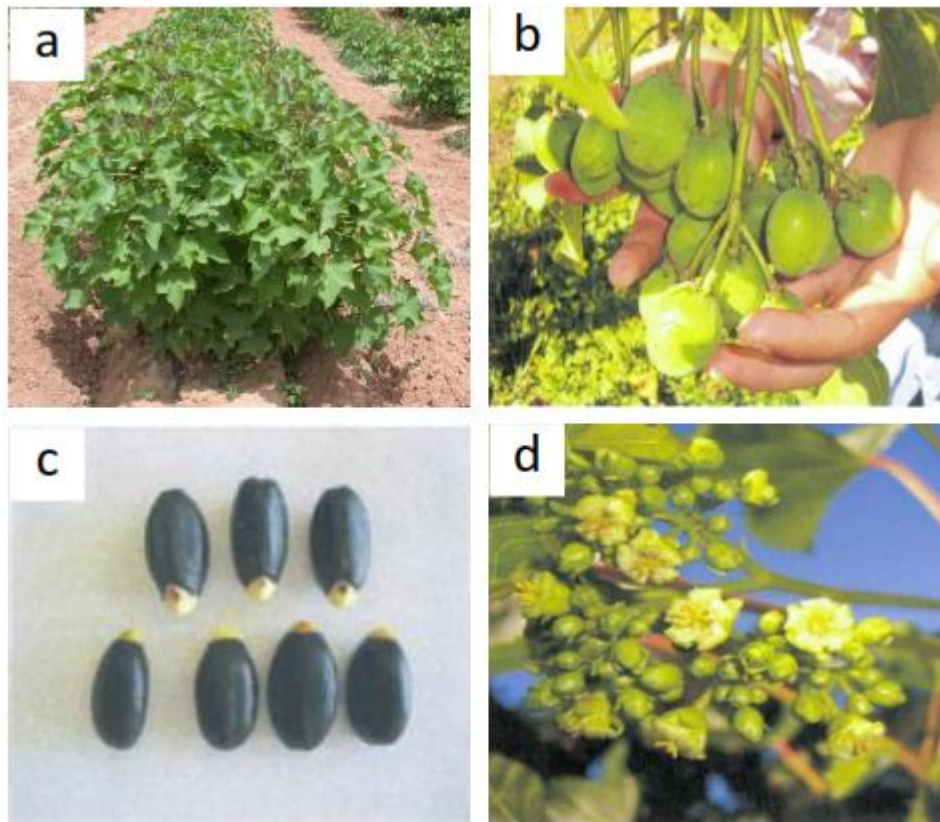


Figura 1.2 *Jatropha curcas* Linneo : a) planta; b) fruto; c) semillas; d) flor [16].

1.1.2. Aplicaciones de la planta de *Jatropha curcas* L.

La planta completa y sus componentes como aceite, hojas y corteza del tallo son empleados de distintas formas como control de la erosión, cercas vivas, leña, fertilizante, combustible para alumbrado, producción de jabón, e insecticida para matar plagas en el frijol. Otros usos incluyen, la producción de forraje, ceras, cosméticos y pesticidas [17] [18-20]. Su aceite tiene acción purgativa, además se usa en enfermedades de la piel así como en el dolor causado por el reumatismo [21], en tanto que la decocción de la corteza del tallo sirve como antidismenorreico, abortivo [22], cicatrizante, antiséptico, diurético y antiinflamatorio, también es utilizado para cocinar y para generar electricidad [23]. En la **Figura 1.3** se pueden observar otras aplicaciones de la planta de *Jatropha curcas* [24].

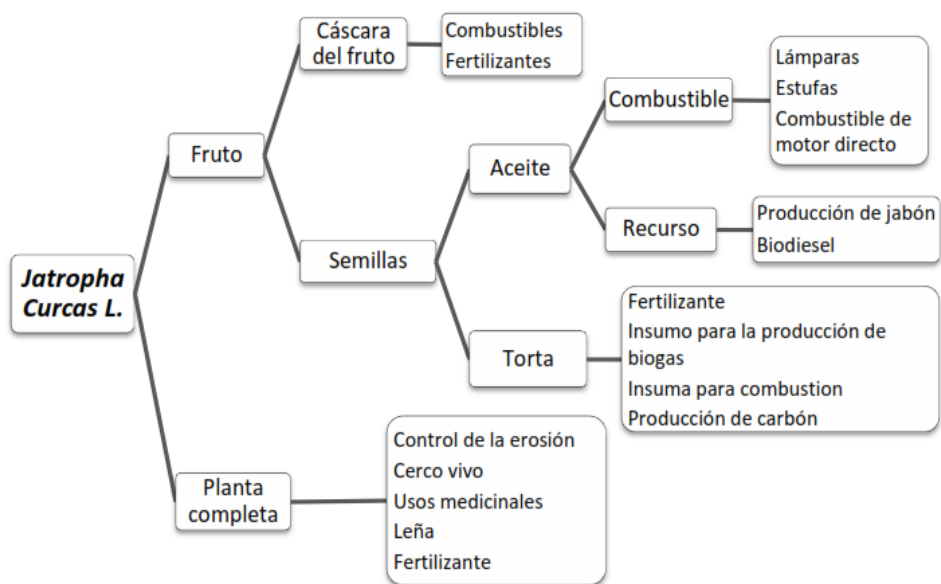


Figura 1.3 Aplicaciones de la planta de *Jatropha curcas* [23].

1.1.3. Propiedades del aceite de semilla de *Jatropha curcas L.*

La síntesis de los lípidos contenidos en el aceite de la semilla de *Jatropha curcas*, inicia alrededor de tres semanas después de la fertilización [11] y a partir de la cuarta semana las semillas sintetizan activamente triglicéridos [25]. El contenido de aceite en la semilla varía entre 20 y 60 % en peso, dependiendo de la fuente consultada. El contenido de los ácidos grasos saturados varía entre 17.8 y 25.1 % en peso, en tanto que el contenido de los ácidos grasos insaturados varía entre 51.8 y 96.7 % [26-29]. En la **Tabla 1.2** se muestra el perfil de los ácidos grasos del aceite contenido en la semilla de *Jatropha curcas* [12, 26-29], mientras que en la **Tabla 1.3** se indican las propiedades químicas del aceite. Así mismo, algunos estudios han determinado que las semillas de la mayoría de las procedencias contienen toxinas, como ésteres de forbol (0.017 mg/g), a niveles tales que las semillas, el aceite y la torta de semillas no son comestibles sin previa desintoxicación [30].

Tabla 1.2 Perfil de ácidos grasos del aceite contenido en la semilla de *Jatropha curcas* [24,28].

Ácido graso	Abundancia (%)
Oleico 18:1	44.7
Linoléico 18:2	32.8
Palmítico 16:0	14.2
Estearico 18:0	7.0
Palmitoleico 16:1	0.7
Linolénico 18:3	0.2
Araquídico 20:0	0.2
Margárico 17:0	0.1
Saturado	21.6
Monoinsaturado	45.4
Poliinsaturado	33

Tabla 1.3 Propiedades fisicoquímicas del aceite contenido en la semilla de *Jatropha curcas* [30].

Propiedad	Rango
Gravedad específica (g/cm)	0.860 – 0.933
Valor calorífico (Mj/kg)	37.87 – 42.05
Punto de congelamiento (°C)	2
Punto de ignición (°C)	210 – 240
Número de cetano	38 – 51
Número de saponificación (mg/g)	102.9 – 209.0
Viscosidad a 30 °C (cSt)	37.0 – 54.8
Ácidos grasos libres (%)	0.18 – 3.40
Número de yodo (mg iodo/g)	92 – 112
Número ácido (mg KOH/g)	0.92 – 6.16
Monoglicéridos (%)	Sin dato – 1.7
Diglicéridos (%)	2.5 – 2.7
Triglicéridos (%)	88.2 – 97.3
Residuos de carbón (%)	0.07 – 0.64

1.2. Extracción de aceite de *Jatropha curcas*

La obtención del aceite de la semilla de *Jatropha curcas* puede realizarse principalmente por dos métodos: extracción mecánica y extracción química. En ambos métodos previa a la extracción, es necesario acondicionar las semillas removiendo cualquier objeto no deseado como palos, piedras, hojas, troncos, etc. Posteriormente, las semillas pueden ser descascaradas debido a que la testa tiene un bajo contenido de aceite (menor al 1 %) [31]. Sin embargo, las semillas sin testa pueden dañar los equipos de extracción, debido a la formación de lodo de alta densidad, lo que implica el incremento de presión dentro de los equipos, para facilitar la extracción sin quitar la testa, las semillas completas son calentadas durante la extracción generando ruptura de la célula que contiene el aceite, permitiendo que este fluya con mayor facilidad [32]. No obstante al elevar la temperatura durante la extracción puede disminuir ligeramente la calidad del mismo [33].

A pesar de que la obtención de aceite de semilla de *Jatropha curcas* por solventes genera mayor eficiencia comparado con la extracción mecánica, el equipo y materiales con que se cuenta para la realización de este proyecto es un extractor mecánico. De acuerdo con ello y teniendo en cuenta cuestiones medioambientales (generación de aguas residuales, mayor consumo específico de energía y mayores emisiones de compuestos orgánicos volátiles) e impactos en la salud humana (trabajo con productos químicos peligrosos e inflamables) [30], se optó por el uso de la extracción mecánica como método de obtención de aceite de semilla de *Jatropha curcas*. Dicha extracción puede realizarse de manera continua o por lotes. Los métodos de extracción mecánica más destacados son los siguientes: tornillo sin fin de alta o de baja presión, extractor tipo expeller, extractor centrífugo, extractor tipo decanter y rodillos de prensa [34]. De manera general en cada tipo de extractor, después de la limpieza de las semillas, estas son colocadas en el equipo de extracción y comprimidas bajo condiciones de temperatura y velocidad controladas, posteriormente el aceite es desplazado por rendijas hasta un contenedor de almacenamiento, mientras que la torta resultante de la extracción es separada y vertida en un contenedor adyacente. En esta etapa la humedad de la semilla determina la pureza del aceite debido que a bajas concentraciones de humedad la semilla se sobre calienta y a altas concentraciones de humedad el aceite extraído contendrá exceso de materia sólida. Para potencializar la extracción completa, se recomienda que las semillas tengan

entre 2 y 3 % de humedad [35]. Finalmente, el aceite obtenido es decantado, eliminando el 25 % de las impurezas mientras que la torta obtenida contiene algunos componentes tóxicos [16] que al ser removidos puede ser empleada como alimento, ya que contiene más de 50 % de proteínas, además puede ser empleada como fertilizante.

Se ha encontrado que una extractora tipo expeller presenta rendimientos superiores a otros diseños [33].

1.3. Hidrotratamiento

El proceso de hidrotratamiento (HDT) se emplea principalmente en el refinado del petróleo para remover los heteroátomos como azufre (S), nitrógeno (N), metales (M) y oxígeno (O), por lo cual el proceso de HDT se puede clasificar en cuatro reacciones: hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesmineralización (HDM) e hidrodesoxigenación (HDO) respectivamente. Sin embargo los lípidos a diferencia del destilado de petróleo, están constituidos principalmente por átomos de hidrógeno (H), carbono (C) y oxígeno (O), siendo la reacción HDO indicada para la remoción de este último. Avances recientes en el hidrotratamiento de lípidos han demostrado que es un proceso eficiente y económicamente viable. Es por ello que distintas empresas (**Tabla 1.4**) producen bioturbosina y diésel renovable a partir de materias primas renovables, como aceite de palma, soya y residuos de grasa animal mediante la reacción de hidrodesoxigenación (HDO) [4]. La HDT de aceites se lleva a cabo en dos etapas de reacción: hidrodesoxigenación de los triglicéridos e isomerización con craqueo.

Tabla 1.4 Empresas que emplean el HDT para la producción de combustibles sintéticos [36].

Empresas	País	Catalizadores	Temp. (°C)	Nombre de proceso y combustible	Materia prima
Neste Oil	Finlandia	Pt/ZSM-22/Al ₂ O ₃ . Pt/ZSM-23/Al ₂ O ₃ . Pt/SAPO-11/SiO ₂ . Pt/SAPO-11/Al ₂ O ₃	200- 500	NExBTL (Next Generation Biomass To Liquid); Diésel Renovable	Mezcla de aceite vegetal y grasa animal
UOP	Italia	ZSM-5,Y W.R Grace Ni-Mo Co-Mo	200- 300	Green Diesel; Diésel Renovable y Bioturbosina	Aceite de soya, colza y palma
Natural Resources of Canada	Canadá	Ni-Mo Co-Mo	480- 600	Aviro Diesel process; Diésel Renovable	AGL, triglicéridos
Conoco Phillips	Filipinas	Ni-W Ni-Co-Mo	-	Diésel Renovable	Mezclas de gasóleo y aceite de palma
BP	Australia	-	-	Diésel Renovable	Triglicéridos
Nippon Oil corp	Japón	Y-zeolita Co-Mo Ni-Mo	480- 540	BHD (Bio Hydrofined Diesel); Diésel Renovable	Aceite de soya, palma y gasóleo
BIOeCON.	Países bajos	Ni-Mo	300- 450	Diésel Renovable	Mezcla de triglicéridos y gasóleo

Hidrodeshoxigenación de triglicéridos. Esta reacción involucra un catalizador bifuncional que contiene sitios de hidrogenación (sitios metálicos) y deshidratación (sitios ácidos) a temperaturas entre 280 y 340 °C, a presiones de hidrógeno de 50-100 bar, produciendo propano y alcanos lineales en el rango de C₈ a C₂₀ de acuerdo al aceite vegetal de referencia [37]. En el mecanismo de la reacción que se muestra en la **Figura 1.4** primero se hidrogenan los dobles enlaces C=C (paso 1). Posteriormente, se disocia la cadena principal de propano formando tres ácidos carboxílicos (paso 2). Finalmente, el oxígeno es removido de los ácidos mediante tres rutas principales competitivas (paso 3): descarboxilación, descarbonilación e hidrodeshoxigenación. En la descarboxilación se convierten los ácidos carboxílicos en alcanos y CO₂ como subproducto. En esta reacción no se requiere hidrógeno para convertir el ácido carboxílico en alcano. En la descarbonilación, los ácidos carboxílicos reaccionan con hidrógeno para producir alcanos, en esta ruta de reacción los subproductos son CO y agua. En ambas rutas (descarboxilación y descarbonilación) se obtienen moléculas de alcanos con un átomo de carbono menor que el contenido en el ácido carboxílico de partida, mientras que en la hidrodeshoxigenación el número de átomos de carbono contenidos en el alcano producido se mantiene igual que el ácido carboxílico de referencia. En esta última ruta los ácidos carboxílicos son transformados en alcanos y como subproducto se obtiene agua.

La selectividad de cada ruta de reacción depende de la presión de hidrógeno suministrado, la cual disminuye con dicha presión en el siguiente orden: hidrodeshoxigenación > descarbonilación > descarboxilación. La selección del catalizador también es un factor que afecta la selectividad de los productos obtenidos ya que es posible obtener alcanos en el rango de gasolina, turbosina o diésel. Las tres rutas de reacción producen alcanos lineales, los cuales pueden ser isomerizados y craqueados para producir isoalcanos y alcanos ligeros respectivamente [7,4].

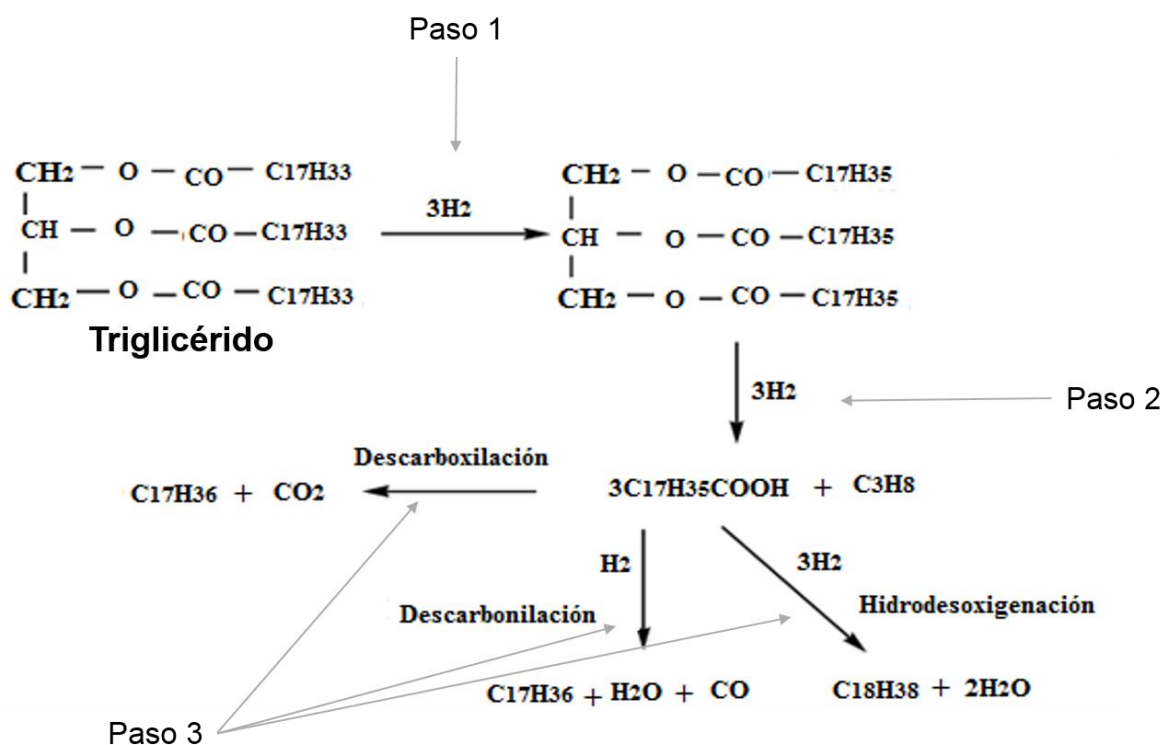


Figura 1.4 Productos obtenidos en el hidrotreatmento de triglicéridos [4].

Isomerización y craqueo. En estas reacciones se convierten parafinas lineales en ramificadas y transforman el hidrocarburo para obtener distintos tamaños de alcanos en el intervalo de la gasolina, turbosina y diésel. Las isoparafinas sufren craqueo más fácilmente. Para este tipo de reacciones se ha encontrado que la conversión de parafinas normales a isoparafinas es más sencilla en presencia de sitios ácidos y sitios de hidrogenación. Uno de los catalizadores más empleados en esta reacción es el platino soportado en alúmina ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Por lo general, el catalizador empleado para favorecer el craqueo es la alúmina (Al_2O_3), promovida con ácido [38]. El objetivo de este tratamiento es formar parafinas ramificadas. Así, dentro de un proceso de craqueo controlado catalíticamente, los hidrocarburos de cadena lineal (n alcanos) se rompen en fragmentos más cortos y, al mismo tiempo se incrementan las estructuras ramificadas. El mayor rendimiento reportado de isomerización se produce a temperaturas entre 280 y 400 °C y una presión entre 30 y 100 bar, dependiendo del catalizador [37]. Durante la isomerización, las cadenas lineales son reorganizadas y ramificadas, reduciendo el punto de congelamiento, como se observa en la **Figura 1.5** La isomerización de una molécula

de dodecano ($C_{12}H_{26}$) lineal, cuyo punto de congelamiento es de $-9.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ cuando este es isomerizado en dos diferentes configuraciones su punto de congelamiento disminuye, en el caso del 3-metil undecano la cadena principal tiene 11 carbonos y una ramificación, esta molécula isomerizada tendrá un punto de congelamiento de $-58\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que el 2,5-dimetil decano con dos ramificaciones, tiene un punto de congelación de $-89.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ [39]-[40, 41].

