

Universidad Nacional Autónoma de México
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

HIDROGENACION DE ACEITE DE JOJOBA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A:

JUAN MARTINEZ SANCHEZ

Director de tesis: Dr. Carlos Treviño Torres

CUAUTITLAN IZCALLI, MEXICO

1982



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

Prólogo

Capítulo 1.- Introducción.

- 1.1 Generalidades sobre la jojoba.
- 1.2 Derivados de la jojoba.
- 1.3 Producción y consumo nacional de aceite de jojoba.
- 1.4 Producción y consumo mundial de aceite de jojoba.

Capítulo 2.- Propiedades químicas y físicas del aceite de jojoba crudo y del aceite hidrogenado.

- 2.1 Propiedades químicas y físicas del aceite de jojoba crudo.
- 2.2 Propiedades químicas y físicas del aceite de jojoba hidrogenado.

Capítulo 3.- Hidrogenación del aceite de jojoba.

- 3.1 Definición e importancia del proceso de hidrogenación.
- 3.2 Hidrogenación catalítica.

Capítulo 4.- Planteamiento del problema experimental.

- 4.1 Revisión bibliográfica.
- 4.2 Condiciones de operación seleccionadas.

Capítulo 5.- Materiales y métodos experimentales.

- 5.1 Obtención de aceite de jojoba.
- 5.2 Caracterización del aceite de jojoba.
- 5.3 Equipo de hidrogenación y técnicas experimentales utilizadas.
- 5.4 Caracterización de los productos obtenidos.

Capítulo 6.- Resultados y discusión.

- 6.1 Análisis del aceite de jojoba.
- 6.2 Resultados de la hidrogenación.

Capítulo 7.- Conclusiones y recomendaciones.

Capítulo 8.- Bibliografía.

Prólogo

El objetivo de la presente tesis es mostrar un panorama general del recurso: aceite de jojoba y la importancia del proceso de hidrogenación de tal aceite, así como sus perspectivas de desarrollo industrial.

El aceite de jojoba es un producto con un gran potencial industrial y su futuro está supeditado al desarrollo de técnicas que permitan ampliar por una parte los rendimientos en el cultivo de la jojoba y por otra parte, mejorar los procedimientos que logren adecuar al aceite de jojoba a los estándares de productos comerciales, tales como el aceite de esperma de ballena, cera de carnauba, cera de abeja, cera de candelilla y spermaceti.

La hidrogenación del aceite de jojoba resulta de gran importancia para obtener un producto que tenga propiedades que compitan con las ceras mencionadas anteriormente y, en general, para obtener otros productos parcialmente hidrogenados (debido a la funcionalidad química de los dobles enlaces en el aceite de jojoba) que ofrecen interesantes posibilidades para la industria de los cosméticos y de los derivados cerosos.

En el presente trabajo se estudió, a nivel experimental, la hidrogenación del aceite de jojoba, tomando en consideración los antecedentes reportados sobre el proceso y teniendo especial atención al tipo de equipo en el que se efectuaron las pruebas experimentales. Esto permitirá ampliar más la información relacionada al desarrollo de la jojoba y particularmente en lo referente al proceso para obtener sus derivados hidrogenados.

Existen por tanto fuertes bases técnicas que justifican el establecimiento de industrias basadas en la jojoba. Para México la planta de jojoba puede llegar a ser una fuente importante de materia prima, que surta de aceite a nuevas industrias nacionales y eventualmente exportar a países desarrollados esta materia base de muchos derivados y productos a precios costeables.

CAPITULO 1

1.- Introducción.

Existe un recurso vegetal que merezca especial atención desde el punto de vista económico. Esta planta silvestre es un arbusto vivaz, siempre verde, que tiene el pintoresco nombre de jojoba, con el cual lo bautizaron los incios pápagos siglos antes de la llegada de los españoles. El misionero Eusebio Kino fue el primer europeo que informó sobre la existencia de la mágica planta, en carta que dirigió al rey de España en los primeros meses del siglo XVIII.

Hasta hace poco, la jojoba sólo se daba silvestre en los desiertos de Sonora, Arizona y las Californias. Ahora ya hay en Estados Unidos y México áreas de cultivo donde se intenta domesticar la planta para encontrar nuevos usos y fomentar su industrialización.

Las características tanto de la planta de jojoba como de su producto principal, el aceite de jojoba, así como de la cantidad de derivados que se pueden obtener del mismo, hacen que a dicho recurso se le considere para el futuro en un lugar estratégico para la economía de las regiones áridas y secas donde éste se desarrolla.

En el presente capítulo se dan más detalles sobre el recurso natural renovable, jojoba, así como de su producto principal el aceite de jojoba; además de una amplia información de los componentes y derivados que se pueden obtener del mismo. Mostrando también un panorama de su situación en producción y consumo de aceite, tanto a nivel nacional como mundial.

1.1.- Generalidades sobre la jojoba.

La jojoba (*Simmondsia chinensis*) es un arbusto perenne y siempre verde de la familia de las Buxaceas, que se desarrolla y fructifica en forma natural en los litorales de los estados del norte de México, Sonora, Baja California Norte y Baja California Sur y en la parte suroeste de los Estados Unidos de Norteamérica; superficie que cubre poco más de 310,000 Km² (4).

La jojoba es una planta que habita en zonas áridas, en donde, dependiendo de las condiciones, puede crecer de 1.2 mts. hasta 5 mts. de altura. Es un arbusto espeso con un espacio de vida natural de por lo menos 100 años y posiblemente sobre 200 años.

Esta planta presenta dos géneros: la hembra y el macho. Ambos crecen en los mismos lugares, aunque la proporción de las plantas hembra es mayor que las del macho (4).

La semilla obtenida de la jojoba (que es de color café y en forma de nuez) contiene alrededor de 50 % en peso de aceite, de propiedades interesantes y comparables a otros aceites muy importantes en la industria. Está compuesto de ácidos y alcoholes de cadenas largas y rectas (cadenas de carbonos de C_{20} y C_{22}), cada uno con un doble enlace (22).

El aceite crudo requiere muy poco o ningún tratamiento (refinación) para ser utilizado industrialmente. Un cultivo a gran escala de la jojoba, puede proporcionar la cantidad suficiente de aceite como para que sea utilizado en la elaboración de muchos derivados grasos y pasar a ser efectivamente el sustituto adecuado y potencial de otros que empiezan a escasear, como es el caso del aceite de esperma de ballena.

El aceite de jojoba tiene propiedades similares en composición y comportamiento al aceite de esperma de ballena y dado que éste es una materia indispensable, cara y escasa para muchas industrias, su reemplazo por el aceite de jojoba beneficiaría a esas industrias y además evitaría el exterminio del cetáceo. Asimismo, por el proceso de hidrogenación del aceite de jojoba, se puede obtener una cera, que es capaz de sustituir a otras materias primas, como las ceras de alto precio y aún también sustituir ventajosamente a ciertos derivados del petróleo.

1.2.- Derivados de la jojoba.

El aceite de jojoba está compuesto en gran proporción por ésteres constituidos de alcoholes y ácidos de cadena larga monoinsaturados, los cuales le confieren propiedades competitivas con otros aceites.

Las principales características del aceite de jojoba son:

- Alta pureza y simplicidad molecular.
- Gran estabilidad química: no se seca y tiene alta resistencia a la oxidación por lo que puede ser almacenado por largos períodos de tiempo sin ranciarse, lo que le da ventaja sobre otros aceites.
- Es una fuente de alcoholes y ácidos de 20 y 22 átomos de carbono; de gran importancia para la industria.
- El ser aceite líquido insaturado (dobles enlaces) le permite ser purificado fácilmente.
- Su consistencia de aceite ligero lo hace apropiado para manejarse y combinarse industrialmente.

Dentro de los usos actuales y potenciales para el aceite de jojoba se pueden mencionar los siguientes:

- El aceite de jojoba refinado, es un excelente lubricante para utilizarse en transformadores eléctricos y en motores de alta velocidad y alta compresión, sometidos a gran esfuerzo y elevadas temperaturas; el derivado de jojoba no se descompone aunque sufra repetidos calentamientos a más de 285° C, ya que para lograr lo mismo se necesita emplear aceites multigrados derivados del petróleo, de alto costo.
- Asimismo el aceite de jojoba reacciona con cantidades relativamente grandes de azufre, sin que se oscurezca por la sulfurización, el producto que se obtiene es estable y es líquido, el cual se puede formular para obtener lubricantes o aditivos de lubricantes. También la clorosulfurización da lugar a productos de uso similar, que pueden ser mejores o iguales a los productos obtenidos a partir de aceite sulfurizado de ballena (5).
- El aceite de jojoba puede ser usado satisfactoriamente como una materia prima base superior, de buena calidad para la manufactura de cosméticos. Actualmente, es ampliamente utilizado para la fabricación de shampoos, jabones, cremas, etc.

- En la preparación de fármacos, el aceite de jojoba es uno de los mejores estabilizadores de penicilina, además de incrementar el rendimiento de antibióticos significativamente. Se ha reportado que exhibe una acción de inhibición intensa sobre el bacilo de la tuberculosis (20).
- El aceite de jojoba es fuente de ésteres (30.9 % de eicosenoato de eicosenilo y 43.2 % de eicosenoato de docosenilo) compuesto de ácidos y alcoholes de cadena larga monoinsaturados.
- Los derivados epoxidados del aceite de jojoba, son buenos plastificantes para el cloruro de polivinilo, similares a los productos comerciales existentes.
- Otros usos sugeridos del aceite de jojoba, se encuentran en la industria alimenticia, debido principalmente a su resistencia a la rancidez. Dentro de estos se puede mencionar: como aderezo para ensaladas o para cocinar, ya que además es importante señalar que puede utilizarse como un producto dietético porque no es asimilable por el cuerpo humano (2).
- La hidrogenación del aceite de jojoba produce una cera sólida, la cual se puede utilizar en la elaboración de ceras abrillantadoras de automoviles, pisos, muebles, en la fabricación de papel carbón, jabones, gises y crayones, materiales aislantes, textiles y como portador (cápsulas) de preparaciones medicinales.

Esta cera de jojoba hidrogenada es infinitamente miscible con polietileno y casi cristalográficamente idéntico al polímero y que puede tener uso comercial como plástico.
- El aceite de jojoba hidrogenado puede reemplazar exitosamente a ceras de alto precio como la de carnauba.
- El aceite de jojoba y la cera de jojoba hidrogenada sólida, pueden introducirse en formulaciones con parafina, polietileno y polipropileno para producir una gran variedad de ceras con características similares a las ceras de abeja, carnauba y otros recubrimientos plásticos.

- Por hidrogenación parcial del aceite de jojoba, se pueden obtener diferentes grados de consistencia en el producto, que puede utilizarse en la industria de los cosméticos (para fabricar cremas, pomadas, etc.).
- El subproducto de la semilla de jojoba, es el bagazo o pasta residual de la extracción mecánica del aceite y dado que contiene aproximadamente 30 % de proteínas, puede utilizarse como forraje para ganado. Un aprovechamiento integral de la misma podrá tener una influencia económica considerable en el proceso de extracción, debido al gran valor potencial de la pasta. Los análisis reportados en la literatura (15), indican su gran valor en aminoácidos y proteínas.

1.3.- Producción y consumo nacional de aceite de jojoba.

En muchas partes del mundo existe gran interés por aprovechar esta planta silvestre de los desiertos mexicanos.

En México se tiene cierta idea sobre las múltiples virtudes y usos potenciales de la jojoba, sin embargo particularmente su semilla puede ser la solución a los problemas económicos y ocupacionales de las comunidades que habitan las regiones donde crece.

Al respecto, hay el interés por parte de varias instituciones federales y paraestatales (Comisión para la Planificación y Mantenimiento de los Recursos: COPLAMAR, Comisión Nacional de Zonas Áridas: CONAZA, Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos: SARH, Secretaría de Programación y Presupuesto: SPP, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología: CONACYT), centros de investigación (Centro de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Universidad de Sonora: CICTUS, Centro de investigaciones de Química Aplicada: CIQA, Centro de Investigaciones Agrícolas del Noroeste: CIANO), así como de agricultores, ejidatarios y Gobiernos Estatales, por desarrollar plenamente este recurso renovable.

Producción Nacional

Existen en el país módulos experimentales, módulos de exclusión y plantacio-

nes comerciales en los Estados que poseen este recurso, arrojando los siguientes datos por orden de importancia (6):

| <u>Estado</u> | <u>Hectareas cercadas totales</u> |
|-----------------------|-----------------------------------|
| Baja California Norte | 6000 |
| Sonora | 700 |
| Baja California Sur | 15 |

Se pretende incrementar tanto las plantaciones comerciales como las áreas de exclusión, lo que favorecería la producción, se controlaría más el contrabando de semilla y el intermediarismo, lo cual repercutiría en el control de precios.

La producción de semilla de jojoba en México, todavía es muy errática debido principalmente a factores climatológicos, no obstante según datos reportados por CONAZA (6) ha tenido la siguiente situación en la producción de semilla, mostrándose en la siguiente tabla No. 1 ; producción que es en gran parte a nivel silvestre.

Tabla No. 1

PRODUCCION SILVESTRE DE SEMILLA DE JOJOBA

| <u>Estado</u> | <u>Año</u> | <u>Toneladas</u> |
|-----------------------|------------|------------------|
| Baja California Norte | 1977 | 60 |
| | 1978 | 194 |
| | 1979 | 123 |
| | 1980 | 105 |
| | 1981 | 50 |
| Baja California Sur | 1977 | 5 |
| | 1978 | - |
| | 1979 | 20 |
| | 1980 | - |
| Sonora | 1981 | 20 |
| | 1977 | 15 |
| | 1978 | 200 |
| | 1979 | 380 |
| | 1980 | 250 |
| | 1981 | 30 |

En 1978 ante la necesidad de abrir nuevos mercados para el aceite de jojoba y estandarizar la calidad del producto, se improvisó en la ciudad de Ensenada, Baja California Norte una pequeña planta para procesar la semilla - recolectada, con proceso de extracción mecánica. Pero como el mercado del aceite de jojoba va en aumento, se construyó con apoyo de dependencias gubernamentales (Programa de Inversiones para el Desarrollo Rural: PIDER) - una nueva planta de extracción con capacidad de 5 ton. /10 horas, con una eficiencia del 98 % al contar con un proceso de extracción mecánica y por solventes, que empezará a funcionar en 1982 en la misma ciudad de Ensenada, del estado de Baja California Norte.

Actualmente la única planta que existe en México, para procesar exclusivamente aceite de jojoba es propiedad de CONAZA (6), sin embargo se tiene conocimiento que se procesa jojoba en diferentes plantas que se dedican a la extracción en otros tipos de aceite, tales como el de olivo, cártamo, algodón, etc., pero en donde la pureza y calidad del aceite de jojoba tiende a bajar.

De casi toda la producción de semilla, se tiene que llevar a cabo la extracción del aceite, aunque cierta cantidad razonable se utiliza en actividades de propagación.

En producción de aceite de jojoba, se pudo obtener el siguiente resultado - en el estado de Baja California Norte:

| <u>Año</u> | <u>Sector</u> | <u>Kilos procesados</u> | <u>Galones</u> | <u>Precio(M.N.)</u> |
|------------|--|-------------------------|----------------|---------------------|
| 1978 | CONAZA | 25,000 | 8,974.17 | 8,620,000 |
| | BANRURAL (Banco Rural) 60, 306 | | | |
| 1979 | Gob. del Edo. de Baja California Norte | 66,775 | 6,081.50 | 6,675,000 |
| Total | | 152,082 | 15,055.67 | 15,295,000 |

En los estados de Baja California Sur y Sonora, no se tiene una información similar.

Consumo Nacional

Por haber desconocimiento en la industria nacional sobre las propiedades y características del aceite de jojoba, la demanda interna es escasa y dedicada casi en su totalidad para uso en cosméticos (shampoo y cremas faciales).

Por lo cual el mercado interno para el aceite es muy reducido, lo que da lugar a que la mayor parte de la producción de aceite de jojoba se exporte a los E. U. y al Japón.

Los propios ejidatarios comercializan el aceite de jojoba en forma directa con diversas compañías extranjeras, pero muchas veces por falta de una concientización de los mismos, estos mal-baratan su producto.

En 1978 CONAZA (6) operó con compañías de E. U. y Japón a \$ 42.00 y \$ 45.00 Dls. por galón de aceite de jojoba, respectivamente.

Para 1980 se llegó a cotizar a \$ 55.00 Dls. por galón, alcanzando los ofrecimientos en 1981 por compradores japoneses a \$ 90.00 Dls. por galón.

Con la reciente prohibición de los E. U. a la importación de cualquier derivado de la ballena, propició que se efectuara un alza en el aceite de jojoba, por lo que en el momento actual se cotiza aproximadamente en \$ 155.00 Dls. por galón de aceite, y tiende hacia los \$ 200.00 Dls. por galón de aceite de jojoba para el año de 1982 (6). Esto es muy alentador para desarrollar y fomentar más el cultivo de jojoba y la producción de semilla y aceite.

A pesar que se cotiza tan alto el aceite de jojoba, Japón, tiene una gran demanda de aceite hacia nuestro país.

La demanda global para México, de aceite de jojoba por países como Japón, E. U. y Alemania, rebasan las 30,000 ton. anuales de aceite (6).

1.4.- Producción y consumo mundial de aceite de jojoba.

La producción mundial de aceite de jojoba no cubre sino una fracción minúscula de la demanda potencial y las únicas combinaciones de tierra y clima que se han mostrado óptimas para el cultivo, son las que se dan naturalmente en el noroeste de México y el sureste de Estados Unidos. Esas tierras - ahora casi virtualmente desaprovechadas, podrían, gracias a la jojoba, volverse tan ricas como los mejores distritos de riego, sin invertir tanto en obras de regadío.

Actualmente por lo menos una docena de países, desde Australia a Israel, realizan ensayos para sembrar jojoba en sus propios desiertos, con miras a explotar el preciado aceite que contiene la planta.

En comparación con los Estados Unidos, México tiene una producción a nivel silvestre, donde ellos tienen ya una producción a nivel comercial. Estos dos países son los potenciales productores de semilla de jojoba y así también del aceite.

La estimación de la producción mundial de semilla y aceite de jojoba, no se tiene debido a que es un producto en desarrollo, por lo que este dato es difícil de obtenerlo además que se guarda cierta reserva.

Existe una demanda comercial potencial en los E. U. de aproximadamente 8,000 ton. anuales para uso como agente antiespumante en la producción de penicilina y de 12,000 ton. de cera necesarios para sustituir el aceite de esperma de ballena, lo que representa una situación favorable para la demanda mundial de aceite de jojoba (6).

En un futuro se estima que a mayores áreas cultivadas y mejores técnicas agroindustriales, el precio de la semilla y por tanto del aceite de jojoba, tendería a bajar, en tanto el aceite derivado del petróleo por ser un recurso no renovable tendería al alza en la medida de que empieza a faltar. Por tanto su agotamiento aseguraría el mercado de la jojoba y sus derivados.

CAPITULO 2

A

2.- Propiedades químicas y físicas del aceite de jojoba crudo y del aceite hidrogenado.

El aceite de jojoba es una fuente de tipos de compuestos que no se encuentran disponibles en algún otro recurso en proporciones relativamente altas y los cuales se pueden separar casi sin impurezas y contaminación. Estos compuestos pueden usarse como tales o para la preparación de otros productos (como desinfectantes, surfactantes, lubricantes, antiespumantes, etc.).

El aceite de jojoba hidrogenado es producido a partir del aceite líquido insaturado, el cual es más fácilmente purificado que las ceras duras naturales y la perspectiva de llegar a tenerlo en cantidades apreciables es muy factible. Es un derivado con propiedades que compiten con ceras de alto precio - que están sujetas a un incremento constante de costo y a inseguridad de abastecimiento.

Los dobles enlaces en el aceite de jojoba ofrecen facilidad química que puede capitalizarse y producir aceite de jojoba parcialmente hidrogenado, que permite interesantes posibilidades para la industria de los cosméticos debido a un variado arreglo de ceras blandas y cremas que pueden producirse a voluntad.

2.1.- Propiedades químicas y físicas del aceite de jojoba crudo.

Propiedades químicas.- El aceite de jojoba fue estudiado por Greene y Foster quienes determinaron las características químicas y físicas de dicho aceite. Los descubrimientos de Greene y Foster fueron confirmados después por McKinney y Jamieson, (8, 13).

Los datos de composición química y características químicas reportados por estos investigadores, que demuestran la naturaleza química del aceite de jojoba están en las siguientes tablas No. 2 y No. 3. Notándose en la tabla No. 2, que en el aceite hay un gran porcentaje de ácido eicosanoico (30 %) y de docosanol (33 %).

La composición química fue también determinada por Miwa (14), utilizando cromatografía de gases y espectrometría de masas; sus estudios confirman la naturaleza química del aceite de jojoba. La tabla No. 4 muestra la naturaleza y composición química del aceite, observándose que está constituido por ésteres de alto peso molecular, ácidos de cadena recta monoetilénicos y alcoholes monoetilénicos.

Los ácidos insaturados son una mezcla de ácidos eicosanoicos (C_{20}) y docosanoicos (C_{22}) con pequeñas cantidades de ácidos palmitoicos (C_{18}) y oléicos (C_{16}).

Los alcoholes insaturados son una mezcla de eicosanol y docosanol, con pequeñas cantidades de hexacosanol y alcoholes de bajo peso molecular.

Al respecto también Yermanos (24), reporta que el aceite no es una grasa o triglicérido sino que es una "cera líquida" o éster cérico de alto peso molecular. En donde una molécula de cera consiste de una molécula de alcohol de cadena larga esterificado con una molécula de ácido de cadena larga. Añadiendo que el aceite de jojoba contiene dos similares ésteres principalmente; uno con 40 átomos de carbono (30 %) y uno con 42 átomos de carbono (50 %).

El aceite de jojoba es químicamente más puro que la mayoría de los demás aceites naturales.

Miwa (10) efectuó análisis utilizando cromatografía de gases al aceite de jojoba extraído por medios mecánicos y sus resultados están resumidos en la tabla No. 5. Estos análisis fueron efectuados después de un refinamiento simple (por filtración a través de tierras diatomáceas). Las impurezas que encontró fueron trazas de ésteres saturados, esteroides, tocoferoles e hidrocarburos. Así también Miwa (10) con el propósito de demostrar la pureza del aceite de jojoba, efectuó una calorimetría diferencial de barrido, tanto al aceite crudo como al ya hidrogenado (cera hidrogenada) y la figura No. 1 muestra las curvas obtenidas.

La insaturación del aceite de jojoba lo hace factible a ser refinado fácil-

ments, donde el doble enlace en el aceite de jojoba tiene una configuración CIS que permite la posibilidad de someter el aceite de jojoba a un proceso de isomerización geométrica para lograr la conformación TRANS y por lo tanto un material sólido. Aunque esta reacción no ha tenido mucho interés — comercial porque los mismos resultados se pueden conseguir con una hidrogenación parcial.

A pesar de ser el aceite de jojoba, un aceite insaturado, la elevada resistencia que presenta a la oxidación atmosférica aún a temperaturas elevadas, es una propiedad muy importante que le da ventaja sobre otros aceites.

Propiedades físicas .- Las propiedades físicas del aceite de jojoba se resumen en la tabla No. 6 . Estos datos fueron obtenidos de Wisriak y de la National Academy of Science (23, 15).

En la tabla No. 6 se reportan las constantes físicas del aceite de jojoba, obtenidas por Mc Kinney y Jamieson (13), así como los recabados también — por Yermanos (24). Observándose en esa tabla que el aceite de jojoba presenta importantes propiedades que son muy interesantes para tomarse en — consideración, como por ejemplo el flash point y el fire point que son parámetros de importancia industrial.

La siguiente tabla No. 7 muestra una comparación de las características de los aceites de jojoba y de esperma de ballena sulfurizados; valores — que junto con las propiedades químicas de ambos, sugieren ampliamente al aceite de jojoba como el sustituto adecuado del aceite de esperma de ballena.

2.2.- Propiedades químicas y físicas del aceite de jojoba hidrogenado.