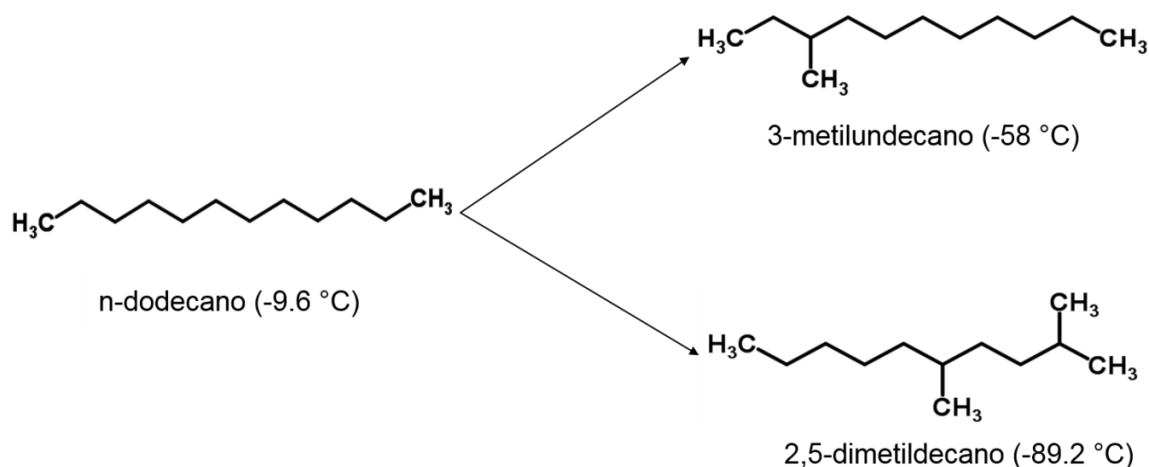


Figura 1.5 Isómeros del dodecano ($C_{12}H_{26}$) y sus puntos de fusión indicados entre paréntesis.

La importancia de la isomerización de combustibles como la bioturbosina (C_8-C_{16}) radica en las condiciones de altitud de crucero (tropósfera) de los aviones, donde se tienen temperaturas que van de 15 a $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ con presiones de 760 a 230 mm Hg , por lo cual la bioturbosina debe cumplir con estrictos controles de calidad. Si el combustible contiene gran cantidad de moléculas lineales en el rango de la gasolina (C_4-C_{12}) éstas se volatilizarían y se evaporarían a altitud de crucero, debido a la presión reducida; por otro lado si el combustible contiene demasiadas moléculas en el rango del diésel (C_9-C_{24}), estas se gelificarían debido a las bajas temperaturas [10].

1.4. Hidrodesoxigenación de aceites vegetales

Los lípidos contenidos en aceites vegetales además de contener triglicéridos pueden tener concentraciones importantes de ácidos grasos libres, diglicéridos y monoglicéridos. El conjunto de estos compuestos en los aceites incrementa el índice de acidez de la materia prima, haciéndolos potencialmente corrosivos para las tuberías de los equipos de reacción. Así mismo, pueden generar ceras dentro del reactor, y estas ceras pueden generar tapones si no son removidas o convertidas en alcanos, por lo que se recomienda emplear una materia prima con índice de acidez bajo y con ello evitar los daños potenciales a las tuberías y equipos [7, 8].

Kubicka y col. [42] estudiaron el procesamiento de aceite de colza refinado utilizando un catalizador mesoporoso de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Los autores determinaron que las principales rutas de reacción fueron por descarboxilación e hidrodesoxigenación, predominando la última reacción. Estos autores llevaron a cabo la reacción en un reactor de lecho fijo usando para cada prueba una carga de 10-15 g de catalizador, mismo que se pre-sulfidó *in situ* usando disulfuro de dimetilo. Usaron temperaturas de reacción en el intervalo de 250 a 350 °C, y estudiaron el efecto de la presión en el intervalo de 0.7 a 7 MPa. Los productos se analizaron mediante cromatografía de gases, donde se observó la presencia de vapor de agua y dióxido de carbono como subproductos de reacción, confirmando que las rutas de reacción principales fueron la hidrodesoxigenación y la descarboxilación. Se observó también la presencia de propano (a bajas presiones de reacción) y metano. Los productos líquidos estuvieron comprendidos en el intervalo de C_{15} - C_{18} . La variación de la presión influyó en la conversión total de los triglicéridos y ácidos grasos libres del aceite de colza. Así por ejemplo, cuando la presión se mantuvo a 0.7 MPa, la conversión a 280 °C disminuyó 20 % respecto a la conversión observada a esa misma temperatura, pero a 7 MPa. La presión influye en el grado de saturación de los dobles enlaces por lo que a baja presión de hidrógeno se mantiene un nivel bajo de saturación de olefinas. En la **Figura 1.6** se observa el efecto de la presión de hidrógeno sobre la conversión del aceite, apreciándose que con temperaturas mayores a 300 °C se logra prácticamente la conversión del 100 % de los aceites.

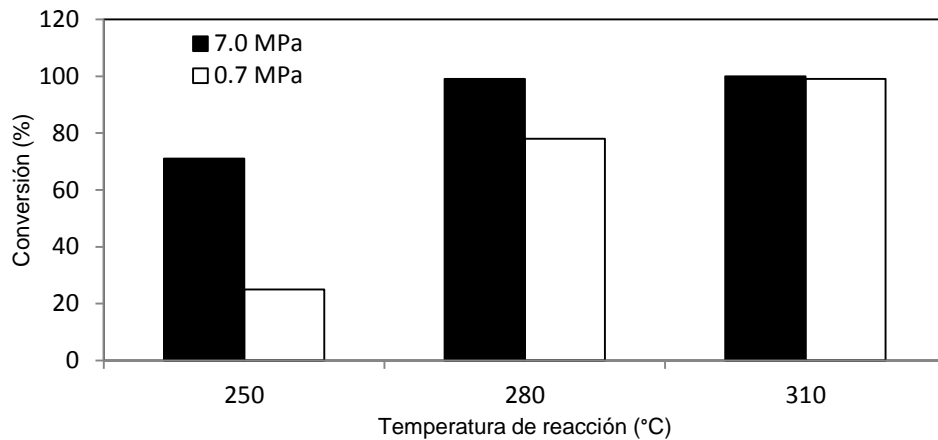


Figura 1.6 Efecto de la presión y la temperatura de reacción en la conversión de aceite de colza refinada reportada por Kubicka y col. [42].

George y col. [7] hidrotrataron aceite de girasol en un reactor de lecho fijo desde 300 hasta 450 °C empleando como catalizador NiMo/Al₂O₃. Durante el hidrotratamiento de aceite puro observaron que el índice de acidez disminuyó de 2.44 a 0 cuando la temperatura de reacción se incrementó de 300 a 350 °C. A temperaturas mayores de 350 °C no detectaron acidez en los productos de reacción, los dos alcanos líquidos que predominaron durante la reacción fueron el heptadecano y octadecano. Las reacciones de descarboxilación y descarbonilación fueron comparadas de acuerdo al rendimiento observado de CO y CO₂. En la **Figura 1.7** se puede ver que los dos rendimientos son similares, y ambos incrementan con aproximadamente el mismo valor cuando incrementa la temperatura. Los resultados indican que las dos rutas estuvieron igualmente presentes, y el efecto de la temperatura fue similar para ambas con el catalizador usado por esos autores.

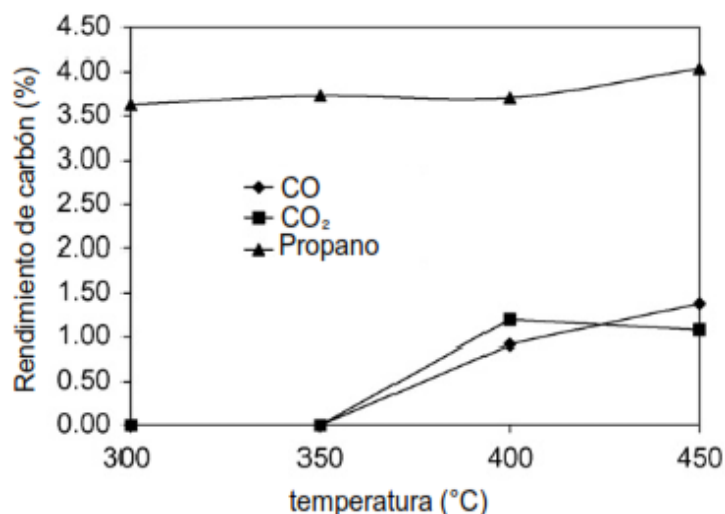


Figura 1.7 Rendimiento de subproductos para la reacción de HDO del aceite de girasol reportado por [7].

Por lo tanto, se comparó el incremento relativo de la descarboxilación más la descarbonilación contra la hidroxigenación, se analizaron los rendimientos de n-C₁₇ (producto de la descarboxilación y descarbonilación) y n-C₁₈ (producto de la HDO). La tasa relativa de n-C₁₇ y n-C₁₈ incrementa cuando se incrementa la temperatura, y cuando la reacción se lleva a cabo a 450 °C el rendimiento de los dos productos es el mismo. Esto indica que cuando se incrementa la temperatura de la reacción, incrementa la tasa de las reacciones de descarboxilación más descarbonilación e hidroxigenación. La conversión máxima posible alcanzada del HDT del aceite de girasol fue de 94 %, esto ocurrió cuando todo el aceite vegetal fue convertido en alcanos de cadena pesada (n-C₁₈) y propano por la ruta de la HDO. Estos autores calcularon el Rendimiento Teórico de la Cadena de Carbón Lineal (RTCCL) n-C₁₅ a n-C₁₈, mediante la suma de cada rendimiento de n-C₁₅, n-C₁₆, n-C₁₇ y n-C₁₈ dividido entre el rendimiento del mayor alcano que pudiera ser posible teóricamente. Como se observa en la **Figura 1.8** el RTCCL incrementa de 54 a 75 % cuando la temperatura de reacción incrementa de 300 a 350 °C. Ese incremento se debe a la conversión de triglicéridos a alcanos. El RTCCL puede disminuir a 36 % cuando la temperatura de reacción incrementa a 450 °C, eso se debe a la conversión de la cadena de alcanos lineales a productos isomerizados y craqueados.

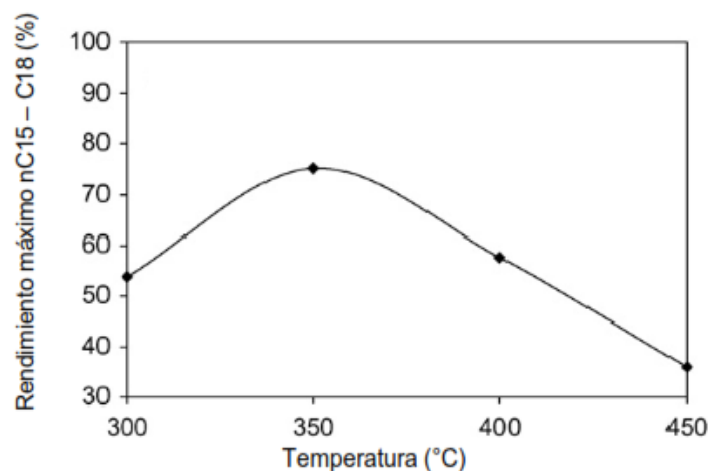


Figura 1.8 Rendimiento Teórico de la Cadena de Carbón Lineal (RTCCCL) sobre el catalizador NiMo/Al₂O₃ reportado por [7].

Los alcanos pesados producidos a partir de los ácidos carboxílicos pueden convertirse en isómeros ramificados o craquearse en productos más pequeños. El rendimiento de los productos isomerizados comparado con los productos craqueados empleando el catalizador NiMo/Al₂O₃ se muestra en la **Figura 1.9**, donde los hidrocarburos ligeros aumentan cuando la temperatura incrementa, mientras que los hidrocarburos isomerizados disminuyen a 350 °C [7].

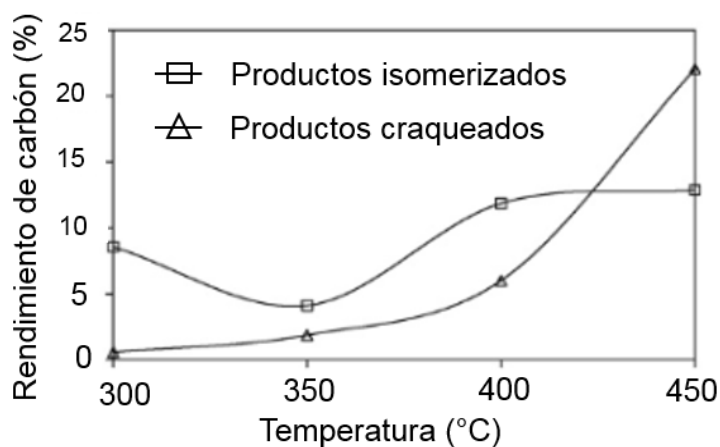


Figura 1.9 Rendimiento de productos isomerizados y craqueados sobre NiMo/Al₂O₃ reportado por [7].

Simacek y col. [43] hidrotrataron aceite de girasol en un reactor de lecho fijo usando un catalizador comercial que consiste en sulfuros metálicos, variando la temperatura de reacción desde 360 hasta 420 °C observando que a las más altas temperaturas de reacción la producción n-heptadecano y n-octadecano disminuyó hasta hacerse prácticamente insignificante. La mayor cantidad de productos líquidos se obtuvo a 360 °C debido a que las reacciones de desintegración de cadenas alquílicas largas son limitadas.

Murata y col. [44] obtuvieron alcanos en el rango del diésel a partir de aceite de *Jatropha curcas* en un reactor tipo autoclave bajo condiciones de HDT de 270 hasta 300 °C, 2 MPa con un catalizador de Pt/H-ZSM-5, concluyendo no ser eficaz para la producción de diésel renovable debido que se necesita una relación en peso de aceite de *Jatropha*/catalizador de 1 para obtener una selectividad de hidrocarburos C₁₅-C₁₈ del 79 %, por otra parte cuando se usa relaciones mayores de 2 y 10, los rendimientos de alcano C₁₅-C₁₈ disminuyen a 13.5 y 2.7 %, respectivamente.

Hancsók y col. [45] implementaron la reacción de HDO de aceite de girasol usando el catalizador Pt/ZSM-22- γ -Al₂O₃, con diferentes proporciones de platino (0.25 a 1.1 %). Las condiciones evaluadas para obtener diésel fueron de 280 hasta 370 °C y presiones de 3.5 a 8 MPa, resultando un producto líquido con alto número de cetano. Concluyó que la eficiencia del catalizador para la producción de diésel verde es excelente.

De acuerdo con lo anterior, es posible obtener combustibles sintéticos (gasolina, diésel y turbosina) a partir de aceite de *Jatropha curcas* mediante la reacción de HDO en un reactor de lecho fijo empleando como catalizador Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃.

1.5. Hipótesis

El uso de un catalizador de platino soportado en HZSM-22- γ -Al₂O₃ permitirá transformar aceite de *Jatropha curcas* L. en bioturbosina y diésel renovable al someterlo al proceso de hidrodesoxigenación.

1.6. Objetivos

1.6.1. Objetivo general

Sintetizar y evaluar un catalizador de Pt/HZSM-22- γ -alúmina para la obtención de hidrocarburos en el intervalo de la turbosina y el diésel mediante la reacción de hidrodesoxigenación (HDO) a partir de aceite de *Jatropha curcas*.

1.6.2. Objetivos específicos

- Determinar las condiciones de extracción que permitan obtener aceite de *Jatropha curcas* con bajo índice de acidez.
- Evaluar la actividad del catalizador de Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃ en la reacción de HDO.
- Identificar los productos de reacción por CG-EM y caracterizarlos en términos de su potencial como combustibles bioturbosina y diésel renovable.
- Determinar la cinética de la conversión del aceite de *Jatropha* usando un modelo de ley de potencia.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

El siguiente diagrama de flujo (**Figura 2.1**) muestra de forma resumida la metodología empleada en este trabajo para la obtención de hidrocarburos en el intervalo de la turbosina y el diésel a partir del aceite de *Jatropha curcas* (AJC), mediante la reacción de hidrodesoxigenación.

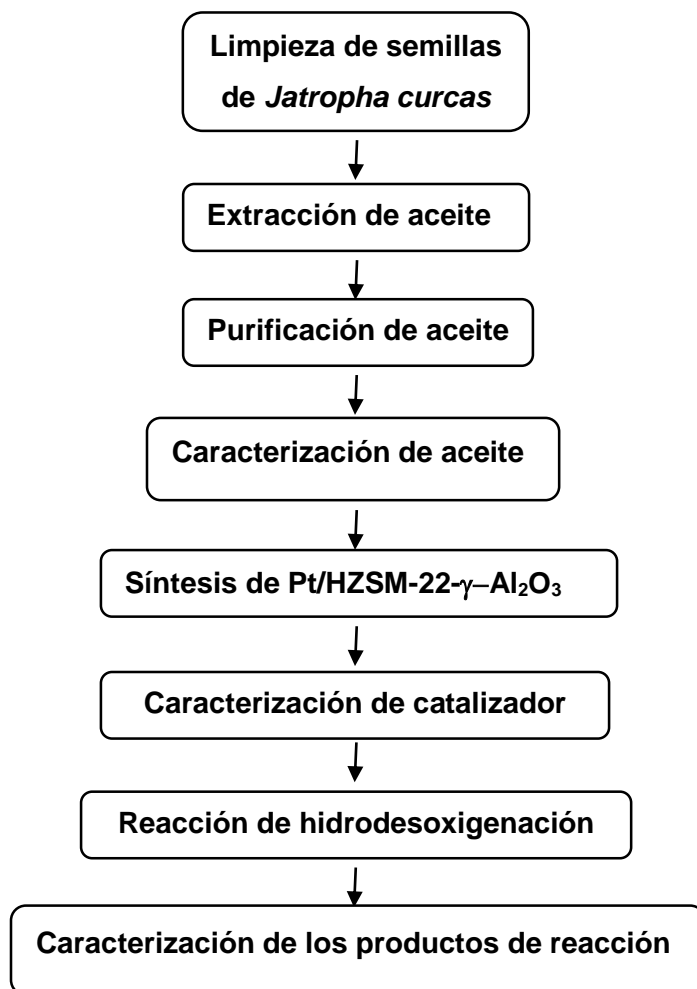


Figura 2.1 Diagrama de flujo para la obtención de hidrocarburos sintéticos a partir de AJC.

2.1. Materia prima

Las semillas de *Jatropha curcas* fueron donadas por la empresa Agroindustria Alternativa del Sureste, S.P.R. de R.L (Jatroenergy) ubicada en la ciudad de Mérida, Yucatán, México.

2.2. Limpieza de semillas y almacenamiento

Las semillas fueron tamizadas con una malla metálica de 0.5 cm² (**Figura 2.2**) separando las impurezas no deseadas como insectos, piedras, tierra y troncos pequeños. Posteriormente las semillas fueron recolectadas, depositadas en costales de plástico (**Figura 2.3**) de 28 kg, sellados y almacenados en una bodega a 28 °C sin corriente de aire.



Figura 2.2 Malla metálica y semillas de JC.



Figura 2.3 Costales de plástico.

2.3. Extracción de aceite

Se pesaron lotes de 1 kg de semillas de *Jatropha curcas* limpias, enteras y sin ningún tratamiento químico. Posteriormente fueron vertidas en el equipo de extracción mecánica de manera continua. Las condiciones de extracción: velocidad del tornillo y temperatura se variaron de acuerdo con el diseño experimental indicado en la **Tabla 2.1**, donde cada tratamiento se realizó por triplicado.

Tabla 2.1 Condiciones de extracción de aceite de *Jatropha curcas*.

Temperatura (°C)	Velocidad del tornillo (rpm)		
	40	30	20
70	Lote 1	Lote 2	Lote 3
80	Lote 4	Lote 5	Lote 6

El equipo empleado para la extracción fue una extractora tipo cilindro con tornillo sin fin de baja presión (**Figura 2.4**), equipada con resistencia eléctrica variable. El equipo cuenta con un motor de 7.5 HP acoplado a un reductor 60:1 que hace girar al tornillo sin fin. Para obtener los datos requeridos en el estudio de las variables que influyen en la acidez del aceite, el equipo tiene instalado un controlador Trane TR200 que permite variar las revoluciones por minuto (rpm) de la extracción. Para proporcionar datos sobre el rendimiento de la extracción, el aceite obtenido fue pesado en una balanza analítica VELAB VE-5000.

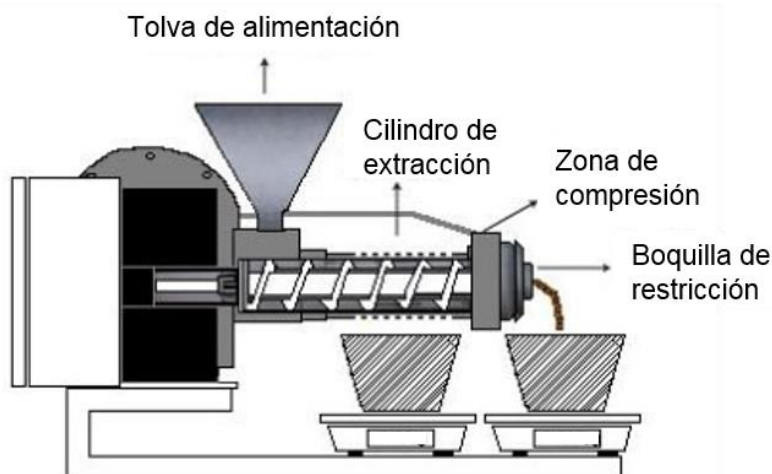


Figura 2.4 Tornillo sin fin de baja presión.