El aceite de jojoba puede ser hidrogenado total o parcialmente, lo que lo convierte en cera de diferentes grados de dureza; propiedad que se debe — a la funcionalidad química que ofrecen sus dobles enlaces. Lo que para tal efecto se logra utilizando algún catalizador (comúnmente níquel).

La hidrogenación del aceite de jojoba produce una cera blanca, dura, de alto punto de fusión (70 ° C), y con características muy competitivas con las ceras de candelilla y carnauba. La tabla No. 8, muestra comparativamente estas características.

El aceite de jojoba hidrogenado tiene un punto de fusión más bajo y además es una cera más blanda que la de carnauba, pero tiene varias propiedades - como son: pureza, blancura y cristalinidad (esta última propiedad es muy semejante a la cera cristalina obtenida del aceite de esperma de ballena), que le da ventaja y le permite competir en muchas otras aplicaciones (17). Donde la característica cristalinidad puede ser una desventaja, el aceite de jojoba hidrogenado se puede hacer amorfo mezclándolo con otras ceras ó con un hidrocarburo como el polietileno.

La cera de jojoba hidrogenada se produce a partir de un aceite líquido - insaturado el cual puede ser fácilmente purificado, lo que representa - otra ventaja, ya que esto no sucede con las ceras naturales como la de - carnauba.

La hidrogenación parcial del aceite de jojoba produce una cera blanda, la cual como el aceite líquido y el producto completamente hidrogenado, tiene una extraordinaria estabilidad durante largo almacenaje.

La dureza de la cera de jojoba hidrogenada, posiblemente sea su propiedad más importante que le confiere características para ser utilizada en la - industria de los derivados cerosos.

T A B L A No. 2

COMPOSICION QUIMICA DEL ACEITE DE JOJOBA

| <u>COMPLESTO.</u> | <u>%</u> |
|---|----------|
| ACIDOS SATURADOS (. VARIOS C ₂₀ - C ₂₆) | 1.64 |
| ABIBO PALMITOLEICO, CH ₃ (CH ₂) ₇ CH: (CH ₂) ₅ COOH | 0.24 |
| ACIDO OLEICO, CH ₃ (CH ₂) ₇ CH: (CH ₂) ₇ COOH | 0.66 |
| ACIDO EICOSANOICO, CH ₃ (CH ₂) ₇ CH: CH (CH ₂) ₉ COOH | 30.30 |
| ACIDO DOEICOSANOICO, CH ₃ (CH ₂) ₇ CH: CH (CH ₂) ₁₁ COOH | 14.20 |
| EICOSENL, CH ₃ (CH ₂) ₇ CH: CH (CH ₂) ₉ CH ₂ CH ₂ OH | 14.60 |
| DOEICOSENL, CH ₃ (CH ₂) ₇ CH: CH (CH ₂) ₁₁ CH ₂ OH | 33.70 |
| HEXAEICOSENL, C ₂₆ H ₅₁ OH | 2.00 |

T A B L A No. 3

CARACTERISTICAS QUIMICAS DEL ACEITE DE JOJOBA CRUDO

| | Valores publicados |
|---|-----------------------|
| Indice de yodo (Hanus) | 81.7, 82.1, 88.4 |
| Indice de yodo (Wijs) | 83.2 |
| Número de Reichert Miessl | 0.70 |
| Número de Polenske | 0.31 |
| Indice de saponificación | 92.2, 92.6, 95.0, 107 |
| Indice de acidez | 0.23, 0.32, 0.54, 6.7 |
| Indice de acetyl | 6.8 |
| Indice de yodo de insaponificables | 77.2, 79.3 - 80.2 |
| Indice de acetyl de insaponificables | 171.8, 172 |
| Indice de materia insaponificables | 37.62%, 48.3%, 51.1% |
| Indice de yodo en ácidos grasos totales | 76.1 |
| Indice de neutralización de ácidos grasos totales | 172.0 |
| Porcentaje de ácidos saturados | 1.54 - 1.64 % |
| Acidos solubles (como el butírico) | 2.43 % |
| Acidos insolubles | 59.43 % |
| Peso molecular promedio de ésteres de la cera | 606, 610 |
| Cenizas | 0.01 % |

T A B L A No. 4
(Continuación)

| Alcoholes | % * | Acidos Grasos | % * |
|------------------|--------|--------------------|--------|
| Tetradecanol | Trazas | Dodecanoico | Trazas |
| Hexadecanol | 0.1 | Tetradecanoico | Trazas |
| Heptadec-8-enol | Trazas | Pentadecanoico | Trazas |
| Octadecanol | 0.2 | Hexadecanoico | 1.2 |
| Octadec-9-enol | 0.7 | Hexadec-9-enoico | 0.2 |
| Octadec-11-enol | 0.4 | Hexadec-7-enoico | 0.1 |
| Eicosanol | Trazas | Heptadecanoico | Trazas |
| Eicos-11-enol | 43.8 | Octadecanoico | 0.1 |
| Heicos-12-enol | Trazas | Octadec-9-enoico | 10.1 |
| Docosanol | 1.0 | Octadec-11-enoico | 1.1 |
| Docos-13-enol | 44.9 | Octadecadienoico | 0.1 |
| Tetracos-15-enol | 8.9 | Octadecatrienoico | Trazas |
| | | Nonadecanoico | Trazas |
| | | Eicosenoico | 0.1 |
| | | Eicos-11-enoico | 71.3 |
| | | Eicosadienoico | Trazas |
| | | Docosenoico | 0.3 |
| | | Docos-13-enoico | 13.6 |
| | | Tricosenoico | Trazas |
| | | Tetracosenoico | Trazas |
| | | Tetracos-15-enoico | 1.3 |

* Porcentaje basado sobre el 100 % (total) de alcoholes o acidos grasos según el caso

T A B L A I No. 4

ESTERES, ALCOHOLES Y ACIDOS DEL ACEITE DE JOJOBA
DETERMINADOS POR CROMATOGRAFIA DE GASES Y ESPEC-
TROMETRIA DE MASAS

| ESTERES DE LA CERA | No. CARBONES | % * |
|---------------------------------|---------------------|--------|
| Hexadecanoato de Octadecanilo | (C ₃₄) | 0.1 |
| Hexadecanoato de Eicosenilo | (C ₃₆) | 1.1 |
| Octadecanoato de Octadecanilo | (C ₃₆) | 0.3 |
| Octadecanoato de Eicosenilo | (C ₃₈) | 5.9 |
| Eicosenoato de Octadecanilo | (C ₃₈) | 1.0 |
| Eicosenoato de Eicosenilo | (C ₄₀) | 30.9 |
| Eicosenoato de Docosenilo | (C ₄₂) | 43.2 |
| Docosenoato de Eicosenilo | (C ₄₂) | 7.6 |
| Eicosenoato de Tetracosenilo | (C ₄₄) | 6.2 |
| Docosenoato de Docosenilo | (C ₄₄) | 1.8 |
| Tetracosenoato de Eicosenilo | (C ₄₄) | 0.8 |
| Docosenoato de Tetracosenilo | (C ₄₆) | 0.9 |
| Tetracosenoato de Tetracosenilo | (C ₄₈) | 0.2 |
| Tetracosenoato de Hexacosenilo | (C ₅₀) | Trazas |

* Porcentaje basado sobre el 100 % (total) de esterres .

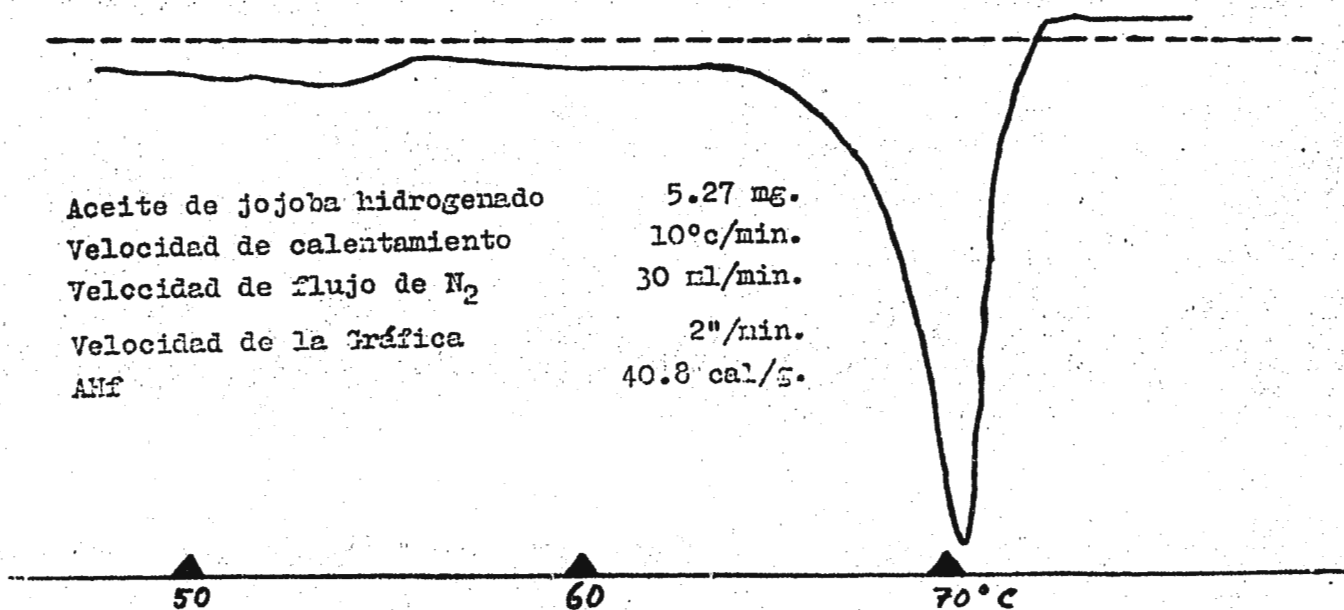
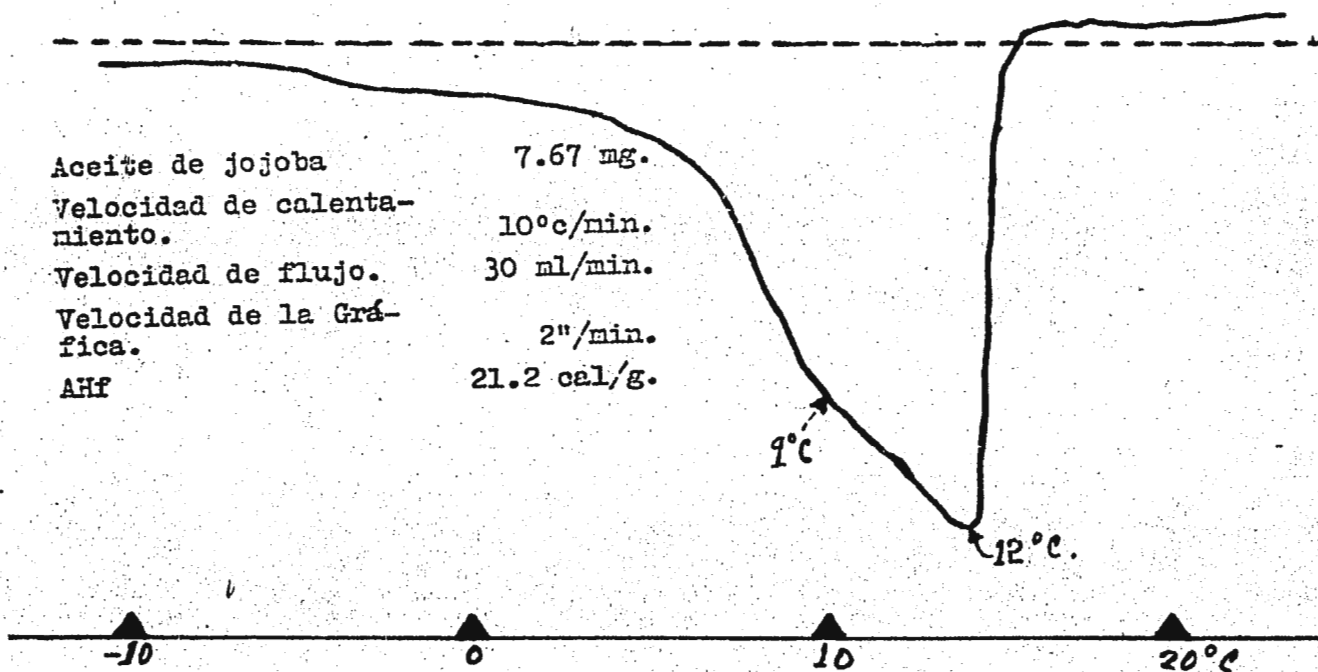
T A B L A No. 5

COMPOSICION DEL ACEITE DE JOJOBA DETERMINADO POR
CROMATOGRAFIA DE GASES DESPUES DE EXTRACCION MECANICA CON EXPELLER.

| Alcoholes libres | % | Esteres de la cera | % |
|------------------|-------------|----------------------|-------------|
| C-16 | 0.01 | C-33 | 0.02 |
| C-18 | 0.04 | C-34 | 0.08 |
| C-20 | 0.49 | C-35 | 0.04 |
| C-22 | 0.49 | C-36 | 1.16 |
| C-24 | 0.07 | C-37 | 0.02 |
| C-26 | <u>0.01</u> | C-38 | 6.23 |
| | 1.11 | C-39 | 0.04 |
| Acidos Libres | % | C-40 | 30.56 |
| C-16 | 0.08 | C-41 | 0.10 |
| C-18 | 0.23 | C-42 | 49.50 |
| C-19 | 0.01 | C-43 | 0.06 |
| C-20 | 0.60 | C-44 | 0.12 |
| C-21 | 0.03 | C-45 | 0.03 |
| C-22 | 0.03 | C-46 | 0.86 |
| C-24 | <u>0.02</u> | C-48 | 0.16 |
| | 1.0 | C-50 | <u>0.06</u> |
| | | | 97.04 |
| Tocopheroles | % | Hidrocarburos | % |
| A | 0.02 | nC-55 | 0.01 |
| B | 0.01 | nC-57 | 0.04 |
| C | <u>0.02</u> | nC-59 | 0.10 |
| | 0.05 | nC-61 | 0.09 |
| Esteroles | | nC-63 | 0.05 |
| Campesterol | 0.05 | nC-65 | <u>0.03</u> |
| | | | 0.32 |
| Stigmasterol | 0.08 | Esteres no Conocidos | % |
| Sitosterol | 0.21 | C-32 | 0.10 |
| D | 0.02 | | |
| E | <u>0.02</u> | | |
| | 0.38 | | |

Nota: A,B,C,D, E, son compuestos no identificados.

FIGURA No. 1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO DEL ACEITE
DE JOJOBA HIDROGENADO Y NO HIDROGENADO



T A B L A No. 6

PROPIEDADES FÍSICAS DEL ACEITE DE JOJOBA CRUDO

| | Valores publicados |
|---|----------------------------------|
| Punto de Fusión | 11.2-11.8°C, 13. ° C |
| Punto de Solidificación | 6.7,7° C |
| Punto de ebullición a 757mmHg sobre atmosfera de N ₂ | 398° C |
| Punto de Humeo | 195° C |
| Punto de Ignición (Flash Point) | 290.55° C |
| Punto de Vaporización (Fire Point) | 337.77° C |
| Pour Point | 10° C |
| Calor de fusión | 21 cal/g |
| Índice de Refracción a 25 ° C | 1.4648,1.4650,1.4645 |
| Gravedad específica 25° /25° C | 0.8635,0.8640,0.8642 |
| Viscosidad a 25 ° C | 35 cp |
| 100° C | 5.2 cp |
| Viscosidad, centistokes a 25° C | 58.4 |
| Viscosidad centistokes a 100°F | 27.0 |
| Viscosidad U.S. a 100°F, Seg. | 12.7 |
| Viscosidad U.S. a 210°F, Seg. | 48 |
| Índice de Viscosidad (Dean y Davis) | 173,225 (Wisniak y Liberman) |
| Número de Color (A.S.T. M.) | 2 |
| Corrosión a 212°F, sobre cobre | ninguna |
| Densidad a 25 ° C | 0.8642,0.8656,0.8990 |
| Constante dieléctrica (ϵ) a 27° C | 2.680 |
| a 107° C | 2,726 |
| Conductividad específica (c) a 27° C | 8.86X15 ¹³ (mho/cm) |
| Tensión Superficial a 23.5° C | 34.0 dinas/cm |
| Punto de fusión de cera Hidrogenada | 65-80°C,70°C, 73-74°C |
| Dureza de la cera hidrogenada (Medidor Trifónico) | 90,92 |

T A B L A No. 7

CARACTERISTICAS DE LOS ACEITES DE JOJOBA Y DE ESPERMA SULFURIZADOS

| Característica | Aceite de jojoba | Aceite de esperma |
|----------------------------------|------------------|-------------------|
| Porcentaje de azufre | 9.88 | 9.98 |
| Viscosidad a 37.8°C | 3.518 | 1.961 |
| 99 °C | 491 | 201 |
| Gravedad específica 15.5 °C | 0.9476 | 0.9613 |
| A P I, 15.6 °C | 17.82 | 15.71 |
| Punto de Ignición | 250 °C | 243 °C |
| Punto de vaporización | 282 °C | 280 °C |
| Acidos grasos libres | 1.55 | 2.35 |
| Número de saponificación | 162 | 195 |
| Corrosión 90/10, 3 hrs. a 100 °C | 2A | 2A |
| Color A P I | 4 3/4 | 8 |

T A B L A No. 8

CARACTERISTICAS DE CERA DE JOJOBA, CARNAUBA Y CANDELILLA

| Característica | Jojoba | Candelilla | Carnauba |
|-----------------------------|-------------|------------|-----------|
| Punto de fusión °F | 158 (70 °C) | 149 - 156 | 180 - 187 |
| Penetración (D 1321) MM/10 | | | |
| 77 °F | 1 | 1 | 0.5 |
| 100 °F | 3 | - | - |
| Índice de refracción, 80 °C | 1.4380 | 1.451 | 1.454 |
| Índice total de ácidos | 1.7 | 11 - 19 | 2 - 10 |
| Índice de yodo | 0.16 | 15 - 36 | 7 - 14 |
| Cenizas % en peso | 0.01 | 0.05 | - |
| Color | 0.5 | - | - |

CAPITULO 3

3.- Hidrogenación del aceite de jojoba.

El proceso de hidrogenación del aceite de jojoba se hace necesario, para obtener mediante el mismo, el producto sólido hidrogenado total o parcialmente, que pueda aprovecharse en la elaboración de otros productos ó bien utilizarse como tal.

La aplicación del proceso de hidrogenación a la materia prima, aceite de jojoba, tiene una amplia proyección que puede permitir repercutir favorablemente en las industrias que son muy dependientes de los derivados cerosos. Su perfeccionamiento de operación sobre este recurso, es en la actualidad de constante estudio, teniendo primordial atención en las diferentes variables que intervienen en el proceso, ya que su influencia sobre la reacción de hidrogenación es definitiva y así mismo sobre el producto final. Es de especial mención la influencia de un adecuado catalizador que nos permita tener un mejor rendimiento en la reacción de hidrogenación.

El proceso de hidrogenación del aceite de jojoba puede alcanzar la importancia especial sobre el desarrollo de la industria de los derivados cerosos, si al aceite de jojoba hidrogenado se le encuentran más y más usos como sustituto de aquellas materias primas que son base, intermedias y componentes de formulaciones.

3.1.- Definición e importancia del proceso de hidrogenación.

La hidrogenación es una técnica muy importante para el mejoramiento de las propiedades físicas y químicas de los aceites vegetales y animales. En la industria de los aceites grasos se usa para convertir aceites líquidos, tales como los de algodón y de soya, a grasas plásticas que a su vez se utilizan en la manufactura de margarinas, mantecas, jabones, abrillantadores y una gran variedad de otros productos grasos, que son industrial y comercialmente aprovechables,

La hidrogenación se refiere a la reducción de los enlaces estilénicos en las cadenas de los ácidos grasos (16).

Su efecto se manifiesta incrementando el punto de fusión y sobre la consistencia de los aceites y grasas; además de que también dicho proceso les mejora el olor, color y estabilidad. Asimismo, les da una mayor resistencia contra la oxidación atmosférica, pues se saturan con hidrógeno los dobles enlaces (que son fácilmente oxidables) de los ácidos grasos.

En la manufactura de la mayor parte de los productos grasos se requieren grasas blandas, las cuales se obtienen con una hidrogenación parcial.

El objetivo de la hidrogenación parcial es frecuentemente hidrogenar selectivamente ciertos dobles enlaces, en lugar de otros (22). La selectividad en un sentido químico es definida aquí, como la reducción preferencial de ciertas moléculas insaturadas en los aceites y grasas, tal como los ácidos grasos con dos o más insaturaciones, antes de los que tienen una sola insaturación; pues los primeros son los que principalmente contribuyen a que la grasa sea fácilmente oxidada. Es decir, la estabilidad de una grasa parcialmente hidrogenada depende principalmente de su contenido menor de ácido linoléico (dos dobles ligaduras en su molécula) u otros ácidos poliinsaturados como el linolénico (tres dobles ligaduras), ya que estos ácidos se oxidan más fácilmente que el ácido oléico (una doble ligadura en su molécula).

En el caso del aceite de jojoba, el proceso de hidrogenación le provoca y confiere cualidades y propiedades muy competitivas en el mercado industrial. Por hidrogenación total o parcial se puede obtener productos de diferentes grados de consistencia y dureza. La hidrogenación parcial por ejemplo, puede producir una cera blanda, la cual al igual que el aceite líquido y el producto completamente hidrogenado, tiene una gran estabilidad durante largo almacenaje, que el proceso de hidrogenación favorece. En el aceite de jojoba, esta estabilidad es natural.

3.2.- Hidrogenación catalítica.

En la industria, la hidrogenación de grasas es un proceso que se realiza en fase líquida, en la cual se dispersa el hidrógeno gaseoso. Este se disuelve en la grasa calentada y bajo la influencia de un catalizador sólido, se combina con los radicales no saturados de los ácidos grasos. El catalizador sólido es generalmente basado sobre níquel y algunas veces mezclado con cobre, aluminio u óxidos como promotores. Se utilizan algo los catalizadores de níquel Raney o de aleación de níquel. El platino y el paladio son catalizadores eficaces en la hidrogenación.

Los catalizadores más adecuados deben de ser muy activos, tan selectivos como puedan hacerse sin sacrificar excesivamente su resistencia o su actividad y tener uniformidad en su acción.

Impurezas en el aceite o en el hidrógeno pueden envenenar la superficie del catalizador. Por lo que algunas industrias dan un pretratamiento de refinación o blanqueo a su materia prima.

La rapidez de la reacción y la composición del producto hidrogenado depende muchísimo de la naturaleza del catalizador y de las condiciones a las que se realiza la hidrogenación, entre ellas: la temperatura, presión, grado de dispersión del hidrógeno en el aceite y la concentración misma del catalizador.

La temperatura a la cual se lleva a cabo una reducción particular es a menudo dependiente del catalizador que se utilice, pues este no trabaja tan eficientemente más allá de su rango de temperatura especificado.

Asimismo la presión de hidrógeno, puede ser tan beneficiosa como perjudicial, por lo que se debe de tener cuidado al seleccionar el rango de operación de esta variable.

En el caso de la agitación, esta se hace necesaria para lograr suficiente adsorción de hidrógeno en el catalizador. Ya que generalmente se está de acuerdo en que la reacción procede por una serie de pasos de adsorción-desor-

ción y de transferencia de masa y que bajo apropiadas condiciones, la principal resistencia puede ser concentrada sobre la reacción química en la superficie del catalizador (22). Por lo que una adecuada agitación puede disminuir resistencias a la reacción de hidrogenación.

La cantidad de catalizador es importante y puede variar con el reactante a ser reducido, con el tipo de reacción y con el tipo de experimento.

Reducciones a alta presión requerirán menos catalizador que una reacción correspondiente a baja presión y un incremento en la cantidad de catalizador puede causar un incremento en la velocidad de reacción.