2.4. Limpieza del aceite

Con la finalidad de eliminar impurezas indeseables como partículas suspendidas y humedad, después de la extracción el AJC fue decantado para remover partículas pesadas, filtrado para remover partículas suspendidas y secado para remover la humedad, mediante las siguientes técnicas:

Decantación (Figura 2.5): El aceite extraído fue colocado en recipientes de plástico de 500 ml (antes y después de colocar el aceite en los con tenedores, fue pesado en una balanza analítica VELAB VE-5000). Posteriormente el aire contenido en los recipientes de plástico fue desplazado con corriente gaseosa de nitrógeno, siendo finalmente almacenados en un cuarto frío a 7 °C durante 48 horas en reposo. Transcurrido el tiempo, el aceite libre de partículas pesadas que se encontraba en la parte superior fue extraído de los recipientes para ser filtrado.



Figura 2.5 Decantación del AJC extraído.

Filtración: La filtración del AJC se realizó con doble filtro de tela de manta blanca en un Embudo Büchner de 10 cm de diámetro acoplado a un matraz Kitasato de 1 L. Mediante la asistencia de una bomba para generar vacío de la marca Bio-Rad acoplada al matraz se consiguió promover el paso del aceite a través del filtro y con ello separar las partículas suspendidas en el líquido, como se muestra en la **Figura 2.6**. Posteriormente los lotes de aceite extraídos bajo las mismas condiciones fueron mezclados y secados.

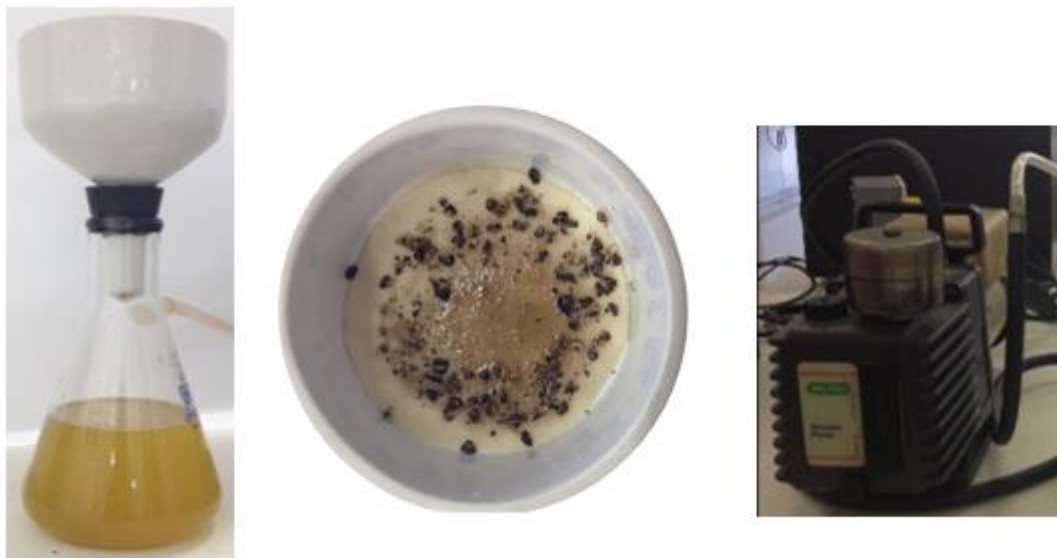


Figura 2.6 Equipo de filtración de aceite.

Remoción de humedad: Con la finalidad de eliminar la humedad en los lotes de aceites decantados y filtrados se realizó la deshumidificación mediante el uso de una columna de adsorción empacada con 250 ml de sílica gel orange (Sigma Aldrich) mostrada en la **Figura 2.7**. El aceite de cada lote fue vertido en la parte superior de la columna y recolectado en la parte inferior, dicha columna empacada fue reutilizada para cada lote de aceite. Posteriormente cada lote fue almacenado en contenedores de plástico de 500 ml con atmósfera de nitrógeno, sin fuente luminosa en un cuarto frío a 7 °C.



Figura 2.7 Columna de adsorción de humedad.

2.5. Rendimiento de AJC

Para la obtención del rendimiento de aceite a diferentes condiciones de extracción se pesó en una balanza analítica VELAB VE-5000 el aceite de semilla de la *Jatropha curcas* extraído, libre de impurezas y seco, evaluando su peso en la siguiente ecuación.

$$\%R = \left(\frac{m_{\text{aceite}}}{m_{\text{semillas}}} \right) X100 \quad (1)$$

Donde

%R= Rendimiento de extracción (%)

m_{semillas} = Peso de las semillas (1000 g)

m_{aceite} = Peso del aceite purificado (g)

2.6. Caracterización del aceite

El AJC libre de impurezas fue analizado mediante las siguientes técnicas de caracterización: índice de acidez (IA) para identificar la muestra de aceite con menor IA; cromatografía de gases con espectrometría de masas (CG-EM) para la obtención del perfil de ácidos grasos; porcentaje de ácidos grasos libres (%AGL) para identificar el porcentaje de monoglicéridos y diglicéridos disueltos en la muestra de aceite extraído y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para la obtención del espectro que describe los grupos funcionales que componen la muestra de aceite.

Índice de acidez: Para determinar el índice o número de acidez (IA) de cada lote se midió la cantidad (mg) de hidróxido de potasio (KOH) necesaria para neutralizar los ácidos grasos libres en 1 g de aceite. La materia prima es titulada, tal como lo indica la norma NMX-F-101-1987 [46], usada para determinar el índice de acidez de alimentos, aceites y grasas vegetales o animales. El procedimiento es el siguiente: Por cada lote se pesaron 7.05 g del AJC en un matraz Erlenmeyer de 250 ml; se añadieron 75 ml de etanol al 96 % y se agitó manualmente para homogenizar la solución (**Figura 2.8 a**). Posteriormente se agregó 1 ml de solución alcohólica indicadora de fenoltaleína al 1 %. Finalmente la mezcla fue titulada con una solución KOH 0.25 N (**Figura 2.8 b**) hasta alcanzar la neutralización y presentar una coloración rosa durante 30 segundos (**Figura 2.8 c**). Se

midió el volumen de la solución de KOH consumido como dato para la determinación del IA (cada titulación se hizo por triplicado) empleando la ecuación 2.

$$IA = (56.1 \times N \times V) / P \quad (2)$$

Donde:

IA= Índice de acidez (mg de KOH/g)

N = Normalidad (N) de la solución de hidróxido de potasio (KOH).

V = Volumen (ml) de solución valorada de KOH necesario para neutralizar la muestra.

P= Masa de la muestra (g).

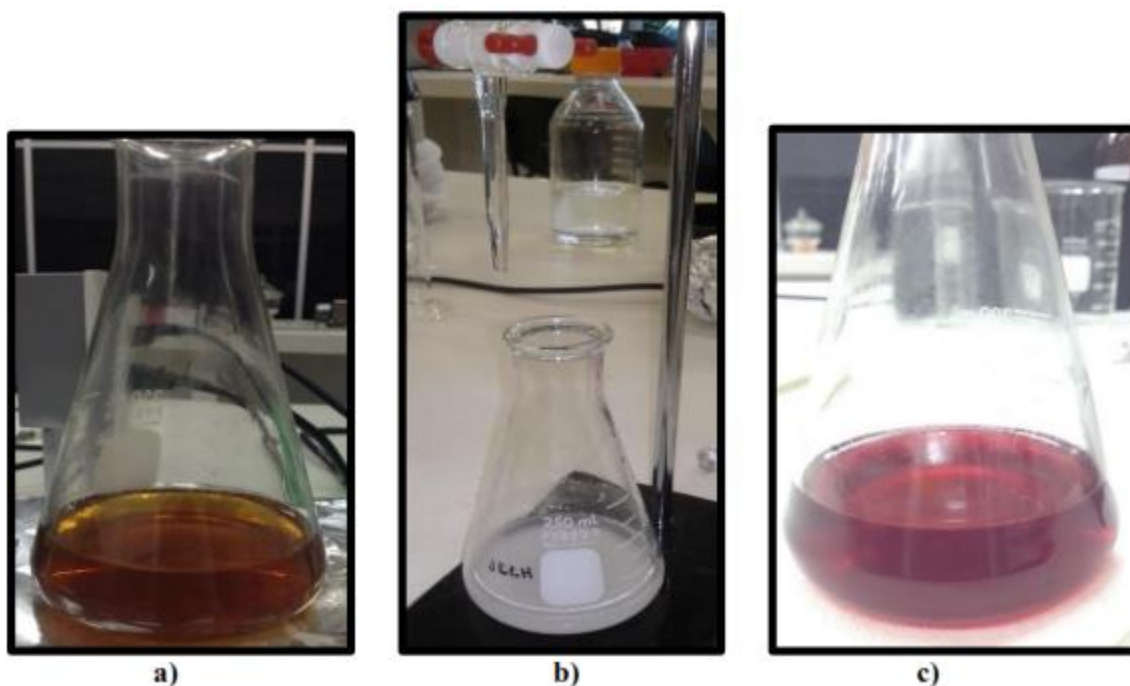


Figura 2.8 Etapas en la determinación del índice de acidez: a) mezcla aceite, etanol y fenoltaleína; b) titulación de la mezcla; c) neutralización de la mezcla.

Cromatografía de Gases (CG): El perfil de ácidos grasos determinado mediante cromatografía de gases, fue realizado y proporcionado por la empresa Agroindustria Alternativa del Sureste, S.A.

Porcentaje de ácidos grasos libres (% AGL): Teniendo el perfil de ácidos grasos del aceite de *Jatropha curcas* se procedió a tomar el ácido graso de mayor proporción para ser empleado como ácido graso de referencia, tal como lo especifica la norma NMX-F-101-1987 para la determinación de ácidos grasos libres de alimentos, aceites y grasas vegetales o animales [46]. La titulación se realizó por triplicado y siguiendo el procedimiento descrito anteriormente (índice de acidez), sin embargo para el cálculo del % AGL se empleó la siguiente ecuación:

$$\% \text{ AGL} = (\text{meq} \times \text{N} \times \text{V}) / \text{P} \quad (3)$$

Donde:

meq= Miliequivalente químico del ácido graso de referencia.

N= Normalidad (N) de la solución de KOH.

V= Volumen (ml) de solución valorada de KOH necesario para neutralizar la muestra.

P= Masa de la muestra (g).

Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR): Esta técnica proporcionó un espectro de las bandas de los grupos funcionales característicos en el AJC. Las muestras fueron calentadas en baño maría a 50 °C durante 25 min y analizadas en modo de absorbancia en un equipo marca Bruker modelo tensor II con una resolución de 16 cm⁻¹ en un intervalo de número de onda de 4000 a 500 cm⁻¹, con punta de diamante y un accesorio de atenuación de reflexión total (ATR). A las muestras analizadas se le realizaron 32 barridos, posteriormente los espectros resultantes fueron graficados en el software OriginPro 2016, obteniendo el área del pico característico del grupo de interés.

2.7. Síntesis del catalizador Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃

El catalizador de platino soportado en la zeolita HZSM-22 (Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃) fue sintetizado empleando el método que especifica Hancsók y col. 2007 [45], modificando los porcentajes de zeolita y boehmita de la siguiente manera.

Se tomó 60 % en peso de zeolita comercial HZSM-22 y 40 % de boehmita. Luego, se tomó el 10 % del total de la boehmita y se peptizó con una solución de ácido fórmico al 5 % vol. (0.83 ml/g boehmita). El resto de la boehmita y el total de la zeolita fueron mezclados en seco, posteriormente a esta mezcla de polvos se le agregó la boehmita peptizada. Posteriormente la pasta resultante se sometió a un proceso de extrusión

utilizando una jeringa. Los extruidos se secaron a temperatura ambiente durante 12 h y posteriormente se secaron en una estufa a 120 °C por 6 h. Finalmente los extruidos secos se sometieron a una etapa de calcinación a 600 °C por 4 h, con una rapidez de calentamiento de 1 °C/min. Después de la calcinación los extruidos fueron impregnados con 1 % en peso de platino y secados a 120 °C por 6 horas. Posteriormente los extruidos impregnados fueron secados a 80 °C por 2 h con flujo de nitrógeno (N₂), seguida de una segunda calcinación a 450 °C por 2 h con flujo de oxígeno (O₂). Finalmente el catalizador fue tamizado con mallas 100-60 mesh. En la **Figura 2.9** se resumen los pasos durante la preparación del catalizador.

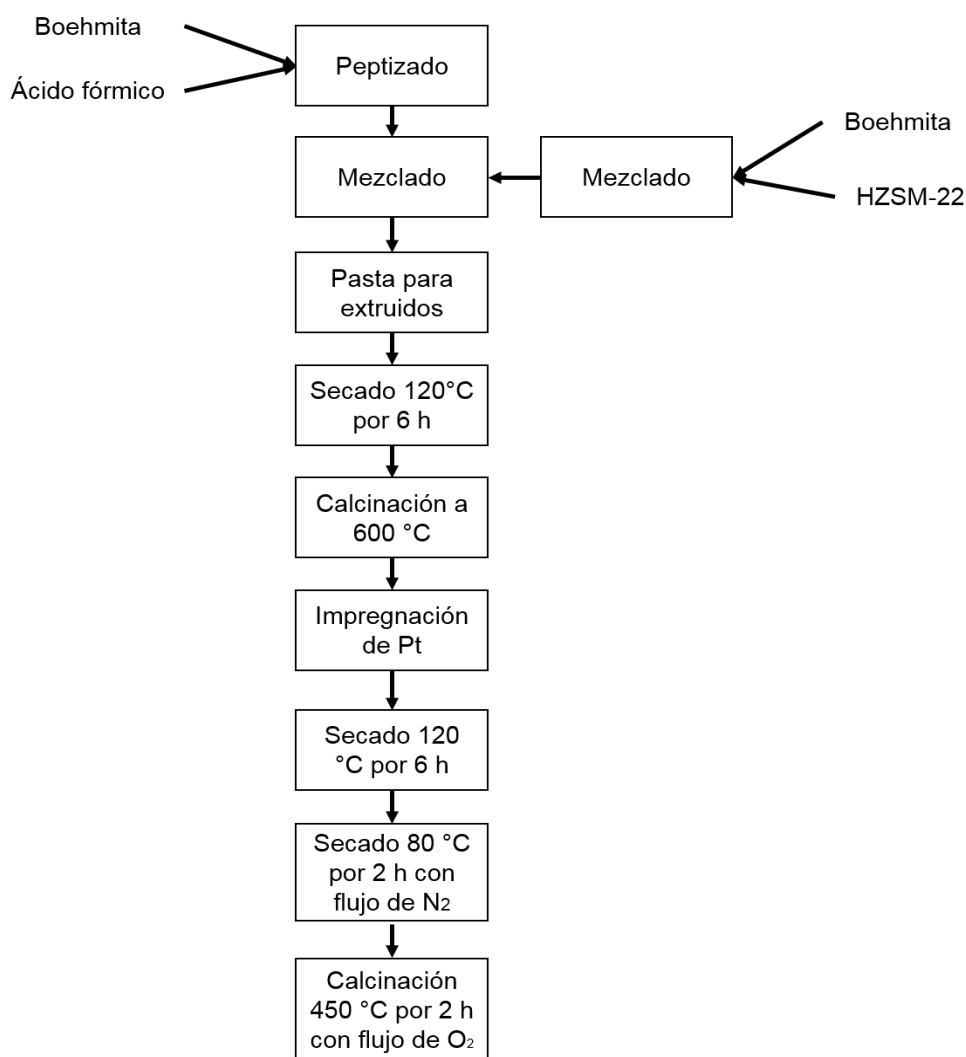


Figura 2.9 Diagrama de síntesis del catalizador.

2.8. Caracterización del catalizador

El catalizador sintetizado fue analizado mediante las siguientes técnicas: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para conocer su morfología, Difracción de Rayos X (DRX) para la identificación de las fases cristalinas presentes y fisisorción de nitrógeno para obtener sus propiedades texturales (área superficial específica (S_{BET}), diámetro de poro (D_p) y volumen de poro (V_p)).

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB): Para la obtención de imágenes MEB se empleó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-6360 LV de alta resolución. Se colocó una muestra del catalizador sintetizado previamente pulverizada y deshidratada (115 °C durante 12 horas en un horno Lab-Line Cuo-Vac Oven) sobre una película auto adherente de carbón situado en un portaobjetos metálico de 1.2 cm de diámetro.

Difracción de Rayos X (DRX): Para la obtención de difractogramas del catalizador sintetizado se empleó un equipo Bruker, modelo D8-Advance utilizando un ánodo de cobre con radiación $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda de 1.5406 Å. Alimentado con un voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA, previo al análisis la muestra fue pulverizada y deshidratada (115 °C durante 12 horas en un horno Lab-Line Cuo-Vac Oven). Los patrones fueron detectados en un intervalo de 2θ de 5-60°, con tiempo de paso de 0.3 s y tamaño de paso de 0.02°. A partir de los datos de difracción de rayos X se obtuvo de forma cuantitativa la relación de los compuestos del catalizador, así como la identificación de fases mediante el software MATCH!

Fisisorción de nitrógeno: Para la obtención de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se empleó un equipo Quantachrome Instruments, modelo NOVA 2200e Surface Area, previo al análisis la muestra fue secada mediante desgasificación a vacío durante 16 h a temperatura de 270 °C. Posteriormente el área específica (S_{BET}) se calculó por el método propuesto por Brunauer-Emmett-Teller (BET), el diámetro de poros (D_p) se calculó por medio del método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) y el volumen total de poros (V_p) se determinó a una presión relativa (P/P_0) cercana a la unidad.

2.9. Reacción de hidrodesoxigenación (HDO)

La reacción de HDO del AJC empleando el catalizador Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃ se realizó mediante la alimentación de una mezcla líquida 10 % *Jatropha curcas* y 90 % dodecano (Sigma Aldrich, 99 %) alimentada a flujo continuo de 0.277 ml/min durante 4 horas. Las condiciones de presión y flujo de hidrógeno (constantes) se realizaron a 40 bar y 55 ml/min respectivamente. Se utilizaron a cuatro distintas velocidades espaciales (por sus siglas en inglés, WHSV, Weight hourly space velocity) de 1.5, 2, 2.5 y 3 h⁻¹, para lo cual se emplearon las siguientes cantidades de catalizador 0.87, 0.52, 0.37 y 0.29 g respectivamente. Asimismo, para cada WHSV se usaron cuatro temperaturas diferentes 300, 315, 330 y 345 °C. Por otra parte, los productos líquidos de reacción fueron recolectados cada hora determinando su peso y volumen. En todas las reacciones, previo a la prueba de actividad, el catalizador fue tamizado empleando malla 80-100, mezclado con 1 ml de carburo de silicio seco e introducido al reactor empleando un soporte de lana de cuarzo. Posteriormente el catalizador fue activado mediante reducción *in situ* con flujo de hidrógeno (50 ml/min), a presión de 20 bar y temperatura de 400 °C con rampas de 5 bar/min y 5 °C/min respectivamente, alcanzadas las condiciones, el catalizador fue activado durante 2 horas. Por otra parte, la alimentación de la mezcla líquida al reactor se realizó con una bomba HPLC de la marca Gilson modelo 307v3.00. El equipo de reacción empleado fue un reactor de lecho fijo marca PID Ebg & Tech, modelo Microactivity Reference (**Figura 2.10**) que emplea un reactor tubular de acero inoxidable (SS-316) con un volumen máximo de catalizador de 3.5 ml.



Figura 2.10 Reactor de lecho fijo empleado en los experimentos catalíticos.

2.10. Caracterización de los productos líquidos de reacción

Para estudiar la producción de hidrocarburos en el intervalo de la turbosina (bioturbosina) y diésel (diésel renovable), así como determinar la cinética del proceso de HDO del AJC, se caracterizaron los productos líquidos de reacción mediante cromatografía de gases con espectrometría de masas (CG-EM) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas (CG-EM). Para la identificación de los compuestos contenidos en los productos de reacción, se empleó una columna marca MEGA-5-HT, con longitud de 30 m, diámetro de 25 mm, espesor de película de 0.25 μm instalada en un cromatógrafo de gases (CG, marca YL Instrument y serie 6500) acoplado a un detector de masas (MS, marca YL Instrument y serie YL6900), y un automuestreador (EST, marca YL Instrument y serie FLEX) acoplado al CG. Se inyectó 1 μl de la muestra usando hidrógeno como gas acarreador a un flujo de 1 ml/min, un split con una relación de 1/6; la temperatura inicial de corrida fue de 35 °C, la cual se mantuvo durante 4 min, posteriormente se elevó hasta 200 °C usando una rampa de 30 °C/min; posteriormente la temperatura se elevó hasta 230 °C usando una rampa de calentamiento de 7 °C/min y, finalmente la temperatura se elevó hasta 350 °C usando una rampa de calentamiento de 40 °C/min. El tiempo total de análisis por muestra fue de 16.8 min. Los cromatogramas y los patrones de fragmentación obtenidos de los productos líquidos permitieron la identificación de compuestos. A partir de esta información los productos se agruparon por tipo de biocombustible y se determinó el rendimiento de conversión, el porcentaje de isoparafinas y compuestos oxigenados.

Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). Para la identificación de los grupos funcionales carbonilo e hidroxilo en los productos de reacción, las muestras fueron analizadas siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.6.

2.11. Obtención de la curva de calibración con FTIR

Para la obtención de la curva de calibración con FTIR se prepararon seis mezclas (10, 5, 3.33, 2.5, 2 y 1.6 %v/v) de AJC en dodecano (Sigma Aldrich, 99 %). Posteriormente fueron calentadas en baño maría a 50 °C durante 25 min y analizadas mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier. Cada muestra se analizó por triplicado y los espectros resultantes fueron graficados en el software OriginPro 2016 obteniendo la intensidad del pico característico del grupo de interés. Posteriormente se generó un gráfico de la intensidad del pico contra la concentración del AJC. Finalmente, mediante un ajuste en Excel se obtuvo la función que describe el comportamiento de la gráfica.

2.12. Conversión del AJC

La conversión del aceite de *Jatropha curcas* (X) se calculó empleando la concentración de AJC a la entrada (AJC_{ent}) y salida (AJC_{sal}) del reactor, calculadas a partir de la intensidad del pico de interés obtenido por FTIR, y de la curva de calibración mediante la siguiente ecuación:

$$X = \left(1 - \frac{AJC_{sal}}{AJC_{ent}}\right) * 100 \quad (4)$$

2.13. Rendimiento líquido

El rendimiento líquido en la reacción de HDO del AJC se determinó con la ecuación 5. En esta ecuación C_{sal} es la concentración de AJC después de haber reaccionado, mientras que V_{sal} es el volumen de producto recolectado en 4 horas de reacción. Por otro lado, la concentración del AJC a la entrada del reactor es representada por C_{ent} mientras que V_{ent} corresponde al volumen de materia prima suministrada al reactor durante 4 horas.

$$\text{Rendimiento L.} = \left(1 - \frac{C_{sal} \left(\frac{V_{sal}}{V_{ent}}\right)}{C_{ent}}\right) X 100 \quad (5)$$

2.14. Cinética química de la conversión de los triglicéridos del AJC

Para proponer un modelo cinético de la conversión del AJC en la reacción de HDO de triglicéridos presentes en el aceite de semilla de *Jatropha curcas*, específicamente en la hidredesoxigenación del grupo oxigenado carbonilo (C=O) tomando en cuenta el tipo de reactor. En este caso se trata de un reactor de lecho fijo con partículas porosas de catalizador, descrito por la ecuación 6, donde W es la masa del catalizador, F_{A0} es el flujo molar de los triglicéridos, X_A es la conversión y $-r_A$ es la velocidad de reacción [47]:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{X_{Ain}}^{X_{Aout}} \frac{dX_A}{(-r_A)} \quad (6)$$

Asumiendo que la mayoría de los productos son líquidos, lo cual se corroboró mediante experimentación, se puede considerar que no hay cambio de fase durante la reacción y por lo tanto el factor de expansión en la ecuación 7 se aproxima a cero $\varepsilon_A = 0$.

$$X_A = \frac{1 - \frac{C_{Asal}}{C_{Aent}}}{1 + \varepsilon_A \left(\frac{C_{Asal}}{C_{Aent}} \right)} \quad (7)$$

Por otra parte, asumiendo un modelo de ley de potencia, como se describe en la ecuación 8, se procedió a determinar el constante de rapidez de reacción (k) y el orden de la reacción (n). Para ello se seleccionó el método diferencial tomando en cuenta un modelo de reactor integral, debido a que las conversiones obtenidas en la experimentación fueron mayores al 5 %

$$(-r_A) = kC_A^n; C_A = C_{Aout} \quad (8)$$

Reescribiendo la ecuación anterior de acuerdo con la ecuación de una línea recta, dada por la ecuación 9

$$y = b + mx \quad (9)$$

Se obtiene la expresión dada por la ecuación 10, donde $\ln(k)$ es la ordenada al origen, mientras que n es la pendiente de la recta.

$$\ln(-r_A) = \ln k + n \ln C_A \quad (10)$$

Para la determinación de la energía de activación (E_a) y del factor pre exponencial (A) se empleó el método gráfico de la ecuación de Arrhenius (ecuación 11) donde R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura absoluta:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (11)$$

Obteniendo logaritmos en todos los términos se llega a lo siguiente:

$$\ln(k) = \ln(A) - \left(\frac{E_a}{R.T}\right) \quad (12)$$

Por tanto, la energía de activación (E_a) de la reacción es la pendiente (m) de la gráfica que describe la relación antes mencionada, mientras que el factor pre exponencial (A_0) es calculado a partir de la ordenada al origen b (ecuación 13), de manera análoga al procedimiento para obtener el coeficiente cinético y el orden de reacción a partir de la ecuación 10.

$$b = \ln(A_0) \quad (13)$$

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Rendimiento de la extracción del AJC

En la **Tabla 3.1** se muestran el rendimiento promedio en la extracción de aceite de semillas de *Jatropha curcas* (cada extracción se realizó por triplicado). Es posible observar que el mayor rendimiento se logra a 20 rpm (22.2 y 22.4 % para 70 y 80 °C respectivamente), mientras que el menor rendimiento se obtiene a 40 rpm (16.33 y 16.53 % para 70 y 80 °C respectivamente), de tal manera que el rendimiento de extracción es inversamente proporcional a la velocidad de extracción para ambas temperaturas, esto podría deberse que a mayor temperatura el aceite fluye con mayor facilidad a través del equipo de extracción hasta el contenedor de aceite. Por otra parte, es posible observar que el rendimiento de extracción es ligeramente mayor en todas las extracciones realizadas a 80 °C, obteniendo el mayor rendimiento de aceite de semilla de *Jatropha curcas* a 20 rpm y 80 °C, con un valor de 22.4 %.

Tabla 3.1 Rendimiento de extracción del AJC (%).

Temperatura (°C)	Velocidad del tornillo sin fin (rpm)		
	20	30	40
70	22.2 +/- 0.2	19.86 +/- 1.13	16.33 +/- 2.02
80	22.4 +/- 0.2	20.06 +/- 1.11	16.53 +/- 2.10

3.2 Caracterización del AJC

Para seleccionar las condiciones de extracción que permitan obtener mejores propiedades del aceite de semilla de *Jatropha curcas*, cada lote extraído fue caracterizado.

3.2.1 Índice de acidez

Efecto de la velocidad (rpm) en la extracción de aceite de semilla de *Jatropha curcas*. Al determinar el índice de acidez de cada lote de aceite, se observó que a 30 rpm para ambas temperaturas (80 y 70 °C) el IA es menor, como puede verse en la **Figura 3.1**. Con velocidad de extracción superior (40 rpm) o inferior (20 rpm) a 30 rpm a 70°C, el índice de acidez incrementa en 72.93 % para 40 rpm y en 42.25 % para 20 rpm; mientras que cuando la extracción se realiza a 80 °C incrementa en 99.93 % para 40 rpm y en 73.96 % para 20 rpm respecto a la de 30 rpm. Esto podría deberse a la degradación del aceite por intercambio de calor durante la extracción, ya que a menor rpm el aceite está más tiempo en contacto con el cilindro de extracción caliente, mientras que a mayor rpm el cilindro de extracción se sobrecalienta debido al incremento de fricción de las semillas con la zona de compresión.

Efecto de la Temperatura. En la **Figura 3.1** se observa que a temperaturas de 80 y 70 °C para 30 rpm el IA es de 1.467 +/- 1.27 y 1.659 +/- 1.44 ml de KOH/g respectivamente, lo que implica una diferencia del 13.03 % entre ambas temperaturas de extracción. Sin embargo, esta diferencia no implica gran degradación comparada con las extracciones realizadas a 40 y 20 rpm para ambas temperaturas (80 y 70 °C) donde existe relación proporcional entre el incremento de la temperatura con el incremento del IA, siendo que a 30 rpm se encontró que el IA es inversamente proporcional al incremento de temperatura. Esto podría deberse a que a 70 °C la temperatura para romper la testa y separar la semilla no es suficiente a 30 rpm, ocasionando que la testa no se deseche adecuadamente en la cámara de compresión, incrementando la presencia de pequeñas partículas de testa disuelta en el aceite, ocasionando descomposición durante el tiempo de almacenamiento y con ello incremento del IA. Por otro lado la extracción a 80 °C y 30 rpm podría proporcionar una temperatura apropiada para garantizar la ruptura adecuada de la testa.

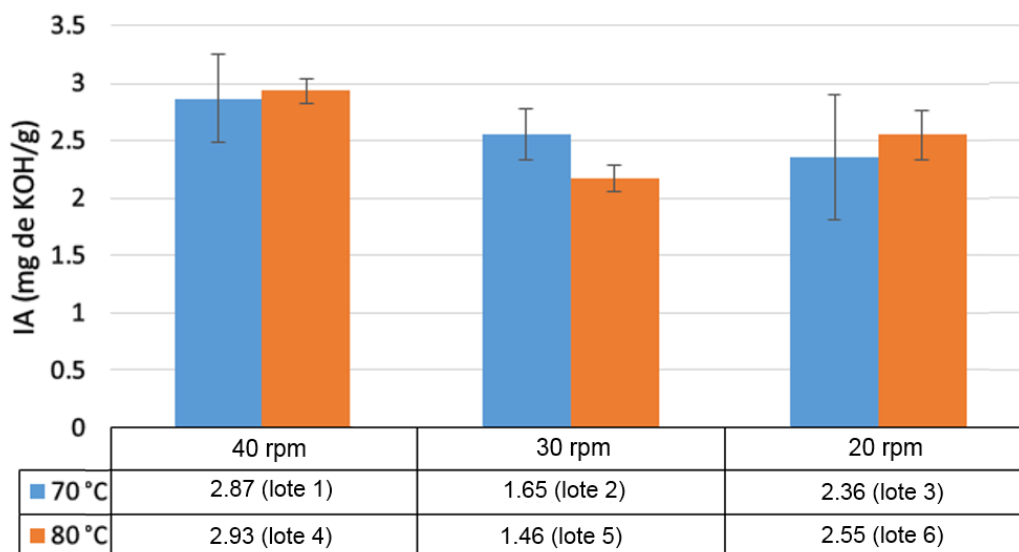


Figura 3.1 Índice de acidez del AJC en función de la temperatura y velocidad de extracción.

Como se comentó anteriormente, la acidez del aceite es un parámetro de calidad importante. Autores como G.W Huber et al [8] recomiendan un índice de acidez de la materia prima menor a 0.6 ml de KOH/g en procesos de HDO para evitar la corrosión interna de las tuberías de los reactores. Sobre este punto, en este trabajo el menor valor del IA del AJC obtenido fue de 1.467 ml de KOH/g, valor que es mayor al recomendado para el proceso HDO para procesos industriales. Sin embargo, en este trabajo el aceite se alimentó diluido en dodecano para ser suministrado al reactor, por lo que el IA de la mezcla disminuye a tal grado que no es detectable al ser analizado mediante la norma NMX-F-101-1987, eliminando de esta manera cualquier problema potencial de corrosión.

3.2.2 Análisis del perfil de ácidos del AJC (CG)

El perfil de ácidos grasos realizado por cromatografía de gases realizado por la empresa Agroindustria Alternativa del Sureste, S.P.R. de R.L (Jatroenergy) demostró que los ácidos contenidos en el aceite de *Jatropha curcas* son 79 % insaturados y 20 % saturados, conformado por 41 % de ácido oleico (C18:1), 37 % de linoléico (C18:2), 13 % de palmítico (C16:0), 7 % de esteárico (18:0) y 1 % de palmitoléico (C16:1).

3.2.3 Porcentaje de ácidos grasos libres (% AGL)

Conforme a los datos obtenidos por cromatografía de gases se seleccionó el ácido graso más abundante (ácido oleico) para la determinación del % AGL. En la **Figura 3.2** al igual que en la **Figura 3.1** los ácidos grasos libres y el índice de acidez disminuyeron cuando la extracción se realizó a 30 rpm tanto para 70 y 80 °C (0.834 y 0.737 % AGL respectivamente). El comportamiento similar entre el % AGL y el IA radica en que el primero es el porcentaje aproximado de ácidos carboxílicos, principalmente del ácido oleico, promoviendo la acidez del aceite, mientras que el segundo es la cantidad de mg de KOH necesario para neutralizar los ácidos grasos libres del ácido oleico. Sin embargo este porcentaje es representativo ya que su valor considera también los ácidos grasos libres linoléico, palmítico, esteárico y palmitoléico.

Al comparar el porcentaje más bajo obtenido de ácidos grasos libres del AJC en este trabajo (0.737 % AGL), con la reportada para otros aceites vegetales como canola (0.34 %) y palma (0.54 %) [48], se confirmó que el % AGL del AJC es ligeramente superior; sin embargo, dado que el AJC se mezcló con dodecano (10 % AJC, 90 % dodecano) para ser alimentado al reactor, el % AGL disminuyó a tal grado que fue no pudo ser detectado al ser analizado mediante la norma NMX-F-101-1987.

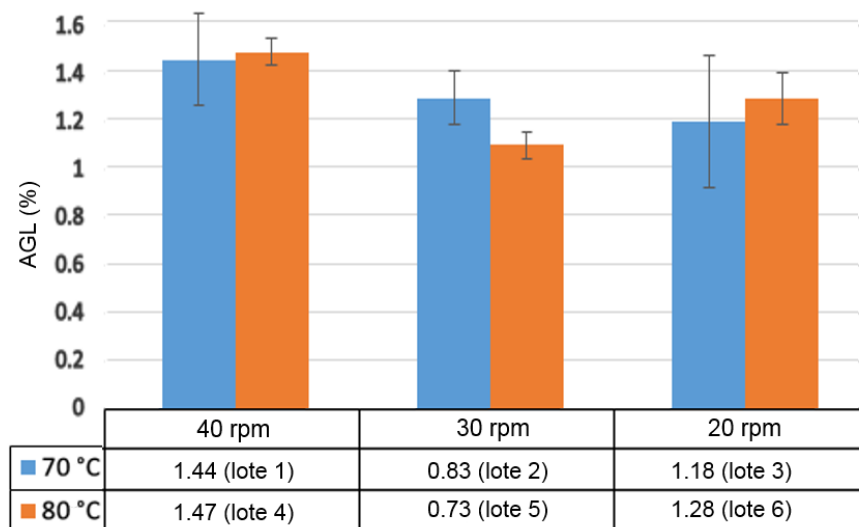


Figura 3.2 Porcentaje de ácidos grasos libres del AJC en función de la temperatura y la velocidad del tornillo sin fin del extractor.

3.2.4 Análisis de FTIR del aceite de *Jatropha curcas*

Conforme a los resultados obtenidos en la sección 3.2.1 se seleccionó el lote 5 como materia prima debido a su menor acidez. En la **Figura 3.3** se puede observar el espectro FTIR de una muestra pura del AJC (100 % AJC), mientras que en la **Tabla 3.2** se describen las bandas del espectro en el rango de 4000 a 500 cm^{-1} . Las señales observadas indican la presencia de insaturaciones en las cadenas alifáticas (C=C), enlaces carbón-oxígeno-carbón (C-O-C) así como grupos carbonilo (C=O), hidroxilo (O-H) y alifáticos (C-H) característicos en los triglicéridos y ácidos carboxílicos que conforman a los aceites vegetales. Ya que las moléculas de triglicérido y ácido carboxílico tienen en común el mismo grupo oxigenado (grupo carbonilo), es posible diferenciar una molécula de otra, a través de la identificación del enlace C-O-C mejor definida en el triglicérido que en el ácido carboxílico y en el enlace O-H presente en los ácidos carboxílicos. Conforme a lo anterior, en el espectro del AJC se observa que la vibración correspondiente a la señal de enlace C-O-C (1220-1160 y 1161-1098 cm^{-1}) es mayor que la señal del enlace O-H (1320-1200 cm^{-1}) debido a que los triglicéridos, los cuales predominan en la muestra de AJC. Al comparar el espectro resultante con otra muestra de AJC reportada [49], se encontró que ambos espectros son similares.

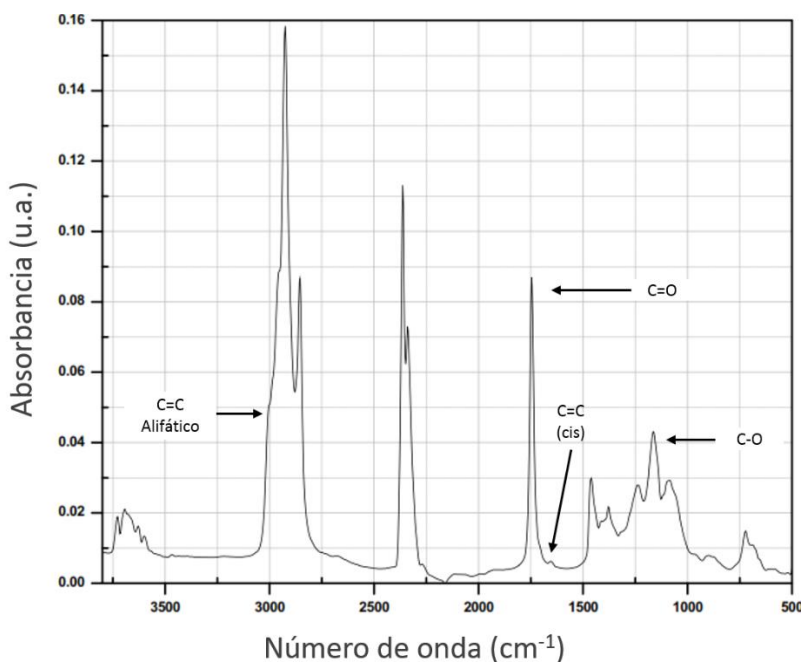


Figura 3.3 Espectro FTIR del AJC seleccionado para las pruebas de actividad catalítica.

Tabla 3.2 Descripción de las señales FTIR del AJC [49-54].

cm ⁻¹	Descripción
3756-3657	Estiramiento simétrico y asimétrico del enlace O-H.
3005	Estiramiento del enlace C=C en cadenas alifáticas.
3000-2800	Dos señales, característica del enlace CH ₂ o CH ₃ .
3000-2200	Enlace O-H del grupo hidroxilo.
2349	Estiramiento asimétrico del C-O característico del dióxido de carbono.
1750-1700	Enlace C=O del grupo carbonilo característico de ácidos carboxílicos triglicéridos y ésteres.
1680-1600	Estiramiento del enlace C=C (cis).
1475-1445	Vibración flexión de tijera de CH ₂ y/o CH ₃ .
1440-1390	Señal débil por tijereteo del H del grupo hidroxilo.
1385-1365	Vibración simétrica del CH ₃ .
1320-1200	Señal ancha por tijereteo del H del grupo hidroxilo.
1220-1160	Enlace R ₂ OC-OR ₁ (enlace oxígeno con el grupo carbonilo) característico en triglicéridos, ésteres y en ácidos carboxílicos. Aparecen como señales débiles.
1161-1098	Flexión del enlace R ₂ OCO-R ₁ (enlace oxígeno con el grupo alifático) característico en triglicéridos, ésteres y en ácidos carboxílicos. Aparecen como señales débiles.
730-710	Enlace (CH ₂) _n con n>4 de grupos alifáticos.

3.3 Caracterización del catalizador

Antes de la realización de las pruebas de actividad catalítica, el catalizador sintetizado fue caracterizado mediante las siguientes técnicas.