En la hidrogenación catalítica de una grasa insaturada se producen isómeros insaturados grasos. Muchos investigadores han mostrado que no solamente el doble enlace sufre una isomerización geométrica desde la forma CIS a la forma TRANS, sino que también los dobles enlaces emigran a lo largo de la cadena formando isómeros posicionales (22). Esto puede repercutir en la consistencia del producto y por tanto en las propiedades físicas del mismo.

Considerando los efectos de las de las variables de operación, puede ser factible que la selectividad e isomerización son favorecidas por baja presión de hidrógeno, baja agitación, alta temperatura e incremento en la concentración del catalizador (22).

La hidrogenación catalítica continua, con un catalizador fijo se ha practicado en escala limitada, ya que el procedimiento presenta algunos inconvenientes; por lo que comúnmente el proceso de hidrogenación catalítica se hace por procedimiento intermitente (batch) con un catalizador en polvo, que se separa de la grasa por filtración al terminar la reacción y vuelve a utilizarse varias veces (16).

CAPITULO 4

4.- Planteamiento del problema experimental.

Las investigaciones que se han hecho con relación al proceso de hidrogenación del aceite de jojoba y reportadas en la literatura (22, 3), han contribuido con más información sobre el mecanismo de reacción y los efectos de las variables de operación en dicho proceso. En forma muy general varios investigadores (22) concuerdan que la reacción procede por una serie de pasos de transferencia de masa con ciertas resistencias para la consecución de la reacción.

Las condiciones más adecuadas son algo discutidas en el rango de operación propicio, debido a que las investigaciones realizadas no coinciden en sus condiciones de operación reportadas.

En el presente trabajo es importante considerar, el seleccionar con cuidado esas variables de operación (presión de hidrógeno, temperatura, concentración y tipo de catalizador), teniendo especial atención al tipo de equipo con que se cuenta y al experimento que se pretende realizar.

4.1.- Revisión bibliográfica.

Sobre el proceso de hidrogenación del aceite de jojoba se han realizado ciertas investigaciones, algunas de las cuales son las que efectuaron Wisniak (22), Miwa (3) y el CICTUS (3). Las condiciones de reacción que aplicaron se pueden apreciar en la tabla No. 9, donde se nota la diferencia de criterios, ya que no concuerdan dichas condiciones reportadas.

T A B L A No. 9

CONDICIONES DE HIDROGENACION DEL ACEITE DE JOJOBA

| Parametro | Wisniak | Miwa | CICTUS |
|------------------------------|--------------|------------|---------------|
| Presión | 100 - 200psi | 2000psi | 200 - 240 |
| Temperatura | 90 - 100 °C | 150 °C | 100 - 145 ° C |
| Catalizador | G - 53 | G - 53 | G - 53 |
| Concentración de catalizador | 3 gr/lt | 5 gr/lt | 8 gr/lt |
| Tiempo | 15 - 30 min. | 2 - 3 hrs. | 10 - 40 min. |

A pesar de que no hay un criterio definido respecto a las condiciones adecuadas a las cuales se puede llevar a cabo la hidrogenación del aceite de jojoba, por los resultados se podrá determinar un rango de operación más propicio para la muestra, equipo utilizado y el experimento particular que se pretende realizar y sobre el que se basa este trabajo de tesis.

Hay además otras condiciones reportadas, como es el caso de una patente asignada a Tausky (17) donde da un ejemplo del proceso de hidrogenación del aceite de jojoba a una temperatura de 225 °F y una presión de 250 psig, usando una mezcla de catalizador consistente de 2/3 de níquel y 1/3 de cobre. El obtiene un producto final duro, libre de color y olor y el cual tiene mucha semejanza a la cera cristalina espermática.

Así también; Warth (18) reporta que el aceite de jojoba puede ser fácilmente hidrogenado por un proceso similar a la hidrogenación del aceite de semilla de algodón y que el producto resultante es un sólido laminado blanco aperlado, altamente lustroso, muy duro y de un punto de fusión de 70 °C.

Knoepfler (12) hace una comparación de las características de hidrogenación del aceite de jojoba obtenido por la extracción con solventes tales como: tetracloruro de carbono, benceno, heptano, hexano, alcohol isopropílico y tetracloroetileno. Las muestras de aceite fueron hidrogenadas en equipo de vidrio, usando 1 % en peso de catalizador de níquel a una temperatura de 190° y una presión de 2.5 psig, por 3 hrs. Y encontró que el valor de yodo de algunas muestras cayeron a menos de 1.0 mientras que con otras esto no fue logrado. A lo cual no encuentra explicación por este comportamiento. Todas las muestras que tuvieron valor de yodo menor que 1.0 y puntos de fusión entre 65 y 68 ° C, tuvieron valores de dureza de 90 sobre medidor triónico.

Se aprecia de todo lo anterior que Wisniak (22) reporta datos interesantes ya que aparentemente tienen un mayor perfil económico, dado que da condiciones no tan elevadas, y en donde su tiempo de reacción no es muy grande. Así mismo utiliza catalizadores, los cuales dada su naturaleza y características tienen una influencia determinante en la rapidez de reacción y en la composi-

ción del producto hidrogenado. Dichos catalizadores que utiliza son:

- a) Catalizador G - 22 : el cual es un catalizador de cromo-cobre, con bario como promotor y su composición es; 35 % Cu, 28 % Cr, y 10 % Ba .
- b) Catalizadores G - 70 y G -53 : que son catalizadores de níquel sobre Kieselguhr, con una composición nominal de 25 %, 10 % Kieselguhr y 65 % de medio protector y se diferencian en la forma en que se presentan.
- c) Catalizador Nysel y el Cu - 1106P : que tiene como constituyentes cobre-cromito y bario como promotor, con una composición nominal de 39 % CuO, 44 % Cr₂O₃ y BaO.

Todos estos catalizadores son utilizados sin un previo tratamiento, de los cuales los que contienen cobre-cromito no fueron capaces de hidrogenar el aceite de jojoba, no obstante que hubo gran isomerización.

Estos catalizadores fueron aplicados en concentraciones de 3 a 30 gr/lt viéndose que a mayor cantidad se aumenta la velocidad de reacción, pero se incrementa el costo de operación. Los mejores resultados que obtuvo Wisniak (22) fué con los catalizadores a base de níquel sobre Kieselguhr, aplicándolos en rango de temperatura de 100 a 140 °C y presión de 200 - psig, concentración de catalizador de 5 gr/lt y velocidades de agitación de 920 rpm. Sobre todo el catalizador G - 53 (que se da en la tabla No.9) en las condiciones a las cuales fué aplicado.

Sigue Wisniak así también el curso de la reacción de hidrogenación en cada corrida y grafica el logaritmo del valor de yodo (Wijs) del aceite, contra el tiempo de reacción, dándole para muchos de los catalizadores -- estudiados, esencialmente una línea recta; después de un período de inducción inicial. Asimismo él representa a la velocidad global de reacción como una reacción de pseudo primer orden, que se describe como:

$$r = - \frac{d(I.V.)}{dt} = k (I.V.)$$

donde: r = velocidad de reacción

I.V.- valor de yodo

k .- constante de velocidad de reacción

En donde esta velocidad de hidrogenación puede ser expresada como la velocidad de disminución del valor de yodo, lo cual es esencialmente y directamente proporcional a la insaturación (19). El proceso de hidrogenación — como se ha señalado, puede producir una cera dura y blanca que tiene un — punto de fusión alto y que además le confiere propiedades competitivas como pureza y cristalinidad, que le permiten tener un perfil de utilización potencial.

Sus corrimientos de hidrogenación fueron hechos sobre un régimen de agitación variable en 110 a 140 °C, mostrando que la velocidad de reacción fue — independiente de la velocidad de impulso por encima de 900 rpm, por lo cual es muy recomendable una agitación de 850 a 900 rpm, para poder ser considerada como suficiente y así mantener la dispersión y que además haya suficiente adsorción de hidrógeno en el catalizador.

Estas condiciones de operación son aún no bien determinadas, dado que hay — discrepancias como son: la utilización de diferentes tipos de muestra de — aceite de jojoba, ya que provienen de distintos lugares, por lo cual su — composición y porcentaje de sus constituyentes varía, así como el tipo de equipo y experimento particular que se utiliza. Además de que se han estudiado rangos de operación que no concuerdan (como se vió anteriormente).

Como una aportación más, en el presente trabajo, se tiene como finalidad el estudiar particularmente muestras de semilla del norte de México, específicamente la proveniente del municipio de Hermosillo, en el Estado de Sonora. Para la realización de la parte experimental, se seleccionaron las condiciones de operación a las cuales la hidrogenación se puede llevar a cabo, así como determinar las características de los productos obtenidos. Esto es, — en relación a las condiciones: estudiar el efecto de las variables temperatura, presión de hidrógeno y la aplicación de diferente tipo de catalizador en el proceso de hidrogenación del aceite de jojoba, de la muestra de semilla particular que se estudiará. Aportando datos y resultados experimentales (de las variables señaladas) que ayuden en el mejor aprovechamiento del aceite de jojoba y sus derivados.

4.2.- Condiciones de operación seleccionadas.

En función de los datos de condiciones de operación reportadas en la literatura y de las limitaciones impuestas por el tipo de equipo utilizado se decidió efectuar las corridas experimentales del proceso de hidrogenación del aceite de jojoba (del presente trabajo de tesis), variando los siguientes tres parámetros:

- Temperatura
- Presión
- Tipo de catalizador

Las razones para estudiar las tres variables anteriores son las siguientes:

- . La temperatura por ser una variable que afecta la velocidad y extensión de la reacción de hidrogenación del aceite de jojoba.
- . La presión de hidrógeno por ser una variable que puede tener influencia en resistencias a la transferencia de masa hacia la superficie del catalizador.
- . El tipo de catalizador, ya que algunos catalizadores tienen más efecto que otros en el proceso de hidrogenación del aceite de jojoba.

Donde la temperatura se limitó a variarse en tres niveles seleccionados que fueron: 25 °, 100 ° y 140 °C.

La presión de hidrógeno se varió también en tres niveles escogidos, los cuales fueron: 100, 150 y 200 lb/in².

Los catalizadores disponibles y utilizados en el proceso de hidrogenación fueron los siguientes:

- Pd al 5 % sobre carbón activado.
- RhClL₃, donde L = ϕ_3 P (trifenil fosfina)
- Ni Raney

Las otras variables que también intervienen en la reacción de hidrogenación, y que son la agitación y la concentración del catalizador, se mantuvieron en un valor constante.

La agitación particularmente esta fijada por el diseño del reactor de hidrogenación y tiene un valor tal que se considera suficiente para que se mantenga una razonable y buena dispersión en el medio reactivo, y que pueda permitir la adsorción de hidrógeno en el catalizador.

La concentración de catalizador se agregó en una cantidad de 3 gr./lt. (15 mg./5 ml.).

CAPITULO 5

5.- Materiales y métodos experimentales.

A partir de un lote de semillas de jojoba proveniente del municipio de Hermosillo, en el estado de Sonora, se procedió a su utilización para la parte experimental de este trabajo. Esta semilla después de limpiarse y molerse, se le efectuó la extracción por solvente (hexano) mediante soxhlet, que proporcionó el aceite de jojoba utilizado como materia prima y al cual se le efectuó análisis reportados en la literatura (1).

Realizando después las hidrogenaciones en un reactor batch marca Parr y diseñado para presiones de trabajo de 6,000 psig y a 400 °C.

Los catalizadores fueron usados como se recibieron sin un previo tratamiento y en la proporción señalada anteriormente.

El hidrógeno utilizado es de cilindro y reportado por el vendedor con una pureza del 99.9 %.

El procedimiento operativo aplicado y descrito más adelante es reportado en la literatura (3, 21).

Los análisis de valor de yodo realizados al aceite de jojoba hidrogenado fueron determinados por el método del A.S.T.M.: D- 1959 - 69 , descrito en la literatura (1).

Así también se hizo la determinación del punto de fusión a los productos más apreciablemente sólidos, mediante un aparato Fisher Johns. A este tipo de productos que presentaron un aspecto sólido, se les determinó espectros en infrarrojo sobre un espectrofotómetro SP3 - 200 marca PYE UNICAM utilizando la muestra en forma de película según la técnica de uso del aparato.

5.1.- Obtención de aceite de jojoba.