3.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología del catalizador Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃ se muestra en la **Figura 3.4 a**, donde se observa la gama alúmina (γ -Al₂O₃) en forma de partículas amorfas aglomeradas cubierta por cristales en forma de agujas correspondientes a la zeolita (HZSM-22). Un acercamiento de los cristales en forma de aguja se observa en la **Figura 3.4 b**. La morfología del catalizador sintetizado es similar a lo reportado previamente por otros autores [45]. Lo que indica que la síntesis del catalizador se realizó adecuadamente.

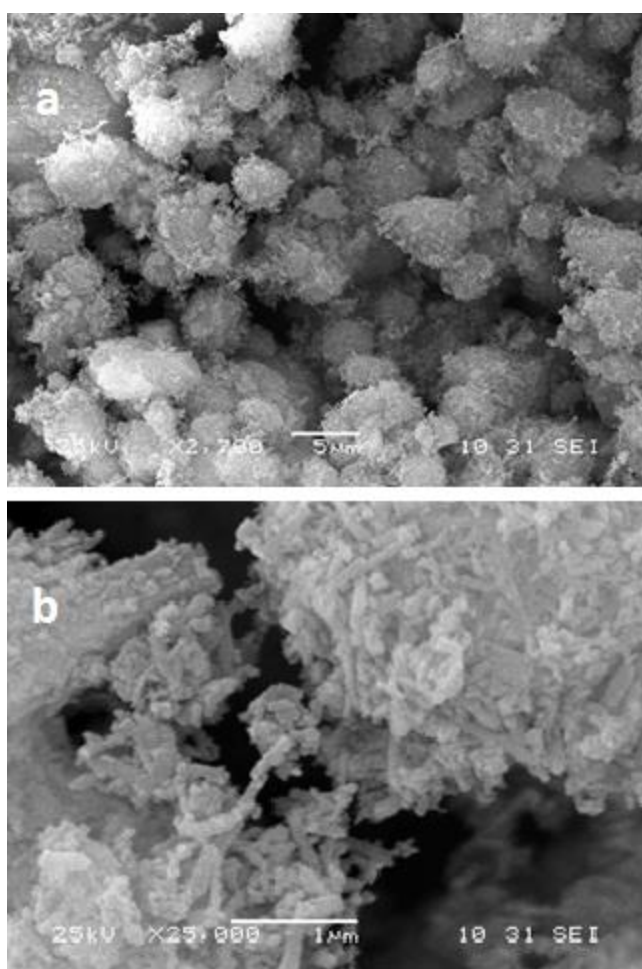


Figura 3.4 Micrografía del catalizador Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃ donde a) gama alúmina cubierta por cristales de zeolita (HZSM-22); b) acercamiento de los cristales.

3.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Para la identificación de las señales representativas y cuantificación de las fases presentes en el catalizador Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃, el difractograma fue analizado mediante el software MATCH!. En la **Figura 3.5** se muestran las señales representativas de cada material indicando el porcentaje de cada uno: 63 % zeolita (HZSM-22), 35.5 % gama alúmina (γ -Al₂O₃) y 0.5 % Platino (Pt). Estos valores son muy cercanos a los valores teóricos para la síntesis del catalizador, los cuales fueron 60 % HZSM-22, 40 % gama alúmina (γ -Al₂O₃) y 1 % Platino (Pt). La diferencia observada podría deberse a pérdidas de los compuestos durante la síntesis. Por otro lado, catalizadores bifuncionales conformados por platino y zeolita son usados en la industria para la obtención de productos hidrogenados e isomerizados [36]. Sin embargo, para facilitar la manipulación de la zeolita ZSM-22 sin perder sus cualidades, esta es mezclada con gama alúmina donde autores como Wang C. y col. reportan una hidrodeshidrogenación completa con alta relación de productos isomerizados a partir del aceite de soya [55].

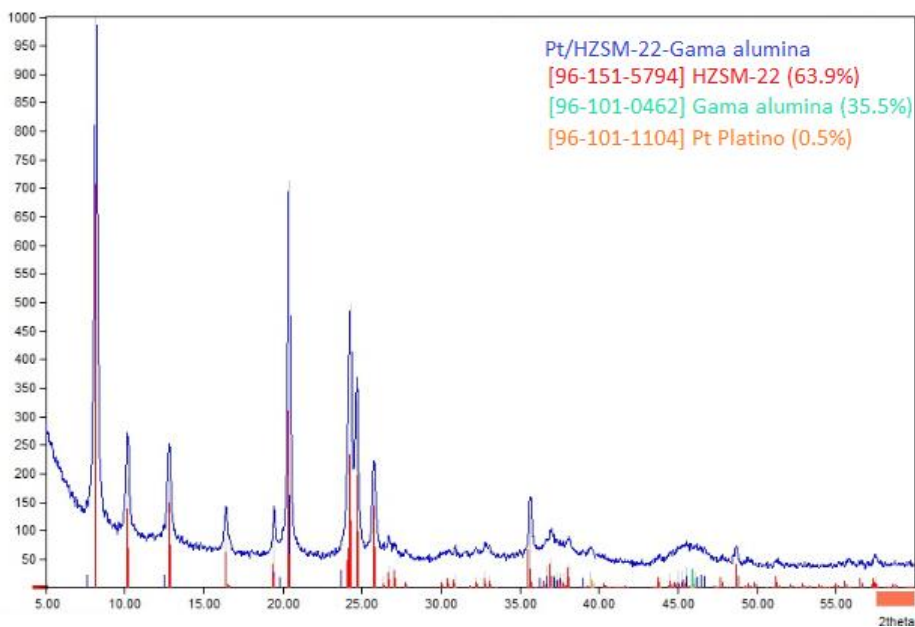


Figura 3.5 Difractograma del catalizador Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃ analizado en MATCH!

3.3.3 Fisisorción de nitrógeno

En la **Figura 3.6** se observa la isoterma del catalizador sintetizado ($\text{Pt}/\text{HZSM-22-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), siendo esta una isoterma de tipo IV con histéresis del tipo I correspondientes a materiales mesoporosos (2-50 nm de diámetro). Las propiedades texturales (área superficial específica (S_{BET}), diámetro de poro (D_p) y volumen de poro (V_p)) del catalizador fueron las siguientes; Área específica $329.9 \text{ m}^2/\text{g}$, Diámetro de poro 57.69 \AA , Volumen de poro $0.7254 \text{ cm}^3/\text{g}$. En la literatura [45] también se han reportado las propiedades texturales del $\text{Pt}/\text{HZSM-22-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con valores de S_{BET} , D_p , V_p cercanos a los obtenidos por el catalizador sintetizado en este trabajo.

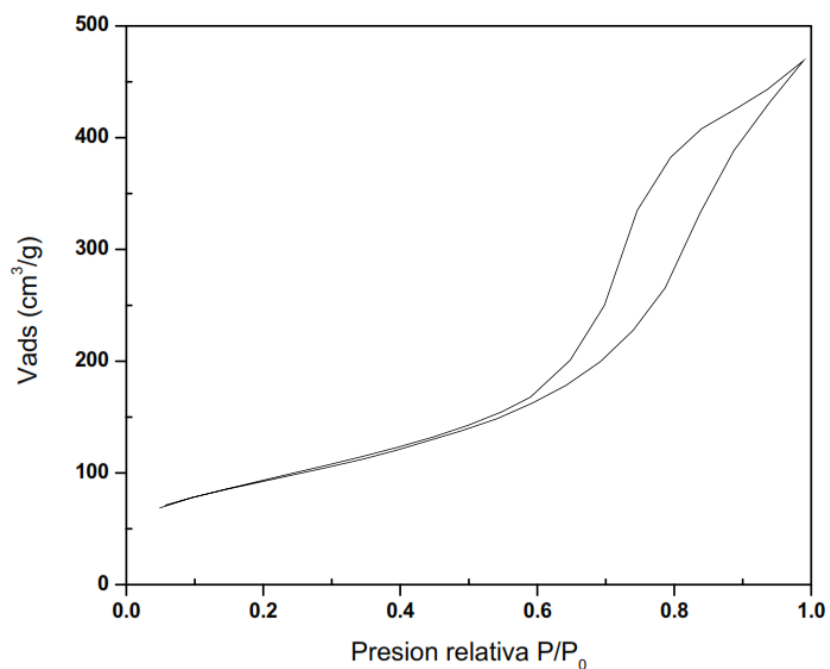


Figura 3.6 Isotherma del catalizador $\text{Pt}/\text{HZSM-22-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.4 Actividad catalítica y caracterización de los productos de reacción

Se determinaron los siguientes parámetros para los productos de la HDO del AJC: porcentaje de eliminación de oxígeno, conversión de AJC, y rendimiento de hidrocarburos por fracción correspondiente a gasolina, turbosina y a diésel. Asimismo, se determinó la cinética de conversión de los triglicéridos en la reacción de HDO alimentado con 10 % de AJC en dodecano. El catalizador Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃ fue evaluado a cuatro cargas, resultando en cuatro valores de WHSV (1.5, 2, 2.5 y 3 h⁻¹), cada uno a cuatro temperaturas (300, 315, 330 y 345 °C), los productos de reacción se analizaron por CG-EM y FTIR.

Los resultados de CG-EM confirmaron la presencia de hidrocarburos en el rango de gasolina (C₄-C₁₂), turbosina (C₈-C₁₆) y diésel (C₉-C₂₄) así como trazas de compuestos oxigenados. Por otra parte, los resultados obtenidos por FTIR confirmaron la eliminación de grupos oxigenados presentes en las moléculas que constituyen al AJC por efecto de la reacción de HDO.

3.4.1 Productos de la HDO de AJC

En la **Tabla 3.3** se indican los compuestos principales obtenidos en las pruebas catalíticas de HDO empleando el catalizador Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃, agrupándoles conforme a su familia en parafinas, isoparafinas, cicloparafinas, olefinas, aromáticos y oxigenados. Destaca una mayor formación de parafinas e isoparafinas, mientras que las cicloparafinas y oxigenados muestran un grupo reducido de compuestos. Por otra parte, no se detectaron olefinas ni compuestos aromáticos. Esto es de esperarse, debido a la naturaleza de la reacción de HDO donde se utiliza presión de hidrógeno y catalizadores bifuncionales con sitios metálicos y ácidos, donde los sitios metálicos proporcionados por el Pt promueven la hidrogenación, dando como resultado una mayor presencia de grupos saturados C-H. Así mismo, la variedad de isoparafinas formadas por isomerización y parafinas formadas por craqueo son el resultado de la presencia de sitios ácidos aportados principalmente por la zeolita HZSM-22 en el catalizador [38, 56].

Tabla 3.3 Compuestos obtenidos en las pruebas catalíticas de AJC sobre Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃ a diferentes condiciones de operación.

Familias	Compuestos
Parafinas	Propano; Butano; Hexano; Undecano; Dodecano; Tridecano; Pentadecano; Hexadecano; Heptadecano; Octadecano.
Isoparafinas	2,2,3-trimetil butano; 2,3-dimetil Butano; 2-metil butano; 2-metil pentano; 2,6-dimetil decano; 3-metil undecano, 4-metil undecano; 2-metil undecano; 7-metil hexadecano; 7-metil pentadecano; 3-metilo hexadecano; 2-metil butano; 3,4-dimetil hexano; 4-metil hexadecano; 2-metil hexadecano; 2,3-dimetil decano; 2,9-dimetil decano; 3-metil undecano.
Cicloparafinas	Ciclohexano; butil ciclobutano; metil ciclopentano.
Oxigenados	Estearato de 2-(2-hidroxietoxi) etilo; 12-metil tetradecanoato de metilo.

3.4.2 Rendimiento de parafinas, isoparafinas, cicloparafinas y oxigenados

En la **Tabla 3.4** se muestra el porcentaje de los productos (parafinas, isoparafinas, cicloparafinas y oxigenados) formados en cada reacción, donde el mayor porcentaje de parafinas (78.91 %) se obtuvo a 330 °C, mientras que la mayor formación de isoparafinas (91.57 %) se obtuvo a 345 °C ambas a una velocidad espacial de 2.5 h⁻¹.

En todas las reacciones a 315 °C para cada WHSV de 1.5, 2, 2.5, 3 h⁻¹ se obtuvieron cicloparafinas en porcentajes de 10.86, 5.56, 21.37, 4.25 % respectivamente, mientras que a 300 °C los dos WHSV mayores (2.5 y 3 h⁻¹) mostraron la presencia de ciclo parafinas con 11.95 y 1.45 % respectivamente. A 330 °C solo el WHSV de 3 h⁻¹ mostró cicloparafinas (0.03 %) y a 345 °C no se observó presencia de cicloparafinas para ningún WHSV, lo que sugiere que a dicha temperatura las cicloparafinas se disocian. Por otra parte, no fueron detectados compuestos oxigenados a 345 °C para los cuatro valores de WHSV, lo que indica que a esta temperatura el catalizador Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃ es capaz de transformar los triglicéridos del AJC en hidrocarburos saturados y lograr una remoción completa del oxígeno. Esta temperatura concuerda con lo reportado donde la reacción de hidredesoxigenación de aceites vegetales se lleva a cabo entre 280 y 340 °C,

dependiendo del catalizador empleado [37, 57]. Por otra parte, la presión de hidrógeno reportada para estos procesos varía normalmente entre 50 a 100 bar, lo que indica que la mínima presión de hidrógeno reportada por algunos autores es ligeramente mayor a la presión empleada en este trabajo (40 bar) [37, 57].

Tabla 3.4 Selectividad de productos formados en la reacción de HDO de AJC sobre Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃ a diferentes condiciones de operación.

Velocidad espacial (h ⁻¹)	Temp. (°C)	Parafinas (%)	Isoparafinas (%)	Cicloparafinas (%)	Oxigenados (%)	Total (%)
1.5	300	75.549	0	0	24.450	100
	315	4.936	81.556	10.863	2.643	100
	330	25.870	74.129	0	0	100
	345	31.015	68.984	0	0	100
2	300	34.296	53.582	0	12.121	100
	315	77.504	16.819	5.560	0.116	100
	330	40.463	58.546	0	0.989	100
	345	50.474	49.525	0	0	100
2.5	300	33.642	52.626	11.957	1.773	100
	315	26.075	45.806	21.378	6.739	100
	330	78.918	14.138	0	6.943	100
	345	8.427	91.572	0	0	100
3	300	30.417	68.128	1.453	0	100
	315	70.300	0	4.250	25.448	100
	330	53.761	45.358	0.035	0.844	100
	345	50.673	49.326	0	0	100

3.4.3 Hidrodesoxigenación del AJC

Con la finalidad de identificar las rutas de reacción (hidrodesoxigenación contra descarboxilación/descarbonilación), se cuantificó el porcentaje de octadecano (C_{18}) y heptadecano (C_{17}) formados en cada reacción. Los resultados se muestran en la **Tabla 3.5**. Conforme a la ruta de reacción descrita en la sección 1.3 “hidrotratamiento”, y teniendo en cuenta los resultados de la sección 3.2.2 “cromatografía de gases del AJC (CG)” donde se determinó que en el AJC predominan el ácido oleico 41 % ($C_{18}:1$), linoleico 37 % ($C_{18}:2$) y esteárico 7 % ($C_{18}:0$), se tiene que la formación de parafinas C_{18} en las pruebas catalíticas ocurre a través de la ruta de hidrodesoxigenación; mientras que las parafinas C_{17} en los productos se forman a través de las rutas de descarboxilación/descarbonilación.

Tabla 3.5 Porcentaje de octadecano (C_{18}) y heptadecano (C_{17}) obtenido en las reacciones de HDO de AJC sobre Pt/HZSM-22- γ - Al_2O_3 .

Velocidad espacial (h^{-1})	Temperatura ($^{\circ}C$)	C_{18} (%)	C_{17} (%)	C_{17}/C_{18}
1.5	300	35.891	28.853	0.803
	315	1.055	2.226	2.109
	330	2.592	5.252	2.026
	345	4.717	12.915	2.737
2	300	7.529	16.724	2.221
	315	0.063	0.142	2.233
	330	2.773	6.662	2.401
	345	4.307	13.013	3.021
2.5	300	1.053	1.348	1.280
	315	4.258	6.037	1.417
	330	1.955	5.944	3.040
	345	0.695	1.537	2.211
3	300	5.592	10.687	1.910
	315	16.858	43.335	2.570
	330	3.554	8.296	2.333
	345	3.309	13.709	4.142

Conforme a lo anterior en la **Figura 3.7** se observa una mayor presencia de octadecano (35.89 %) a un WHSV de 1.5 h^{-1} a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, indicando que la ruta de hidrodesoxigenación prevalece a menor temperatura, lo que concuerda con lo reportado en la literatura. Por otra parte, las rutas de descarboxilación/descarbonilación prevalecieron de manera más significativa a un WHSV de 3 h^{-1} a $315 \text{ }^\circ\text{C}$, con un rendimiento de C_{17} de 43.33 %, como puede apreciarse en la **Figura 3.8**. Conforme a lo anterior al comparar la reacción a WHSV de 1.5 h^{-1} a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ para ambas rutas (hidrodesoxigenación y descarboxilación/descarbonilación) se observa que al incrementar las parafinas C_{18} también incrementan las parafinas C_{17} mientras que en la reacción a 3 h^{-1} a $315 \text{ }^\circ\text{C}$ al incrementar las parafinas C_{17} también incrementan las parafinas C_{18} lo que indica que las reacciones de hidrodesoxigenación y descarboxilación/descarbonilación compiten entre sí. Por otra parte, el resto de pruebas catalíticas presenta mayor formación de C_{17} en comparación con el C_{18} , esto indica que en esos casos la desoxigenación procedió en mayor medida a través de las reacciones de descarboxilación/descarbonilación que a través de la ruta de hidrodesoxigenación.

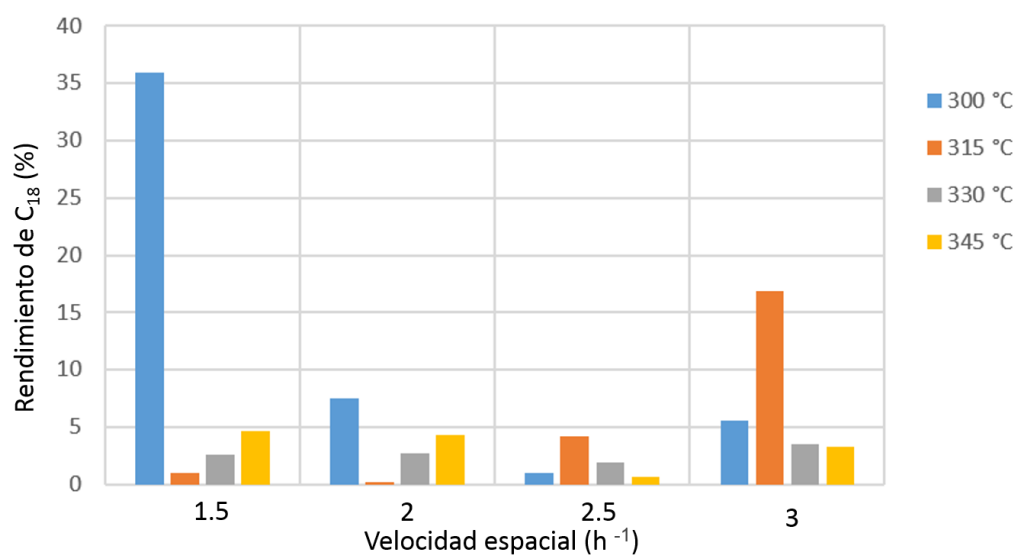


Figura 3.7 Rendimiento de octadecano en la HDO de AJC sobre $\text{Pt}/\text{HZSM-22-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

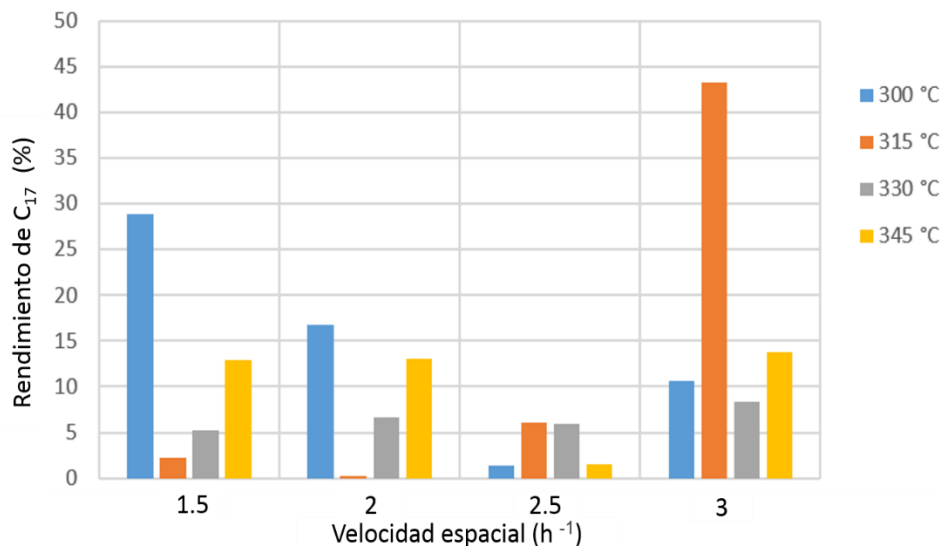


Figura 3.8 Rendimiento de heptadecano en la HDO de AJC sobre Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃.