El aceite de jojoba puede obtenerse a partir de la semilla de la jojoba utilizando los métodos tradicionales de prensado y extracción por solventes. El aceite obtenido variará en la cantidad y composición dependiendo del método ---

utilizado. En el presente trabajo, el aceite de jojoba se obtuvo mediante extracción por solventes de la semilla molida.

El procedimiento seguido fue el siguiente:

- 1) La semilla se secó al sol durante 3 días, removiéndola frecuentemente, con el fin de lograr un secado uniforme.
- 2) La semilla se limpió de basura y polvo haciendo pasar una corriente de aire y manualmente removiendo el material ajeno.
- 3) Se molió la semilla, utilizando un molino de martillos marca Burrows — provisto de motor eléctrico de 2 H.P. y una velocidad de 3450 rpm; — hasta que pasara la malla de 0.15875 cm (1/16 pulg.).
- 4) Se efectuó una extracción soxhlet sobre el sólido molido obtenido en el punto anterior. La extracción se efectuó por 2 hrs. ó hasta que se obtuvo un líquido transparente en el receptáculo de extracción (ver fig. 2).

Se utilizó hexano como solvente debido a su carácter selectivo sobre el aceite de jojoba, y a su bajo punto de ebullición (69 °C), lo cual permitió su rápida evaporación. Además de ser uno de los solventes más utilizados en la literatura (22, 3) sobre el aceite de jojoba.

La relación de solvente utilizada a muestra fue de 4 partes de solvente a 1 de sólido. Considerando experiencias reportadas (3) y por pruebas previas que se realizaron en el presente experimento.

- 5) El solvente se evaporó a presión reducida, utilizando un rotavapor — marca Büchi. Las últimas trazas de solvente fueron eliminadas mediante agitación y suave calentamiento del aceite. Este aceite obtenido se guardó en recipientes herméticos y en ambiente oscuro.

El aceite de jojoba obtenido después de la evaporación total del solvente, fue la materia prima utilizada en los experimentos de hidrogenación.

El rendimiento obtenido se calculó de la siguiente manera:

Se tomó una muestra de 623.5 gr. de semilla molida repartida en 8 lotes, los cuales fueron colocados en igual número de aparatos soxhlet. Después de la evaporación total del solvente en el rotavapor se obtuvieron 350 ml de aceite. Lo cual dió el siguiente resultado:

Muestra sólida = 623.5 gr.

Aceite de jojoba obtenido = 350 ml X 0.8514 gr./ml = 297.99 gr.

Densidad real del aceite de jojoba = 0.8514 gr./ml

$$\text{Rendimiento} = \frac{297.99 \text{ gr.}}{623.5 \text{ gr.}} \times 100 = 47.79 \%$$

5.2.- Caracterización del aceite de jojoba.

Para la determinación de las propiedades físicas y químicas del aceite de jojoba crudo que se utilizó como materia prima en los experimentos de hidrogenación, se seleccionaron los siguientes métodos y aparatos de medición de dichas propiedades:

- Con objeto de conocer el grado de insaturación de la materia prima; se determinó el índice de yodo según el método de Wijs (bajo la técnica del ASTM: D - 1959 - 69) descrito en la literatura (1).
- Se midió la densidad del aceite de jojoba crudo, utilizando una balanza - Mohr Westphal.
- Se le determinó la viscosidad al aceite de jojoba crudo utilizando un Viscosímetro Brookfield modelo PVT serie 57016.
- El índice de refracción fue medido utilizando un Refractómetro Erma Optical.
- El punto de solidificación fue determinado utilizando la técnica que se describe en la literatura (7).
- Al aceite de jojoba crudo se le determinó espectro en infrarrojo, utilizando un espectrofotómetro SP3 - 200 marca PYE UNICAM, utilizando la muestra en forma de película.

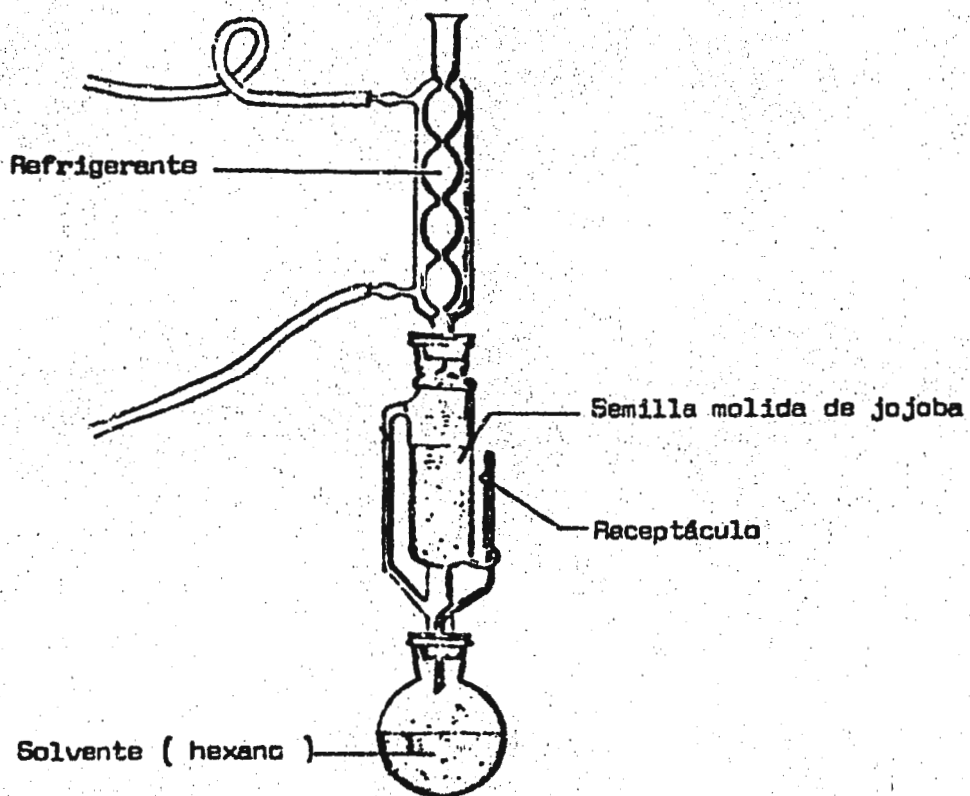


FIG. 2 Extractor de Soxhlet

5.3.- Equipo de hidrogenación y técnicas experimentales utilizadas.

El equipo utilizado para efectuar la hidrogenación del aceite de jojoba consistió de un reactor agitado de 1 lt. de capacidad (marca Parr No. serie 833) construido de acero inoxidable 316 - SS equipado con motor de 1/4 H.P. con agitación provista, mediante el movimiento cíclico de todo el reactor. El reactor se calentó mediante resistencias eléctricas de 1500 watts y la temperatura fue regulada mediante el controlador automático de temperatura con rango de 0 - 400 °C (marca Parr) y de un indicador auxiliar de temperatura con rango de 0 - 400 ° C.

La presión de alimentación al reactor se reguló mediante válvulas instaladas en el reactor y en el cilindro de hidrógeno. Para la medición de la presión se utilizó un manómetro con rango de 0 - 2000 lb/in².

Se utilizó además una bomba de vacío marca Felli Welch de doble sello, con el fin de evacuar el reactor antes de admitir el hidrógeno.

El curso de la reacción de hidrogenación del aceite de jojoba se siguió mediante la determinación del grado de insaturación, medida en términos del índice de yodo, según el método de Wijs (ASTM: D - 1959 - 69). Así también a tres productos seleccionados que se consideraron por el aspecto sólido que presentaron, se les determinó espectros en infrarrojo. En estos productos se aplicó diferente catalizador.

Al aceite de jojoba utilizado en las corridas experimentales no se le dió ningún tratamiento posterior a la extracción por solvente y se utilizó tal como se obtuvo después de la evaporación total del solvente.

La experimentación de los tres tipos de catalizadores a diferentes condiciones se realizó bajo las siguientes consideraciones:

- La agitación está fijada por el diseño del aparato.
- El tiempo de reacción se fijó en 1 hr.
- La cantidad de catalizador utilizada fue de 3 gr./lt. (15 mg./5 ml.).
- El volumen de aceite utilizado en todas las corridas fue de 5 ml.

La metodología general utilizada en todas las corridas fue la siguiente:

- a) Se adiciona en una ampollita la cantidad fijada de catalizador, así como el aceite de jojoba.
- b) Se pone en el reactor la ampollita y se rellena con lana de vidrio los espacios vacíos del reactor y se cierra este.
- c) Se conecta el calentamiento y se fija en el controlador la temperatura deseada.
- d) Se conecta la agitación, para poder estabilizar más rápidamente la temperatura fijada.
- e) Cuando la temperatura se acerca a la fijada, se apaga la agitación y se procede a hacer vacío.
- f) Después de haber hecho vacío en el sistema, se conecta de nuevo la agitación.
- g) Una vez que se ha estabilizado la temperatura, se procede a la admisión de hidrógeno al reactor, hasta que el manómetro marque la presión deseada; a partir de este momento se cuenta el tiempo de reacción.

La presión de hidrógeno se mantiene constante durante toda la corrida, esto se logra controlando el flujo de hidrógeno al reactor: con la válvula del tanque de hidrógeno, con la válvula de admisión de hidrógeno del reactor y con la válvula del manómetro. La temperatura también se trata de mantener constante, lo cual se logra con el controlador automático de temperatura, auxiliándose con el indicador de temperatura.

- h) Después de haber transcurrido el tiempo de reacción fijado, se desconecta la agitación.

Se deja enfriar el reactor por espacio de 2 horas aproximadamente.

- i) Transcurrido el tiempo de enfriamiento, el reactor se despresuriza, abriendo la válvula del manómetro hacia la atmósfera.
- j) Se abre el reactor y se extrae la ampollita. Se deja enfriar y se observa si hay cambio en el estado físico de la muestra.

Se limpia el reactor.

- k) Se corta la espolleta y los fragmentos se ponen en un papel filtro dentro de una estufa, a temperatura controlada. Esto es el fin de una primera fusión y filtración de las muestras sólidas, las cuales son realizadas en frascos con etiquetas.
- l) Se procede a la determinación del índice de yodo de las muestras, por el método de Wijs (ASTM: D - 1987 - 63). Y en tres muestras poliolefinicas - dado su aspecto sólido que presentaron y en donde se aplicó diferente catalizador, se les determina espectros en infrarrojo.

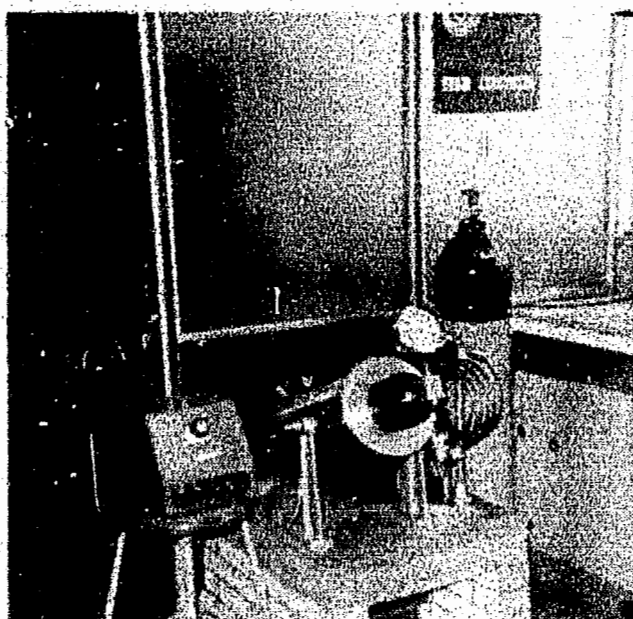


Figura 3.- Aparato de un análisis

5.4.- Caracterización de los productos obtenidos.

Los productos obtenidos se muestrearon aplicando los métodos analíticos que se consideraron apropiados para evaluar y comparar el grado de avance de la reacción de hidrogenación a las condiciones estudiadas. Señalando particularmente el método para evaluar el grado de insaturación (método de Wijs) - al que llegaron los productos obtenidos. Esto es indirectamente, el porcentaje de conversión en la consecución de la reacción de hidrogenación.