3.4.4 Productos de isomerización

En la **Tabla 3.6** se muestran los porcentajes de isoparafinas o parafinas ramificadas por fracción de hidrocarburos asociada a cada tipo de combustible para cada prueba catalítica. Cabe mencionar que la presencia de isoparafinas en los combustibles proporciona mejores cualidades para su desempeño a baja temperatura, lo cual es especialmente importante en el caso de la bioturbosina, en las pruebas realizadas, se obtuvo un mayor porcentaje de isoparafinas (76.75 %) a una velocidad espacial de 1.5 h⁻¹ a 315 °C, dicha temperatura es cercana a la mínima (280 a 400 °C) reportada para lograr la reacción de isomerización empleando presión de hidrógeno entre 30 a 100 bar para catalizadores basados en zeolitas (ZSM), alúminas (Al₂O₃) y platino (Pt). Por otra parte, la isomerización y craqueo se favorecen con la temperatura y las isoparafinas sufren rompimiento más fácilmente que las parafinas lineales [37, 58]. De acuerdo con esto, el haber obtenido un mayor porcentaje de isoparafinas a mayor temperatura era de esperarse, dando como resultado un incremento de parafinas e isoparafinas en el rango de la biogasolina.

Tabla 3.6 Rendimientos de isoparafinas por fracción de biocombustible (%).

Velocidad espacial (h ⁻¹)	Temperatura (°C)	Biogasolina C ₄ -C ₁₂ (%)	Bioturbosina C ₈ -C ₁₆ (%)	Diésel Renovable C ₉ -C ₂₄ (%)	Rendimiento (%)
1.5	300	0	0	0	0
	315	81.556	76.753	0	158.309
	330	72.776	0	1.353	74.129
	345	66.778	6.244	7.624	80.646
2	300	53.582	0	0	53.582
	315	16.819	0	0	16.819
	330	58.546	0	0	58.546
	345	48.737	0.491	0.787	50.016
2.5	300	52.626	22.103	22.103	96.834
	315	45.806	0	0	45.806
	330	14.138	0	0	14.138
	345	91.515	0	0.057	91.572
3	300	68.128	0	0	68.128
	315	0	0	0	0
	330	45.358	0	0	45.358
	345	48.532	0.793	0.793	50.119

3.4.5 Rendimiento global por fracción de biocombustible (biogasolina, bioturbosina y diésel renovable)

Los rendimientos globales (parafinas + isoparafinas) por biocombustibles (biogasolina, bioturbosina, diésel renovable) de cada reacción se muestran en la **Tabla 3.7**, donde la suma del rendimiento para una reacción (cada reacción corresponde a un renglón) puede ser mayor al 100 %, debido a que algunos compuestos como por ejemplo las parafinas de C₉-C₁₂ se cuentan en la fracción de biogasolina y también en la de bioturbosina así como en el diésel renovable. En las **Figuras 3.9, 3.10 y 3.11** se muestran los rendimientos calculados para las fracciones correspondientes a biogasolina, bioturbosina y diésel renovable, respectivamente. El mayor rendimiento de biogasolina se obtuvo a 345 °C y el del diésel renovable se obtuvo a 330 °C, ambos a velocidad espacial de 2.5 h⁻¹ mientras que el mayor rendimiento de bioturbosina se obtuvo a 315 °C a velocidad espacial de 1.5 h⁻¹.

Como se mencionó anteriormente, la obtención de biogasolina (97.27 %) se esperaba a mayor temperatura, debido al efecto de la temperatura sobre los productos de rompimiento, resultando en parafinas e isoparafinas de cadena corta.

Para el caso de la bioturbosina, se ha reportado que el rendimientos de dicho combustible es de hasta 60 % [57]. En este trabajo se obtuvo un valor máximo de 77.39 % el cual es 17 % mayor al reportado. Para el caso del diésel renovable el valor máximo obtenido fue de 78.92 %. De esta manera, dependiendo de la calidad de los biocombustibles obtenidos, el proceso puede orientarse hacia la formación de bioturbosina o hacia la obtención de diésel verde.

Tabla 3.7 Rendimiento global por fracción de biocombustible (%).

Velocidad espacial (h ⁻¹)	Temperatura (°C)	Biogasolina C ₄ -C ₁₂ (%)	Bioturbosina C ₈ -C ₁₆ (%)	Diésel Renovable C ₉ -C ₂₄ (%)	Rendimiento (%)
1.5	300	0	10.804	75.549	86.354
	315	82.577	77.392	3.895	163.865
	330	73.281	19.378	26.528	119.188
	345	67.954	20.566	38.198	126.719
2	300	60.831	3.256	27.046	91.135
	315	94.080	0.037	0.243	94.362
	330	59.464	30.815	40.251	130.530
	345	49.613	33.940	51.262	134.816
2.5	300	83.359	38.044	40.447	161.851
	315	60.007	6.612	16.908	83.528
	330	84.285	71.018	78.918	234.222
	345	97.267	6.164	8.397	111.829
3	300	11.666	2.594	18.874	33.135
	315	0	10.106	70.300	80.407
	330	85.490	41.230	53.081	179.801
	345	78.782	34.447	51.467	164.697

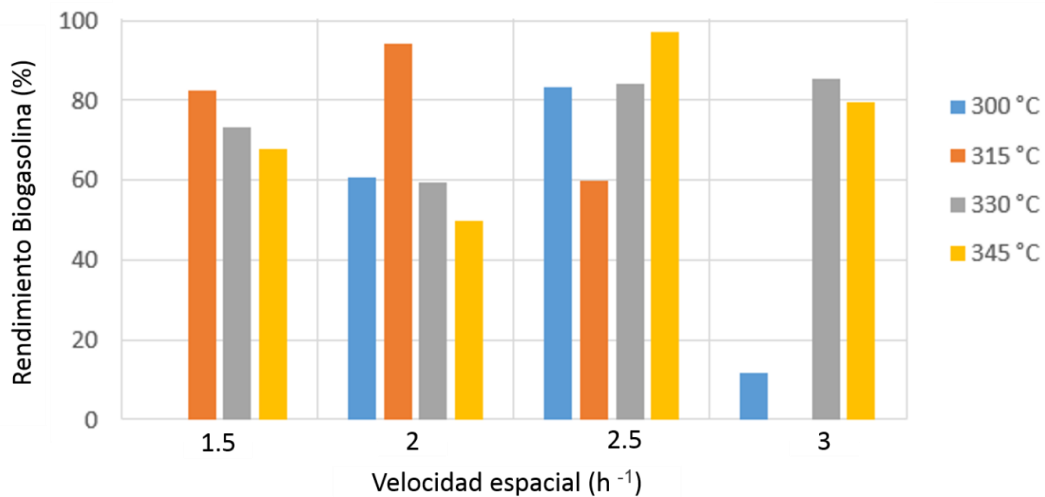


Figura 3.9 Rendimiento de hidrocarburos en la fracción de la biogasolina (C₄-C₁₂) obtenidos en la HDO de AJC sobre Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃.

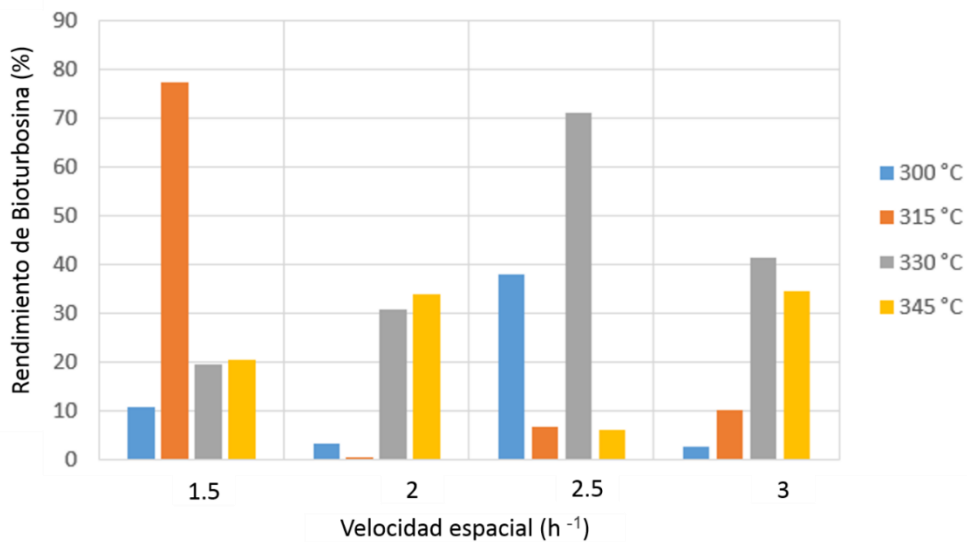


Figura 3.10 Rendimiento de hidrocarburos en la fracción de la bioturbosina (C₈-C₁₆) obtenidos en la HDO de AJC sobre Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃.

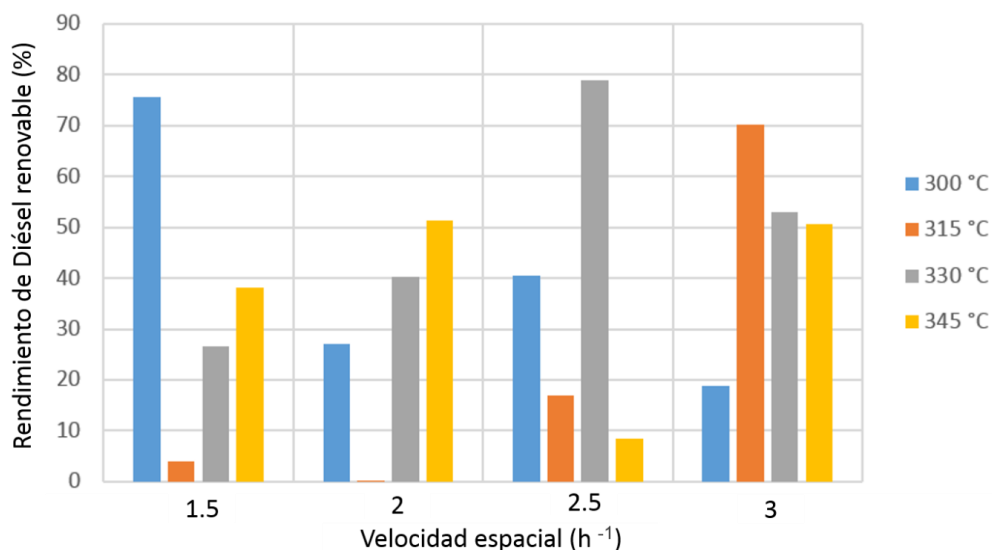


Figura 3.11 Rendimiento de hidrocarburos en la fracción del diésel renovable (C₉-C₂₄) obtenidos en la HDO de AJC sobre Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃.

3.4.6 Análisis de FTIR de los productos de reacción

En las **Figuras 3.12 - 3.15** se muestran los espectros del AJC y de los productos de reacción obtenidos a los diferentes valores de WHSV, así como la intensidad en absorbancia del pico del enlace C=O presente en los triglicéridos. En cada espectro de alimentación se observan todas las señales características del AJC descritas en la **Tabla 3.1** donde la absorbancia de algunas señales correspondientes a la alimentación (AJC/dodecano) disminuyó con respecto al espectro del AJC, así como la desaparición del pequeño pico del enlace C=C (cis) en el intervalo de 1680-1600 cm⁻¹ debido al incremento del solvente empleado en la alimentación. Por otra parte, en los espectros de los productos de HDO para cada WHSV y temperatura, se observan cinco características sobresalientes: presencia de la mayoría de señales características de la alimentación, desaparición de la señal del enlace C=C en 3005 cm⁻¹, disminución en la intensidad de la señal del enlace C=O a 1749 cm⁻¹, desfase a número de onda inferior del enlace C=O con respecto al de la alimentación y disminución en la intensidad del pico desfasado a 1709 cm⁻¹. A continuación se discuten estos puntos con más detalle.

- Presencia de la mayoría de señales características de la alimentación: La presencia de las señales de enlaces CH_2 o CH_3 ($3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$), vibración flexión de tijera de CH_2 y/o CH_3 ($1475\text{-}1445\text{ cm}^{-1}$), vibración simétrica del CH_3 ($1385\text{-}1365\text{ cm}^{-1}$), enlaces $(\text{CH}_2)_n$ con $n > 4$ de grupos alifáticos ($730\text{-}710\text{ cm}^{-1}$) en los productos de reacción, indica que los grupos alifáticos de la alimentación no se degradaron, además indica la presencia de enlaces C-H, C-C y pequeñas señales de grupos oxigenados que disminuyen con el incremento de temperatura para cada valor de WHSV.
- Desaparición de la señal del enlace C=C en 3005 cm^{-1} : La desaparición de la señal mencionada de todos los productos de reacción respecto a la alimentación implica la saturación de los dobles enlaces presentes en ácidos insaturados como el oleico (C18:1), linoleico (C18:2) y palmitoléico (C16:1), que conforman principalmente el AJC, por efecto de la reacción de HDO. Se ha reportado que este efecto de hidrogenación de los dobles enlaces ocurre al inicio de las reacciones que involucran el hidrotratamiento de triglicéridos y ácidos grasos [7, 59].
- Disminución en la intensidad de la señal del enlace C=O a 1749 cm^{-1} : La disminución de la intensidad de esta señal (1749 cm^{-1}) implica la disminución de moléculas de triglicérido debido al rompimiento del grupo éster en dichas moléculas por efecto del hidrotratamiento [60] tal como lo indica el paso 2 del proceso de HDO descrito en la sección 1.3. En la intensidad de la señal a 1749 cm^{-1} de los productos, se observa una disminución paulatina conforme disminuye el WHSV e incrementa la temperatura, lo que implica un mayor rompimiento de triglicéridos.
- Desfase a número de onda inferior del enlace C=O con respecto al de la alimentación: El espectro de los productos muestra un pequeño desplazamiento del grupo carbonilo presente a 1749 cm^{-1} en la alimentación hacia un número de onda inferior de 1709 cm^{-1} , causado por un cambio en el modo vibracional del grupo carbonilo. Este fenómeno ocurre debido a la presencia del grupo hidroxilo (OH) y enlace sencillo O-C del éster. Estas estructuras formadas tienen menos estabilidad y son características de grupos oxigenados de compuestos intermediarios en la reacción de formación de alcanos a partir de ácidos grasos

debido a la reacción de HDO. Este fenómeno es conocido como “efecto batocrómico” [7, 49, 60]. Además, el desfase de dicha señal indica que los triglicéridos presentes en el AJC se han dissociado y ha formado propano y ácidos carboxílicos (**Figura 1.4**) tal como lo indica el paso 2 del proceso de HDO descrito en la sección 1.3.

- Disminución en la intensidad de la señal desfasada a 1709 cm^{-1} : La disminución de la intensidad de esta señal (1709 cm^{-1}) implica la conversión de los ácidos carboxílicos, debido a la reducción del grupo carbonilo para dar lugar a la formación de productos gaseosos como agua, CO y CO₂, lo que define la ruta de la reacción (descarboxilación, descarbonilación, hidrodeseoxigenación) indicada en el paso 3 de la sección 1.3 en la **Figura 1.4**, efecto causado por el hidrotratamiento [60]. En los espectros de los productos se observa una disminución paulatina de dicha señal conforme disminuye el WHSV e incrementa la temperatura, lo que implica una mayor desoxigenación.

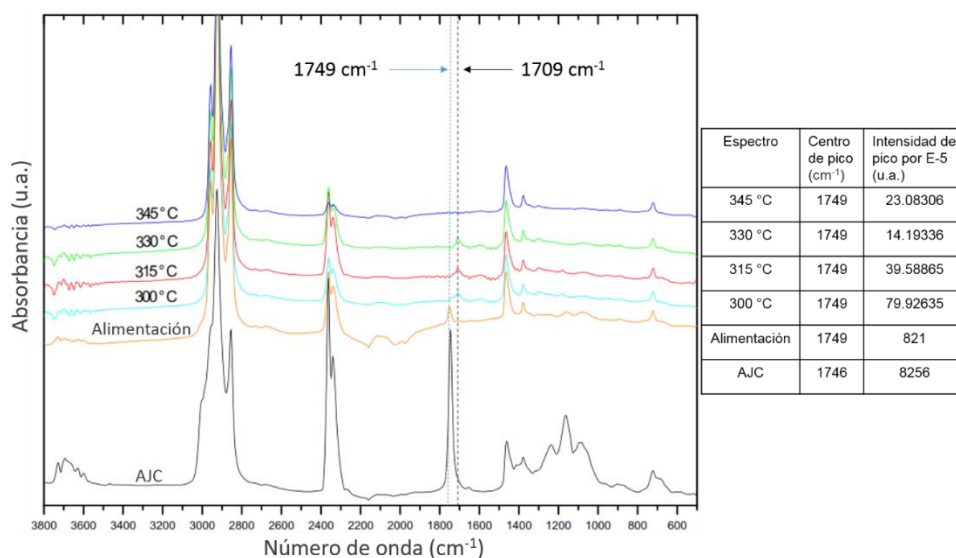


Figura 3.12 Espectros FTIR de los productos de la HDO de AJC al 10 % v/v en dodecano a WHSV de 1.5 h^{-1} a diferentes temperaturas.

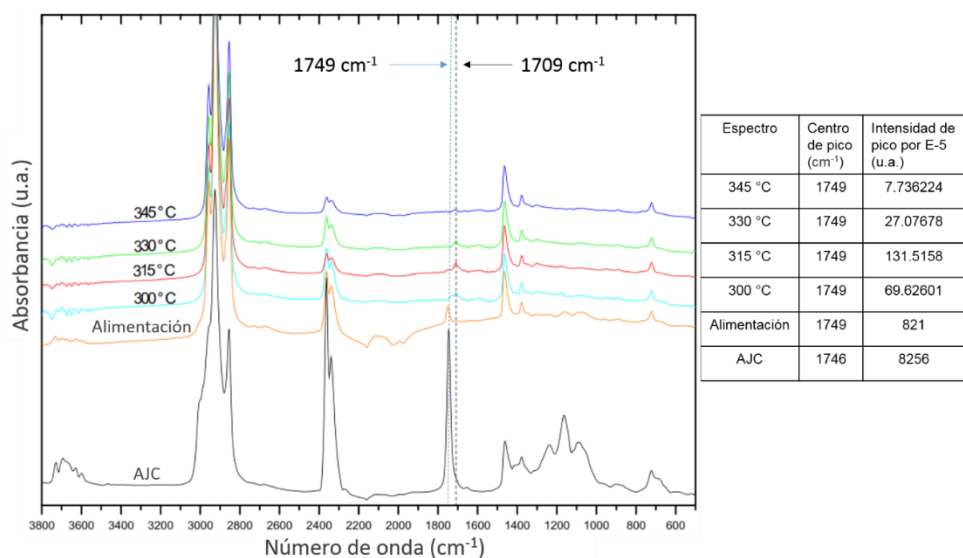


Figura 3.13 Espectros FTIR de los productos de la HDO de AJC al 10 % v/v en dodecano a WHSV de 2 h⁻¹ a diferentes temperaturas.