Estos métodos y aparatos de medición utilizados se pueden describir brevemente como sigue:

- El método esencialmente de análisis químico y el utilizado para la determinación del grado de insaturación en aceites y ácidos grasos, es el que mide dicha insaturación en términos del valor de yodo según la técnica - de Wijs reportada bajo al ASTM: D - 1959 - 69 y reportada en la literatura (1). Esto nos guió a calcular el grado de conversión logrado en la - reacción de hidrogenación.
- El punto de fusión fue una propiedad que se midió a productos que se obtuvieron en los experimentos y que presentaron un aspecto sólido (a los productos de aspecto cremoso no se les determinó). Esta propiedad física fue determinada en un aparato Fisher - Johns con rango de operación de 20 a - 300 °C.
- A ciertos productos obtenidos, que se consideraron significativos dado su aspecto sólido y para efectos de comparación (al aplicar diferentes catalizador), se les determinó espectros en infrarrojo, en un espectrofotómetro SP3 - 200 marca PYE UNICAM y fueron utilizadas las muestras en forma de - película en el aparato.

CAPITULO 6

6.- Resultados y discusión.

El aceite de jojoba crudo obtenido y utilizado como materia prima en la parte experimental, previamente fue muestreado dando los análisis que se reportan en la tabla No. 10 .

Se realizaron veintisiete corridas experimentales del proceso de hidrogenación del aceite de jojoba, utilizando los tres catalizadores seleccionados. Variándose la temperatura de 100 a 140 °C y la presión de hidrógeno se varió de 100 a 200 lb/in², manteniéndose fijas la cantidad de catalizador y la velocidad de agitación.

Los resultados obtenidos de todas las corridas experimentales de la reacción de hidrogenación a las condiciones aplicadas, son mostrados en la tabla No. 11 . En cada catalizador y variable estudiadas se graficó su comportamiento al combinarse en cada caso, por ejemplo: el porcentaje de conversión contra la temperatura a presiones fijas y el porcentaje de conversión contra la presión de hidrógeno a temperaturas fijas.

Analizándose posteriormente por separado la influencia mostrada por las variables y en donde sus efectos se discuten más ampliamente.

6.1.- Análisis del aceite de jojoba.

Los resultados de los análisis efectuados al aceite de jojoba crudo, utilizando los métodos químicos y físicos anteriormente descritos, dieron los datos mostrados en la tabla No. 10, que se observa a continuación.

Tabla No. 10 .- Propiedades físicas y químicas medidas al aceite de jojoba crudo.

| Análisis | Valores |
|------------------------------|----------------|
| Valor de yodo | 82.05 |
| Densidad a 23,5 °C | 0.8514 gr./ml. |
| Viscosidad a 23,5 °C | 30 cp |
| Índice de refracción a 20 °C | 1.4572 |
| Punto de solidificación | 12 °C |

El espectro obtenido al aceite de jojoba crudo se muestra en la figura - No. 4 .

6.2.- Resultados de la hidrogenación.

Las condiciones y resultados experimentales están concentrados en la tabla No. 11 , donde se aprecian diferentes niveles de conversión alcanzados con cada catalizador aplicado. Señalando asimismo que el catalizador A (Pd) se mostró más activo a las condiciones seleccionadas.

Estos datos de la tabla No. 11 , fueron graficados para cada catalizador y condiciones de operación estudiadas (figuras 8, 9, 10, 11 y 12). Varias gráficas obtenidas se comportan esencialmente como líneas rectas.

Los efectos de las variables aplicadas son descritos y analizados por separado como sigue:

Efecto de la temperatura .- Los porcentajes alcanzados al variar la temperatura se aprecian por separado en la tabla No. 12 , cuyos valores se graficaron en las figuras 8, 9 y 10 . Se observan diferentes pronunciamientos en las pendientes de las rectas obtenidas con cada uno de los catalizadores experimentados.

Realizando un análisis cualitativo de las corridas experimentales (tabla - No. 11) se comparan los efectos de la variable temperatura al aplicar - cada uno de los catalizadores. Así por ejemplo se observa que en las corridas 1, 2 y 3 en las cuales únicamente se varió la temperatura, se puede apreciar una disminución del valor de yodo y por tanto un incremento - en el porcentaje de conversión de la reacción de hidrogenación al aumentar la temperatura (de 25 °C a 100 °C y después a 140 °C) y en donde se utiliza el catalizador A (Pd).

Observándose esta tendencia cuando se aplican los otros catalizadores (B y C: RhCl_3 y Ni Raney respectivamente), en las corridas 10, 11 y 12 para - el catalizador B; y en las 19, 20 y 21 para el catalizador C .

En la tabla No. 12 se muestran mejor la comparación de los niveles de conversión alcanzados al variar la temperatura.

Se aprecia así también que en las graficas de las figuras 8, 9 y 10, se obtienen líneas con una pendiente mayor cuando se aumenta la temperatura y cuando se utiliza el catalizador A, lo que puede conducir a tener un tiempo de reacción menor.

No se logra lo mismo con los otros catalizadores (B y C) aplicados, ya que sus líneas obtenidas muestran pendientes menores como se puede comprobar en las figuras señaladas.

La temperatura que se observe más propicia para la reacción de hidrogenación del aceite de jojoba al aplicar los tres catalizadores estudiados, es la de 140 ° C a la presión de 150 lb/in².

Se puede decir que un incremento en la temperatura favorece en gran medida a la reacción de hidrogenación del aceite de jojoba.

Efecto de la presión.— Los efectos de la presión de hidrógeno sobre la reacción de hidrogenación son mostrados en la tabla No. 13 y apreciados graficamente.— en las figuras 11 y 12 .

En la figura 11 se observa que los niveles de porcentaje de conversión se ven aumentados en cierta cantidad cuando se pasa de presiones de 100 lb/in² a 150 lb/in² en la temperatura de 100 °C y después de 150 lb/in² a 200 lb/in² en esa misma temperatura (con los tres catalizadores experimentados).

En las curvas obtenidas en la figura 12 se observa un comportamiento diferente, ya que en otro nivel de temperatura más alto (140 °C) se aprecia que las curvas llegan a un máximo al ir incrementando la presión de hidrógeno. Esto es cuando se pasa de presiones de 100 lb/in² a 150 lb/in² se favorece la reacción de hidrogenación hasta mejores porcentajes de conversión. Sin embargo al pasar a una presión de 200 lb/in² se nota un descenso en los porcentajes de conversión, lo que nos indica que se llega a un máximo; apreciándose este comportamiento con todos los catalizadores estudiados.

Esto nos determina que existe un rango de condiciones de operación que se pudiera señalar como propicio. El cual esta en presiones de hidrógeno de 150 lb/in^2 a 200 lb/in^2 y a una temperatura de $140 \text{ }^\circ\text{C}$.

Efecto del catalizador.- Se obtienen apreciables diferencias en los porcentajes de conversión alcanzados con los tres catalizadores utilizados.

Mostrándose en la tabla No. 14 los datos agrupados de las conversiones alcanzadas con cada uno de los catalizadores aplicados y graficamente en las figuras 8, 9, 10, 11 y 12; donde se aprecia más claramente el efecto que causa, el aplicar un catalizador dado. Esto es, sirven dichas figuras como un ejemplo adicional del diferente comportamiento entre los catalizadores seleccionados. Apreciándose que el catalizador A favorece a la reacción de hidrogenación del aceite de jojoba en mejor medida que los catalizadores B y C. Añadiendo además que en las figuras 8, 9 y 10 se obtienen líneas de pendiente mayor cuando se aplica el catalizador A .

Al aplicar el catalizador B se obtienen menores niveles de conversión y asimismo líneas de menor pendiente como se aprecia en las figuras 8, 9 y 10. También se observa que el utilizar el catalizador C , este no se mostró tan activo en los rangos estudiados puesto que se obtienen líneas de pendiente todavía más pequeñas y por tanto un menor porcentaje de conversión.

Estas substanciales diferencias nos conducen a decir que el material del catalizador A (Pd al 5 % sobre carbón activado) es el que mejores resultados de porcentaje de conversión nos proporciona en la reacción de hidrogenación del aceite de jojoba. Señalando además que el producto obtenido al utilizar dicho catalizador, particularmente en la corrida experimental -- 6 A , mostró un aspecto de cera dura, blanca, aperlada, brillante y en forma de escamas; a la cual se le determino el punto de fusión, dando:

$$\text{p.f.} = 67 \text{ }^\circ\text{C}$$

T A B L A No. 11 CONDICIONES Y RESULTADOS EXPERIMENTALES EN LA HIDROGENACION DE ACEITE DE JOJOBA.

| CORRIDA No. | CATALIZADOR APLICADO | TEMPERATURA °C | PRESION lb/in ² | INDICE DE YOOD | CONVERSION % |
|-------------|----------------------|----------------|----------------------------|----------------|--------------|
| 1 | A | 25 | 100 | - | - |
| 2 | A | 100 | 100 | 35.8 | 56.86 % |
| 3 | A | 140 | 100 | 25.12 | 69.38 % |
| 4 | A | 25 | 150 | - | - |
| 5 | A | 100 | 150 | 23.11 | 71.83% |
| 6 | A | 140 | 150 | 3.71 | 95.47 % |
| 7 | A | 25 | 200 | - | - |
| 8 | A | 100 | 200 | 12.65 | 84.58 % |
| 9 | A | 140 | 200 | 5.87 | 92.84 % |
| 10 | B | 25 | 100 | - | - |
| 11 | B | 100 | 100 | 77.24 | 5.86 % |
| 12 | B | 140 | 100 | 63.25 | 22.98 % |
| 13 | B | 25 | 150 | - | - |
| 14 | B | 100 | 150 | 70.23 | 14.38 % |
| 15 | B | 140 | 150 | 21.5 | 73.79 % |
| 16 | B | 25 | 200 | - | - |
| 17 | B | 100 | 200 | 68.95 | 15.95 % |
| 18 | B | 140 | 200 | 43.26 | 47.27 % |
| 19 | C | 25 | 100 | - | - |
| 20 | C | 100 | 100 | 75.36 | 8.15 % |
| 21 | C | 140 | 100 | 65.52 | 20.14 % |
| 22 | C | 25 | 150 | - | - |
| 23 | C | 100 | 150 | 70.53 | 14.04 % |
| 24 | C | 140 | 150 | 37.68 | 84.07 % |
| 25 | C | 25 | 200 | - | - |
| 26 | C | 100 | 200 | 69.31 | 15.82 % |
| 27 | C | 140 | 200 | 50.60 | 38.33 % |

Catalizadores:

A.- Pd al 5 % sobre carbón activado

B.- $RhCl L_3$; Cloro tris Trifenil Fosfina Rodio (I)
donde L = $\beta_3 P$

C.- Niquel Raney

Tabla No. 12

Efecto de la Temperatura

| Presión lb/in ² | Catalizador | % de Conversión | | |
|-------------------------------|-------------|-----------------|---------|---------|
| | | 25 ° C | 100 ° C | 140 ° C |
| 100 | A | - | 56.86 | 69.38 |
| 100 | B | - | 5.86 | 22.9 |
| 100 | C | - | 8.15 | 20.14 |
| 150 | A | - | 71.83 | 95.47 |
| 150 | B | - | 14.38 | 73.79 |
| 150 | C | - | 14.04 | 54.07 |
| 200 | A | - | 84.58 | 92.84 |
| 200 | B | - | 15.95 | 47.27 |
| 200 | C | - | 15.52 | 38.33 |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

(-) Corrimientos en donde los productos presentaron mínimo % de conversión.