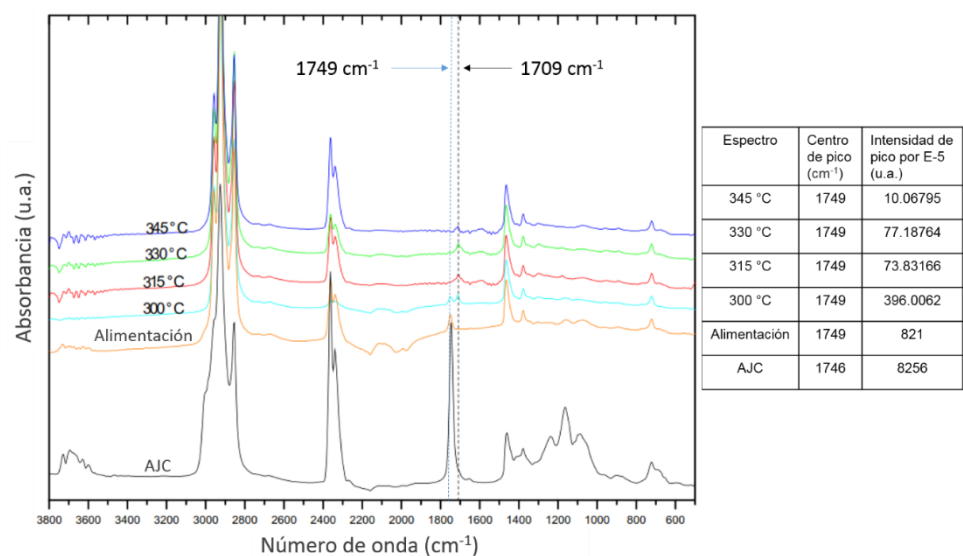


Figura 3.14 Espectros FTIR de los productos de la HDO de AJC al 10 % v/v en dodecano a WHSV de 2.5 h⁻¹ a diferentes temperaturas.

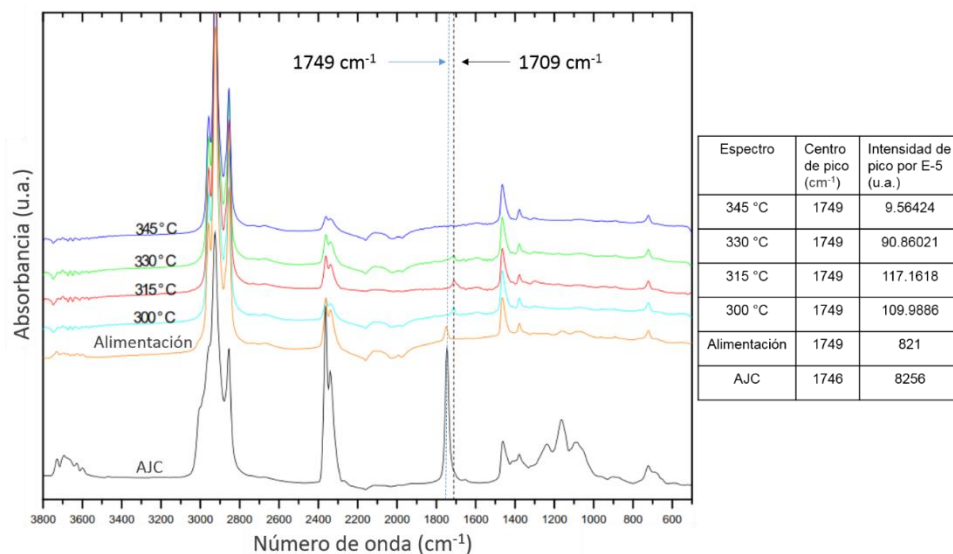


Figura 3.15 Espectros FTIR de los productos de la HDO de AJC al 10 % v/v en dodecano a WHSV de 3 h⁻¹ a diferentes temperaturas.

3.4.7 Curva de calibración

En los espectros de FTIR del AJC a diferentes concentraciones (**Figura 3.16 a**), se observa la disminución de algunas señales características de las moléculas de triglicérido así como la desaparición de la pequeña señal del enlace C=C (cis) en el intervalo de número de onda de 1680-1600 cm⁻¹ por efecto del incremento de la concentración del solvente. Para la obtención de la curva de calibración se tomó la señal del grupo carbonilo a 1749 cm⁻¹ como indicador de la presencia de triglicéridos. En la (**Figura 3.16 b**) se observa una disminución de la señal del pico de dicho grupo, conforme la concentración de triglicéridos disminuye por efecto de la reducción en la concentración de AJC en el solvente. Estos resultados permiten realizar una correlación entre la intensidad del pico del grupo carbonilo con respecto a la concentración de triglicéridos presentes en el AJC. En la **Figura 3.17** se muestra la curva de calibración resultado de la disminución de la intensidad del pico de C=O a menor concentración de triglicéridos, obteniendo la ecuación $Y=8.235 \times 10^{-4}(X) + 8.634 \times 10^{-6}$ que describe el comportamiento de la gráfica. De esta ecuación, al despejar X se obtiene la ecuación 14 y al evaluar la intensidad del pico del C=O en Y da como resultado la concentración de AJC.

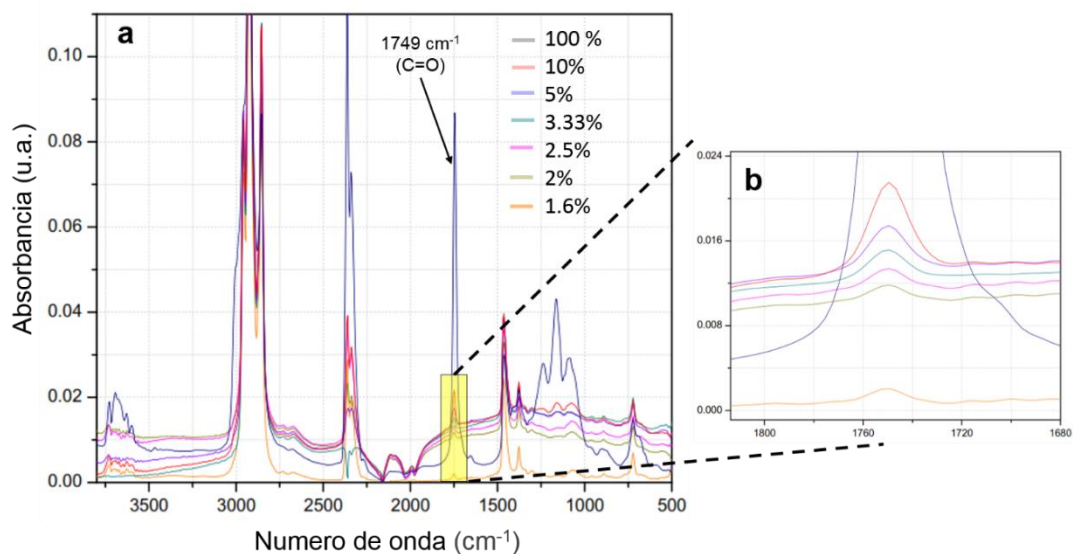


Figura 3.16 Espectro FTIR a diferentes concentraciones de AJC en el rango de 4000-500 cm^{-1} (a) y 1800-1680 cm^{-1} (b).

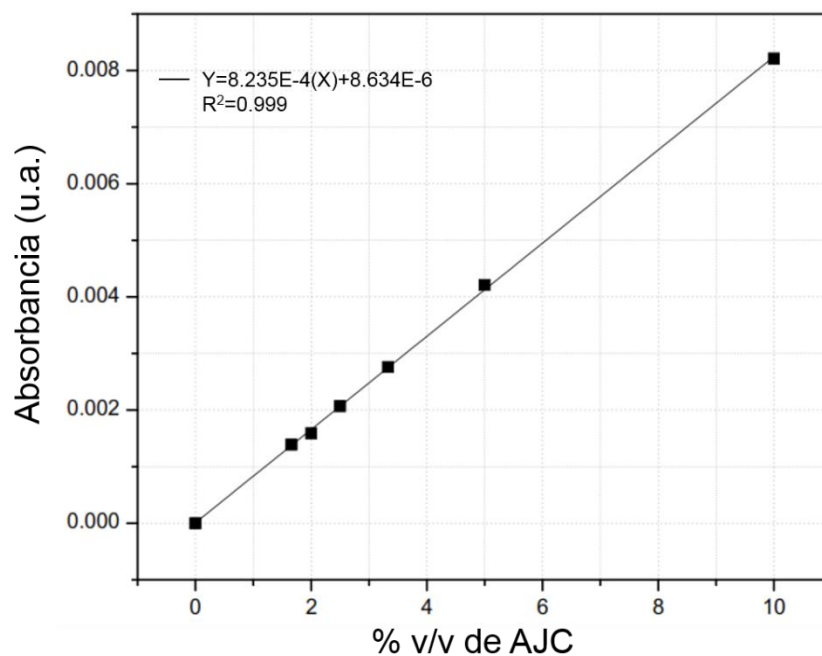


Figura 3.17 Curva de calibración del AJC.

$$\% \text{ AJC} = \frac{Y - 8.634\text{E}-6}{8.235\text{E}-4} \quad (14)$$

3.4.8 Conversión del AJC

En la obtención de la conversión de los triglicéridos (X) presentes en el AJC por efecto de la reacción de HDO, primero se obtuvo el porcentaje de AJC a la salida del reactor (AJC_{sal}), esto se realizó mediante la evaluación de la intensidad del pico de interés (grupo carbonilo) obtenido de los espectros FTIR de cada reacción mediante la ecuación 14. Posteriormente se evaluó la conversión del AJC_{sal} para cada reacción mediante la ecuación 4.

$$X = \left(1 - \frac{AJC_{sal}}{AJC_{ent}}\right) * 100 \quad (4)$$

En la **Figura 3.18** se muestran las conversiones de triglicéridos obtenidas con respecto a la temperatura de reacción para cada WHSV. Se observa que la conversión es directamente proporcional al incremento de temperatura e inversamente proporcional al incremento del WHSV. Al evaluar las conversiones para cada WHSV por separado (**Tabla 3.8**) se observa que a 300 °C el WHSV de 2 h⁻¹ presenta una conversión mayor (91.61 %) que la reacción con WHSV de 3 h⁻¹ (86.69 %) y ligeramente mayor a la reacción con WHSV de 1.5 h⁻¹ (90.36 %). Por otra parte, a 315 °C, el WHSV de 1.5 h⁻¹ presenta una mayor conversión (95.28 %) que la reacción con WHSV de 3 h⁻¹ (85.82 %) y 2.5 h⁻¹ (91.10 %). Para el caso de las reacciones a 330 °C, se observan dos pares de conversiones similares, la primera a 2 h⁻¹ (96.80 %) y 1.5 h⁻¹ (98.37 %) siendo ligeramente mayor esta última, mientras que el segundo a 3 h⁻¹ (89.03 %) y 2.5 h⁻¹ (90.69 %) muestran conversiones similares. Lo que sugiere que a 330 °C las conversiones son similares a 2 y 1.5 h⁻¹, de la misma manera para las reacciones a 3 y 2.5 h⁻¹. Finalmente a 345 °C las eficiencias a 3 h⁻¹ (98.94 %), 2.5 h⁻¹ (98.88 %) y 2 h⁻¹ (99.16 %) son similares. Estos resultados indican que a mayor temperatura y/o menor WHSV es posible aproximarse al 100 % de conversión de triglicéridos, lo cual es de esperarse para este tipo de reacciones.

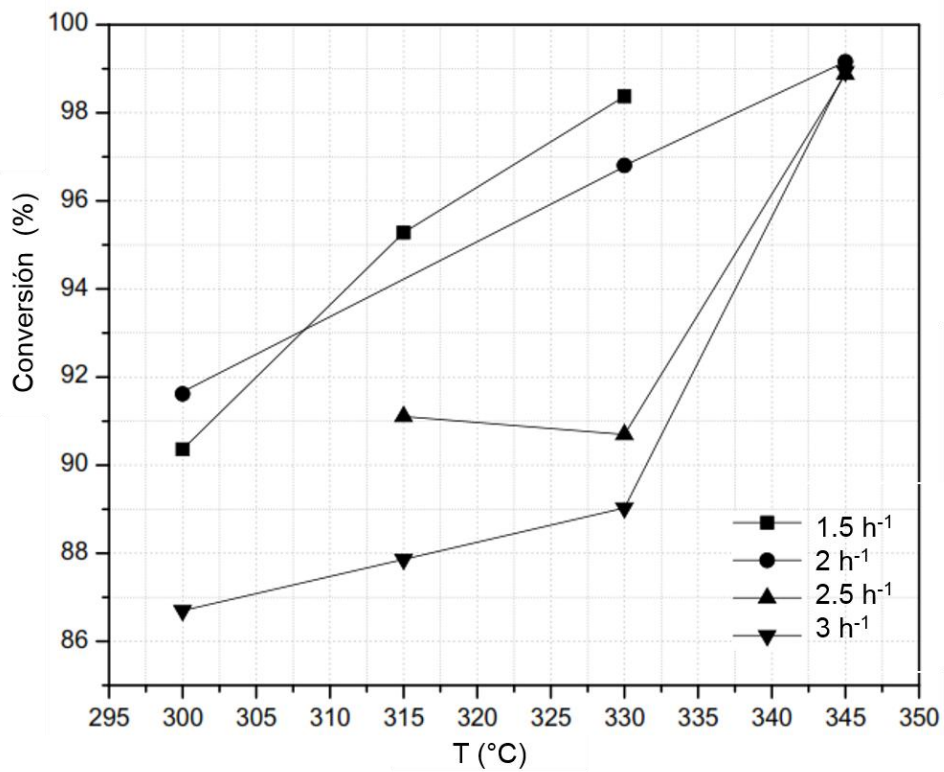


Figura 3.18 Conversión del AJC por efecto de la reacción de HDO.

Tabla 3.8 Conversión de triglicéridos del AJC a diferentes temperaturas y valores de WHSV.

Temperatura (°C)	1.5 h ⁻¹	2 h ⁻¹	2.5 h ⁻¹	3 h ⁻¹
300	90.36	91.61	--	86.69
315	95.28	--	91.1	85.82
330	98.37	96.80	90.69	89.03
345	--	99.16	98.88	98.94

3.4.9 Rendimiento líquido de la reacción

El rendimiento líquido promedio obtenido en la reacción de HDO del aceite de *Jatropha curcas* empleando el catalizador Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃ fue de 91.04 %. Este valor es superior al máximo teórico calculado para la conversión de la trioleína en octadecano (86.8 %) o en heptadecano (82.0 %), asumiendo un 100 % de conversión [55]. El valor obtenido es indicativo de un rendimiento líquido aproximado al máximo posible para niveles de conversión por debajo del 100 %.

3.5 Cinética química de la reacción

A partir de los datos experimentales generados, se propuso un modelo cinético de ley de potencia para la conversión del AJC. En la **Tabla 3.9** se muestra la concentración molar por litro del AJC a la entrada del reactor (CA_{ent}), así como la concentración a la salida (CA_{sal}) del reactor (anexo A) para cada temperatura a diferente WHSV. Por otra parte, en la **Tabla 3.10** se muestra el conjunto de datos experimentales W/F_{A0} (obtenido mediante la ecuación 6) con su respectiva conversión a la salida del reactor (X_A) (obtenido mediante la ecuación 7), para cada temperatura a diferente WHSV. Estos datos fueron organizados y se obtuvieron gráficas similares a la mostrada en la **Figura 3.19 a**. A partir de este análisis gráfico y numérico se estimó el valor del coeficiente cinético y el orden de reacción, mediante un ajuste a una ecuación logarítmica que describe adecuadamente su tendencia. Posteriormente se obtuvieron valores de la pendiente de la curva mediante la evaluación de la primera derivada de la función correspondiente. El valor de la pendiente en este gráfico corresponde a la rapidez de desaparición de los triglicéridos. Evaluando la pendiente para los diferentes valores de W/F_{A0} empleados, se generaron los valores de rapidez de reacción mostrados en la **Figura 3.19 b**. A partir de esta última gráfica, el coeficiente cinético (k) y el orden de la reacción (n) son obtenidos, ya que este gráfico corresponde a la ecuación de rapidez de reacción escrita con la forma de una línea recta (ecuación 10), donde k es la intersección en el eje de las abscisas, mientras que n , el orden de la reacción, es la pendiente de la recta.

Tabla 3.9 Concentración molar de AJC a la entrada y a la salida para las pruebas de actividad realizadas.

PARÁMETROS	WHSV nominal (h ⁻¹)			
	1.5	2	2.5	3
CA _{ent} (M) 10 % AJC	0.106	0.106	0.106	0.106
CA _{sal} (M) a 300 °C	0.010	0.008	-	0.014
CA _{sal} (M) a 315 °C	0.005	-	0.009	0.015
CA _{sal} (M) a 330 °C	0.001	0.003	0.010	0.011
CA _{sal} (M) a 345 °C	-	0.000	0.001	0.001

Tabla 3.10 W/F_{AO} (h.kg/mol) y X_A (adimensional) de las pruebas de actividad realizadas.

WHSV (h ⁻¹)	300 °C		315 °C		330°C		345°C	
	W/F _{AO}	X _A	W/F _{AO}	X _A	W/F _{AO}	X _A	W/F _{AO}	X _A
1.5	0.491	0.903	0.490	0.952	0.491	0.983	-	-
2	0.368	0.916	-	-	0.368	0.968	0.368	0.991
2.5	-	-	0.295	0.911	0.295	0.906	0.295	0.988
3	0.245	0.866	0.245	0.858	0.245	0.890	0.245	0.989

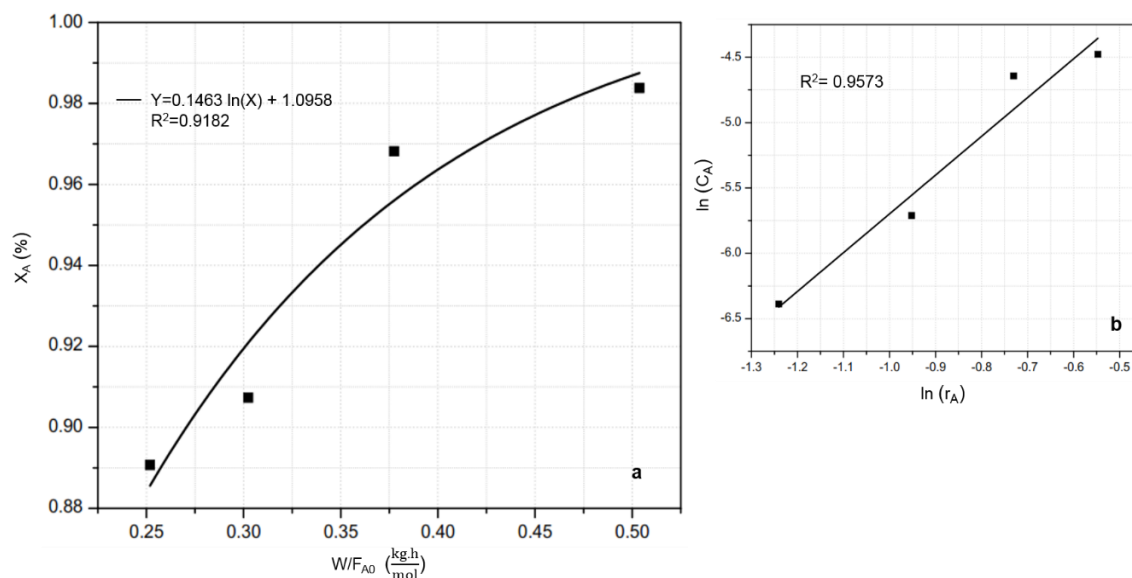


Figura 3.19 Determinación del coeficiente cinético y orden de reacción.

En la **Tabla 3.11** se muestran los valores de los coeficientes cinéticos (k) obtenidos para cada temperatura, así como el orden de la reacción promedio (n Promedio). A partir de los valores de k y las temperaturas de reacción, se construyó el gráfico mostrado en la **Figura 3.20**.

Estos datos se ajustaron a la ecuación de una línea recta, de acuerdo con la ecuación 12, de donde se determina la energía de activación (E_A) a partir de la pendiente. Por otra parte, el factor pre exponencial (A_0) se obtiene a partir de la intersección de la gráfica con el eje de las ordenadas (y) que se obtiene al despejar el logaritmo natural de tal valor en la ecuación 13. Los resultados se muestran en la **Tabla 3.12**.

Tabla 3.11 Parámetros cinéticos de la HDO de AJC sobre Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃.

Temp. (°C)	Temp. (K)	k (L/h.Kg cat)	Orden de reacción (n)
300	573	0.027	1.5
315	588	0.038	
330	603	0.061	

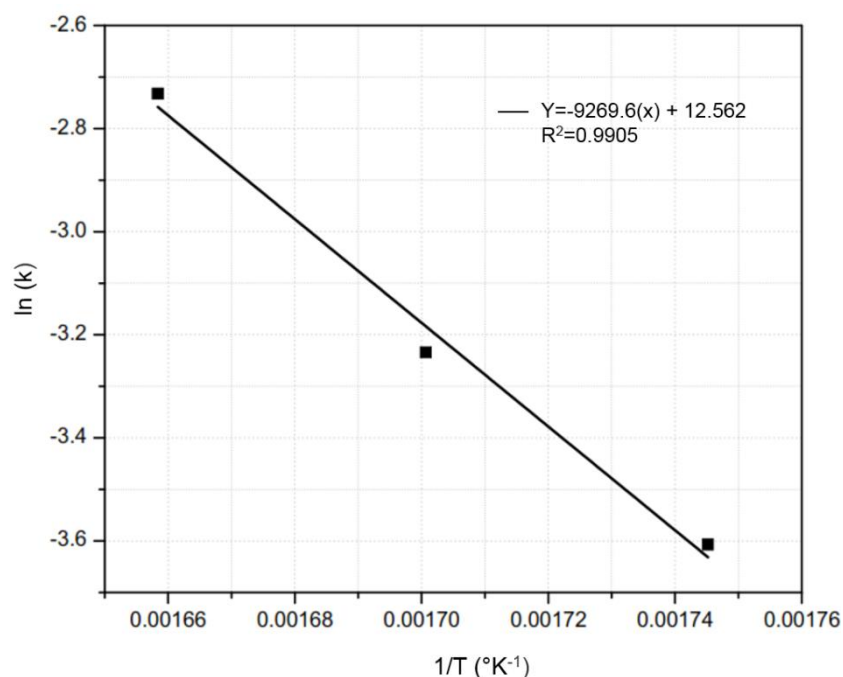


Figura 3.20 Gráfico para la determinación de la energía de activación y del factor pre exponencial.

Tabla 3.12 Energía de activación (E_A) y factor pre exponencial (A_0) de la reacción de conversión de triglicéridos.

E_A (kJ/mol)	A_0 (L/h.Kg)
77.0718	285,500.7685

En la **Tabla 3.13** se compara la energía de activación reportada en la literatura bajo condiciones de reacción similares para el hidrot ratamiento de aceite vegetal con catalizadores soportados en alúmina. Como se puede apreciar, el valor de la energía de activación obtenido en este trabajo de investigación es menor (77.07 kJ/mol), lo que implica la posibilidad de que el catalizador de Pt/HZSM-22- γ - Al_2O_3 permita realizar la conversión de los triglicéridos suministrando menor energía al sistema.

Tabla 3.13 Comparación de energías de activación de la reacción de HDO de aceite.

Catalizador	Materia prima	Presión (bar)	Temp. ($^{\circ}C$)	Tipo de reactor	E_A (kJ/mol)	Ref.
Ni-Mo / Al_2O_3	AJC-gasóleo	50	300-325	Lecho fijo	129.3	[61]
Pt/ γ - Al_2O_3	Aceite de palma-gasoil	33	330-370	Lecho de goteo	98.6-134	[62]
Pt/HZSM-22- γ - Al_2O_3	AJC-dodecano	40	300-345	Lecho fijo	77.1	Este trabajo

Conclusiones

- En la extracción de aceite de semilla de *Jatropha curcas* a dos temperaturas 70 y 80 °C, cada una a 20, 30 y 40 rpm se encontró que usando el método mecánico con tornillo sinfín a 30 rpm y 80 °C permite obtener una materia prima con bajo índice de acidez y porcentaje de ácidos grasos libres, siendo estos de 1.5 y 0.73 % respectivamente. Por otra parte el mayor rendimiento de extracción fue de 22.4 % y se obtuvo a 20 rpm y 80 °C presentando un IA de 2.55 y un % AGL de 1.28.
- Un bajo porcentaje de ácidos grasos libres y una señal intensa en 1749 cm⁻¹ en los espectros FTIR confirman que el aceite de *Jatropha curcas* está constituido principalmente por triglicéridos. El AJC evaluado en este trabajo presenta una acidez ligeramente mayor a la recomendada para alimentar al proceso HDO; sin embargo eso no representa riesgo de corrosión para el equipo de reacción usado en este estudio experimental, mucho menos considerando que el aceite se alimentó diluido en dodecano.
- El catalizador Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃ presentó características morfológicas y texturales similares a las reportadas en la literatura para este tipo de materiales.
- Los resultados generados por el análisis CG-EM de los productos de reacción indican que el rendimiento líquido promedio obtenido en la reacción de hidrodesoxigenación de aceite de *Jatropha curcas* empleando el catalizador Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃ fue de 91 %, este valor es superior al máximo teórico reportado para la HDO de la trioleína. Esto indica que el valor obtenido representa un rendimiento líquido cercano al máximo posible para niveles de conversión por debajo del 100 %. Por otra parte, todas las reacciones a 345 °C muestran una conversión de AJC a iso y n-parafinas del 100 %.
- Los resultados generados por el análisis FTIR de los productos de reacción indican que el catalizador Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃ es capaz de transformar los triglicéridos en hidrocarburos saturados produciendo una remoción completa del oxígeno bajo condiciones adecuadas de reacción.

- Los resultados generados por el análisis CG-EM de los productos de reacción indican que el mayor rendimiento global por biocombustible se obtuvo a una velocidad espacial de 2.5 h^{-1} : biogasolina (97 %) y diésel renovable (78.91 %) a 345 y 330 °C respectivamente, mientras que el mayor rendimiento global de bioturbosina (77.39 %) se obtuvo a una velocidad espacial de 1.5 h^{-1} a 315 °C presentando un rendimiento de isoparafinas de 76.75 % para bioturbosina. Por otra parte, el mayor rendimiento de isoparafinas por biocombustible se obtuvo a una velocidad espacial de 2.5 h^{-1} para la biogasolina (91 %) y diésel renovable (22 %) a 345 y 300 °C respectivamente, mientras que la bioturbosina (76.75 %) el mayor rendimiento de isoparafinas se obtuvo a una velocidad espacial de 1.5 h^{-1} a 315 °C, presentando un rendimiento global de biogasolina del 97 %, diésel renovable del 40 % y bioturbosina del 77 % sobre el rendimiento de isoparafinas.
- Se determinó la cinética de la conversión de triglicéridos, monitoreando el grupo carbonilo presente en los componentes del aceite de *Jatropha curcas*. Se ajustaron los datos experimentales a un modelo de ley de potencia, obteniendo una energía de activación de 77.1 KJ/mol, y un factor pre exponencial de 285,501 L/(h·kg), y un orden de reacción de 1.5. La obtención de una energía de activación menor a la reportada por otros autores para procesos similares sugiere que el uso del catalizador Pt/HZSM-22- γ -Al₂O₃ es una opción viable para la hidrodeshidrogenación de aceite de *Jatropha curcas*.

BIBLIOGRAFÍA

1. Rittmann, B. E., Opportunities for renewable bioenergy using microorganisms, *Biotechnol. Bioeng.*, 100(2), 203-212, 2008
2. Martini, N.; Schell, J. S., *Plant oils as fuels: present state of science and future developments*, Springer Science & Business Media, 2012
3. Schumacher, L.; Van Gerpen, J. *Research needs resulting from experiences of fueling of diesel engines with biodiesel.* in *Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources--Proceedings of the Third Liquid Fuel Conference*, 1996
4. R. Sotelo-Boyas; F. Trejo-Zarraga; F. de Jesus Hernandez-Loyo, "Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels," in Hydrogenation, InTech, 2012
5. Behtash, S.; Lu, J.; Faheem, M.; Heyden, A., Solvent effects on the hydrodeoxygenation of propanoic acid over Pd (111) model surfaces, *Green Chem.*, 16(2), 605-616, 2014
6. Bezergianni, S.; Dimitriadis, A., Comparison between different types of renewable diesel, *Renew. Sustain. Energy. Rev.* 21110-116, 2013
7. Huber, G. W.; O'Connor, P.; Corma, A., Processing biomass in conventional oil refineries: production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures, *Appl. Catal. A Gen.*, 329120-129, 2007
8. Huber, G. W.; Corma, A., Synergies between Bio-and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass, *Angew. Chemie Int. Ed., Edition* 46(38), 7184-7201, 2007
9. McCormick, R.; Tyson, K., *Biodiesel Handling and Use Guide*. 2006, National Renewable Energy Laboratory, NREL Report
10. Pearlson, M. N., A techno-economic and environmental assessment of hydroprocessed renewable distillate fuels, Doctorate Thesis, T Massachusetts Institute of Technology, United States 2011
11. Galaz-Ávalos, R. M.; Avilez-Montalvo, R. N.; Ucan-Uc, C. M.; Chan-López, J. A.; Loyola-Vargas, V. M., *Jatropha curcas* una alternativa para la obtención de biodiésel sin afectar al sector alimentario, *La SMBB a 30 años de su fundación* 94, 2012
12. Akbar, E.; Yaakob, Z.; Kamarudin, S. K.; Ismail, M.; Salimon, J., Characteristic and composition of *Jatropha curcas* oil seed from Malaysia and its potential as biodiesel feedstock, *Eur. J. Sci. Res.*, 29(3), 396-403, 2009
13. Alfredo Sandoval Esquivel, *Programa Estratégico para el desarrollo Rural Sustentable de la Región Sur-Sureste de México: Tropicó Húmedo 2011*, Centro de Investigación Regional Pacífico Sur: Campo Experimental Rosario Zapa Tuxtla Chico, Chiapas
14. Azam, M. M.; Waris, A.; Nahar, N., Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India, *Biomass Bioenerg.*, 29(4), 293-302, 2005
15. Henao Henao, C. A., Análisis energético, exergético y ambiental del uso de aceite crudo de *Jatropha Curcas* en motores diésel, Universidad Nacional de Colombia, Medellín
16. Zamarripa, C.; Díaz, P., Áreas de potencial productivo de piñón *Jatropha curcas* L., como especie de interés bioenergético en México, *Boletín electrónico del Comité Nacional Sistema Producto Oleaginoso* [http://www.oleaginosas.org/art_211.shtml] (consultado en diciembre de 2013) 2008

17. Adebowale, K.; Adedire, C., Chemical composition and insecticidal properties of the underutilized *Jatropha curcas* seed oil, *African J. Biotechnol.*, 5(10), 901, 2006
18. Mampane, K.; Joubert, P.; Hay, I., *Jatropha curcas*: use as a traditional Tswana medicine and its role as a cause of acute poisoning, *Phyther. Res.*, 1(1), 50-51, 1987
19. Openshaw, K., A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulfilled promise, *Biomass. Bioenerg.*, 19(1), 1-15, 2000
20. Staubmann, R.; Ncube, I.; Gübitz, G.; Steiner, W.; Read, J., Esterase and lipase activity in *Jatropha curcas* L. seeds, *J. Biotechnol.*, 75(2), 117-126, 1999
21. Jongschaap, R.; Corré, W.; Bindraban, P.; Brandenburg, W., *Claims and facts on Jatropha curcas L.: global Jatropha curcas evaluation. breeding and propagation programme*. 2007, Plant Research International; Vol. 1, 14-25
22. Beyra, A.; León, M.; Iglesias, E.; Ferrándiz, D.; Herrera, R.; Volpato, G.; Godínez, D.; Guimarães, M.; Álvarez, R. *Estudios etnobotánicos sobre plantas medicinales en la provincia de Camagüey (Cuba)*. in *Anales del jardín botánico de Madrid*. 2004
23. Kalbande, S.; More, G.; Nadre, R., Biodiesel production from non-edible oils of *jatropha* and karanj for utilization in electrical generator, *Bio. Energy. Res.*, 1(2), 170-178, 2008
24. Brittain, R.; Lutaladio, N., Integrated Crop Management, *Jatropha: A Smallholder Bioenergy Crop The Potential for Pro-Poor Development*, 2010; Vol. 8
25. Annarao, S.; Sidhu, O.; Roy, R.; Tuli, R.; Khetrapal, C., Lipid profiling of developing *Jatropha curcas* L. seeds using ¹H NMR spectroscopy, *Bioresour. Technol.*, 99(18), 9032-9035, 2008
26. De Oliveira, J. S.; Leite, P. M.; de Souza, L. B.; Mello, V. M.; Silva, E. C.; Rubim, J. C.; Meneghetti, S. M.; Suarez, P. A., Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production, *Biomass. Bioenerg.*, 33(3), 449-453, 2009
27. Tapanes, N. C. O.; Aranda, D. A. G.; de Mesquita Carneiro, J. W.; Antunes, O. A. C., Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: theoretical and experimental studies of biodiesel reaction, *Fuel*, 87(10), 2286-2295, 2008
28. Hawash, S.; Kamal, N.; Zaher, F.; Kenawi, O.; El Diwani, G., Biodiesel fuel from *Jatropha* oil via non-catalytic supercritical methanol transesterification, *Fuel*, 88(3), 579-582, 2009
29. Gübitz, G. M.; Mittelbach, M.; Trabi, M., Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas* L, *Bioresour. Technol.*, 67(1), 73-82, 1999
30. Achten, W.; Verchot, L.; Franken, Y. J.; Mathijs, E.; Singh, V. P.; Aerts, R.; Muys, B., *Jatropha* bio-diesel production and use, *Biomass Bioenerg.*, 32(12), 1063-1084, 2008
31. Lele, S., *Biodiesel and Jatropha Cultivation*, Agrobios, India, 2008, 7-12
32. Brossard-González, C. O., Ferrari, R. A., Pighinelli, A. L., & Park, K. J., Evaluación preliminar del etanol anhidro como solvente en la extracción de aceite de semillas de jatropa (*Jatropha curcas* L.). *Grasas aceites*, 61(3), 295-302, 2010
33. Yate Segura, A. V., Evaluación del proceso de extracción del aceite de *Jatropha curcas* L. para la producción de biodiesel, Universidad Nacional de Colombia, 2015
34. Francisco, C. S., Extracción de Aceites Esenciales: Experiencia Colombiana. II Congreso Internacional de Plantas Medicinales y Aromáticas, *Universidad Nacional de Colombia, Sede Palmira* 2006

35. Gerpen, J.; Pruszko, R.; Clements, D.; Shanks, B.; Knothe, G., Building a Successful Biodiesel Business, *Estados Unidos: Biodiesel Basics. American Oil Chemists Society Biodiesel Handbook 2006*
36. Lavrenov, A.; Bogdanets, E.; Chumachenko, Y. A.; Likholobov, V., Catalytic processes for the production of hydrocarbon biofuels from oil and fatty raw materials: Contemporary approaches, *Catal. Ind.*, 3(3), 250-259, 2011
37. Myllyoja, J.; Aalto, P.; Savolainen, P.; Puroola, V.-M.; Alopaeus, V.; Grönqvist, J., *Process for the manufacture of diesel range hydrocarbons*. 2012, Google Patents
38. Pearlson, M.; Wollersheim, C.; Hileman, J., A techno-economic review of hydroprocessed renewable esters and fatty acids for jet fuel production, *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, 7(1), 89-96, 2013
39. ChemSpider. Fecha de acceso 17 de noviembre de 2017, Search and Share Chemistry, <http://www.chemspider.com/ChemicalStructure.7890.html?rid=d19218a6-5686-4314-83cd-952ca66004ba>
40. ChemSpider. Fecha de acceso 17 de noviembre de 2017, Search and Share Chemistry, http://www.chemspider.com/ChemicalStructure.13245.html?rid=d5f97910-9d3f-4eb6-9d24-84ef2cfc419e&page_num=0
41. United States Environmental Protection Agency. Fecha de acceso 17 de noviembre de 2017, Search and Share Chemistry, <https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?utf8=%E2%9C%93&search=2%2C5-Dimethyldecane>
42. Kubička, D.; Šimáček, P.; Žilková, N., Transformation of vegetable oils into hydrocarbons over mesoporous-alumina-supported CoMo catalysts, *Top. Catal.*, 52(1-2), 161-168, 2009
43. Šimáček, P.; Kubička, D.; Kubičková, I.; Homola, F.; Pospíšil, M.; Chudoba, J., Premium quality renewable diesel fuel by hydroprocessing of sunflower oil, *Fuel*, 90(7), 2473-2479, 2011
44. 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*, 24(4), 2404-2409, 2010
45. 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, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 101(1), 148-152, 2007
46. Normas Mexicanas (NMX-F-101-1987) alimentos. Aceites y grasas vegetales o animales. Determinación del índice de acidez. Fecha de acceso 5 de Noviembre de 2016, Dirección general de normas: <http://www.colpos.mx/bancodenormas/nmexicanas/NMX-F-101-1987.PDF>
47. Levenspiel, *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Limusa Wiley, 2004, paginas 345-450
48. Sanford, S. D.; White, J. M.; Shah, P. S.; Wee, C.; Valverde, M. A.; Meier, G. R., Feedstock and biodiesel characteristics report, *Renew. Energy Gr.*, 4, 161-136, 2009
49. García-Dávila, J.; Ocaranza-Sánchez, E.; Rojas-Lopez, M.; Muñoz-Arroyo, J.; Ramírez, J.; Martínez-Ayala, A. L., *Jatropha curcas* L. oil hydroconversion over hydrodesulfurization catalysts for biofuel production, *Fuel*, 135 380-386, 2014
50. Guillen, M. D.; Cabo, N., Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats, *J. Sci. Food Agr.*, 75(1), 1-11, 1997
51. De la Mata, P.; Dominguez-Vidal, A.; Bosque-Sendra, J. M.; Ruiz-Medina, A.; Cuadros-Rodríguez, L.; Ayora-Cañada, M. J., Olive oil assessment in edible oil

- blends by means of ATR-FTIR and chemometrics, *Food Control*, 23(2), 449-455, 2012
52. Shalaby, E. A.; El-Gendy, N., Two steps alkaline transesterification of waste cooking oil and quality assessment of produced biodiesel, *Int. J. Chem. Biochem. Sci.*, 1(3), 2012
 53. Safar, M.; Bertrand, D.; Robert, P.; Devaux, M.; Genot, C., Characterization of edible oils, butters and margarines by Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 71(4), 371-377, 1994
 54. Kenneth A. Rubinson, J. F. R., *Análisis Instrumental*, Prentice Hall, Madrid, 2001, 446-473
 55. Wang, C.; Tian, Z.; Wang, L.; Xu, R.; Liu, Q.; Qu, W.; Ma, H.; Wang, B., One-Step Hydrotreatment of Vegetable Oil to Produce High Quality Diesel-Range Alkanes, *Chem. Sus. Chem.*, 5(10), 1974-1983, 2012
 56. Nan, L.; Yang, C.; Jin, L.; Wei, G.; ZHAO, Z.-w., Preparation of Ni₂P/Zr-MCM-41 catalyst and its performance in the hydrodeoxygenation of *Jatropha curcas* oil, *J. Fuel Chem. Technol.*, 44(1), 76-83, 2016
 57. Kaltschmitt, M.; Neuling, U., *Biokerosene: Status and Prospects*, Springer, 2017
 58. Kasza, T.; Hancsók, J., Isomerization of paraffin mixtures produced from sunflower oil, *Hung. J. Ind. Chem.*, 39(3), 363-368, 2011
 59. Kubičková, I.; Kubička, D., Utilization of triglycerides and related feedstocks for production of clean hydrocarbon fuels and petrochemicals: a review, *Waste Biomass. Valori.*, 1(3), 293-308, 2010
 60. Kirszensztejn, P.; Przekop, R.; Tolińska, A.; Maćkowska, E., Pyrolytic and catalytic conversion of rape oil into aromatic and aliphatic fractions in a fixed bed reactor on Al₂O₃ and Al₂O₃/B₂O₃ catalysts, *Chem. Pap.*, 63(2), 226-232, 2009
 61. Kumar, R.; Rana, B. S.; Tiwari, R.; Verma, D.; Kumar, R.; Joshi, R. K.; Garg, M. O.; Sinha, A. K., Hydroprocessing of *jatropha* oil and its mixtures with gas oil, *Green. Chem.*, 12(12), 2232-2239, 2010
 62. Vonortas, A.; Papayannakos, N., Hydrodesulphurization and hydrodeoxygenation of gasoil-vegetable oil mixtures over a Pt/γ-Al₂O₃ catalyst, *Fuel Process. Technol.*, 150126-131, 2016

Anexo A

Velocidad espacial

La velocidad espacial (por sus siglas en inglés, WHSV, Weight hourly space velocity) es el flujo másico del reactante a la entrada del reactor respecto la masa del catalizador empleado en la reacción, también se utiliza para el cálculo del tiempo de contacto del reactante con el catalizador dado que el tiempo de contacto es el inverso del WHSV.

$$\text{WHSV} = \frac{\text{masa del reactivo alimentado al reactor}}{\text{masa del catalizador}} = h^{-1}$$

Concentración de AJC

$$C = \frac{m_{AJC}}{v} \times \frac{1 \text{ mol}}{M} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1l}$$

C=Concentración (mol/l)

m_{AJC} = Masa del reactante (g)

v= Volumen total de la alimentación (ml)

M= Peso molecular del reactante (g)