Tabla No. 13 Efecto de la presión

| Temperatura | Catalizador | % de Conversión | | |
|-------------|-------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | 100 lb/in ² | 150 lb/in ² | 200 lb/in ² |
| 25 | A | - | - | - |
| | B | - | - | - |
| | C | - | - | - |
| 100 | A | 56.86 | 71.83 | 84.58 |
| | B | 5.86 | 14.38 | 15.95 |
| | C | 8.15 | 14.04 | 15.52 |
| 140 | A | 69.38 | 95.47 | 92.84 |
| | B | 22.90 | 73.79 | 47.27 |
| | C | 20.14 | 54.07 | 38.33 |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

TABLA No. 14 Efecto del Catalizador

| CATALIZADOR | PRESION lb/in ² | % de Conversión | | |
|-------------|-------------------------------|-----------------|-------|-------|
| | | 25 | 100 | 140 |
| A | 100 | - | 56.86 | 69.38 |
| | 150 | - | 71.83 | 95.47 |
| | 200 | - | 84.58 | 92.84 |
| B | 100 | - | 5.86 | 22.9 |
| | 150 | - | 14.38 | 73.79 |
| | 200 | - | 15.95 | 47.27 |
| C | 100 | - | 8.15 | 20.14 |
| | 150 | - | 14.04 | 54.07 |
| | 200 | - | 15.52 | 38.33 |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

Espectros en Infrarrojo mostrados

El espectro de IR del aceite de jojoba crudo (Fig. 4) resulta interesante, puesto que se pueden observar las bandas en 3000 cm^{-1} correspondientes a dobles enlaces, lo cual reafirma su característica de aceite insaturado. No existe banda en la región correspondiente a O-H , lo cual indica que no existe mono ó diglicéridos en la mezcla.

También se observan las bandas de 1775 cm^{-1} correspondientes al carbonilo del ester.

El espectro de IR del producto de la corrida experimental 6A muestra ciertas diferencias con relación al espectro obtenido del aceite de jojoba crudo, ya que se aprecia disminución en las bandas de 3000 cm^{-1} lo que nos asegura que sí se efectuó la saturación de dobles enlaces por el hidrógeno.

Además se presenta alargamientos en los picos que se observan en las regiones de 1775 cm^{-1} y 1240 cm^{-1} .

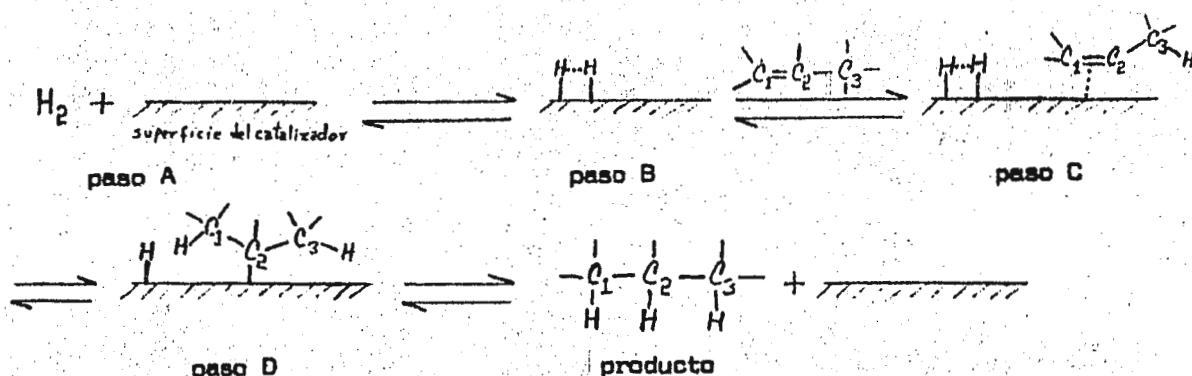
Se presenta también una banda en la región de 970 cm^{-1} , que corresponde a la formación de compuestos, estas bandas son característica de trans-configuración de dobles enlaces aislados, es decir se presenta la formación de trans-isómeros.

En la figura 6, se muestra el espectro de IR del producto de la corrida 15 B, en el que se puede apreciar también la disminución en la banda de 3000 cm^{-1} , esto indica que se realizó hidrogenación de dobles enlaces. Mostrando además alargamientos en los picos de las regiones de 1775 cm^{-1} y 1470 cm^{-1} . Notándose la formación del pico en la región de 970 cm^{-1} , característica de la formación de trans-isómeros.

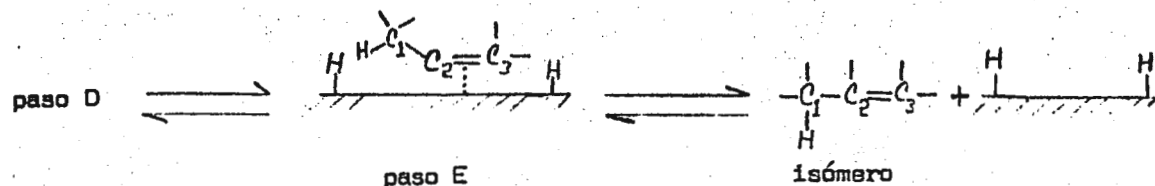
En la figura 7, se observa el espectro de IR del producto de la corrida 24 C, apreciándose un comportamiento similar en cuanto a la disminución de la banda de 3000 cm^{-1} , indicativo de la saturación de dobles enlaces y la aparición del pico en la región de 970 cm^{-1} , ante la formación de trans-isómeros.

Mecanismo de reacción de la hidrogenación catalítica heterogénea del aceite de jojoba.

El mecanismo de reacción de la hidrogenación catalítica heterogénea es el postulado por Horiuti y Polanyi (9) y es aplicable a los catalizadores de Pd y de Ni Raney, el cual se muestra a continuación:



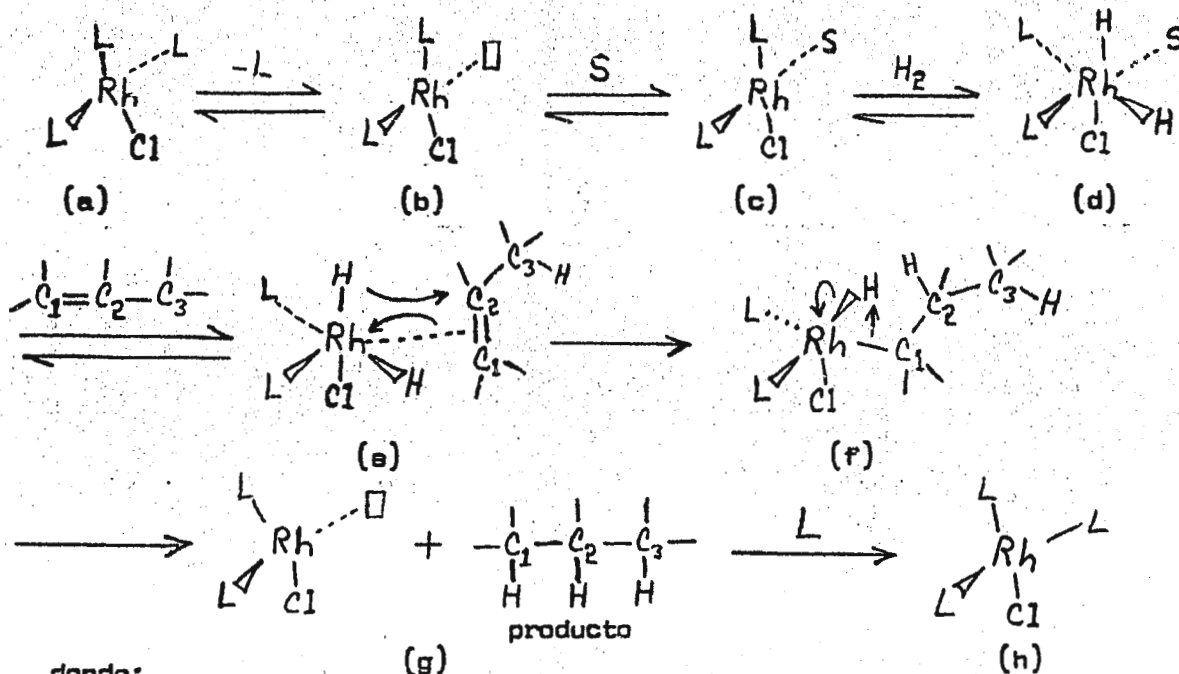
el cual puede tener una trayectoria alterna a partir del paso D, por el que se puede obtener:



lo que puede conducir a la migración del doble enlace a través de la cadena de carbonos de los compuestos insaturados del aceite de jojoba, formando los llamados isómeros posicionales (22).

Mecanismo de reacción de la hidrogenación catalítica homogénea del aceite de jojoba.

Al aplicar el catalizador $RhClL_3$, se presenta el mecanismo de hidrogenación catalítica homogénea, el cual es descrito en la literatura (9) -- y que se muestra a continuación:



donde:

S = solvente utilizado (CCl_4)

L = ϕ_3P

El solvente utilizado fue adicionado en poca cantidad para disolver el catalizador $RhClL_3$ y hacerlo funcional en el medio reactivo. Señalando así también que el solvente usado (CCl_4) es diluyente del aceite de jojoba.

Es conveniente señalar que en muchas corridas experimentales, debido a las condiciones de operación estudiadas, el solvente fue susceptible de evaporarse. Sin embargo se obtuvo producto hidrogenado, lo que implica que el aceite de jojoba pudo haber funcionado como diluyente del catalizador $RhClL_3$ y hacer a éste funcional a las condiciones experimentadas.

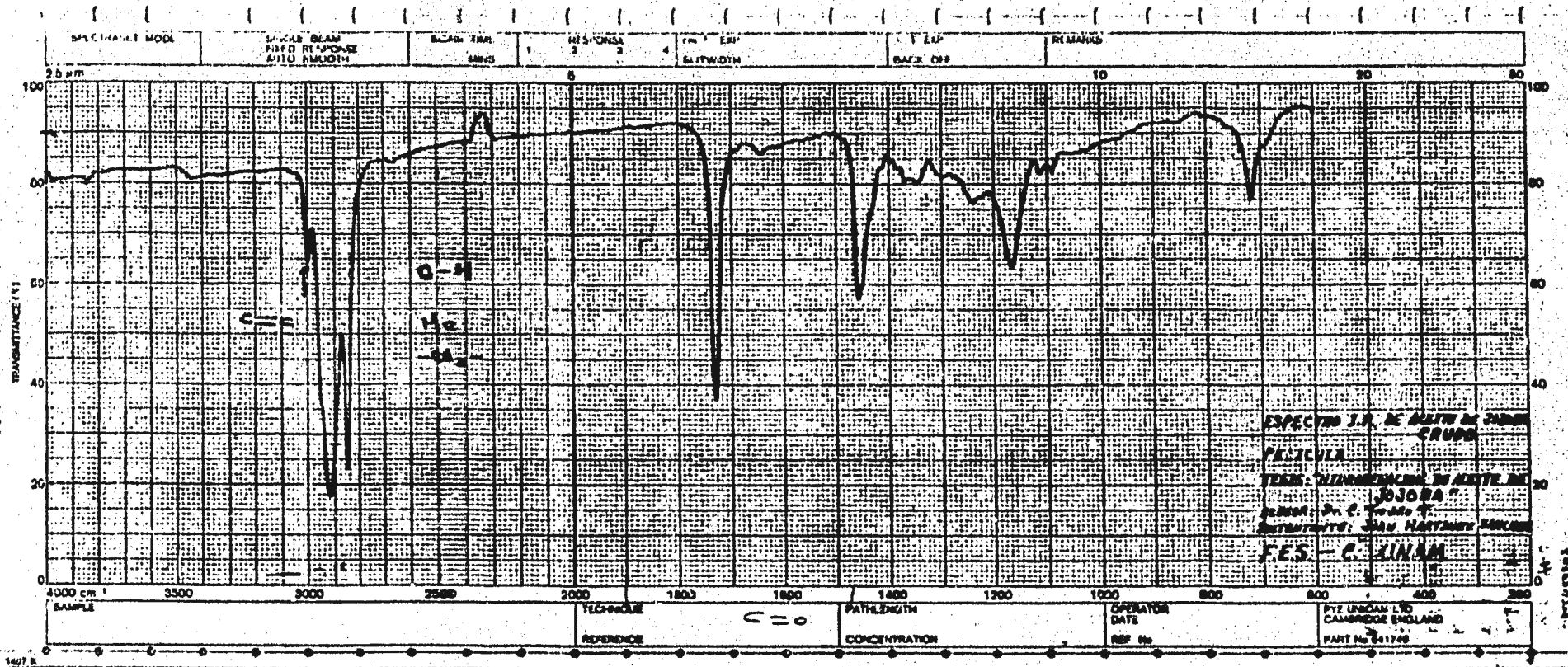


Figura .- 4 - Espectro IR de Aceite de Jojoba crudo

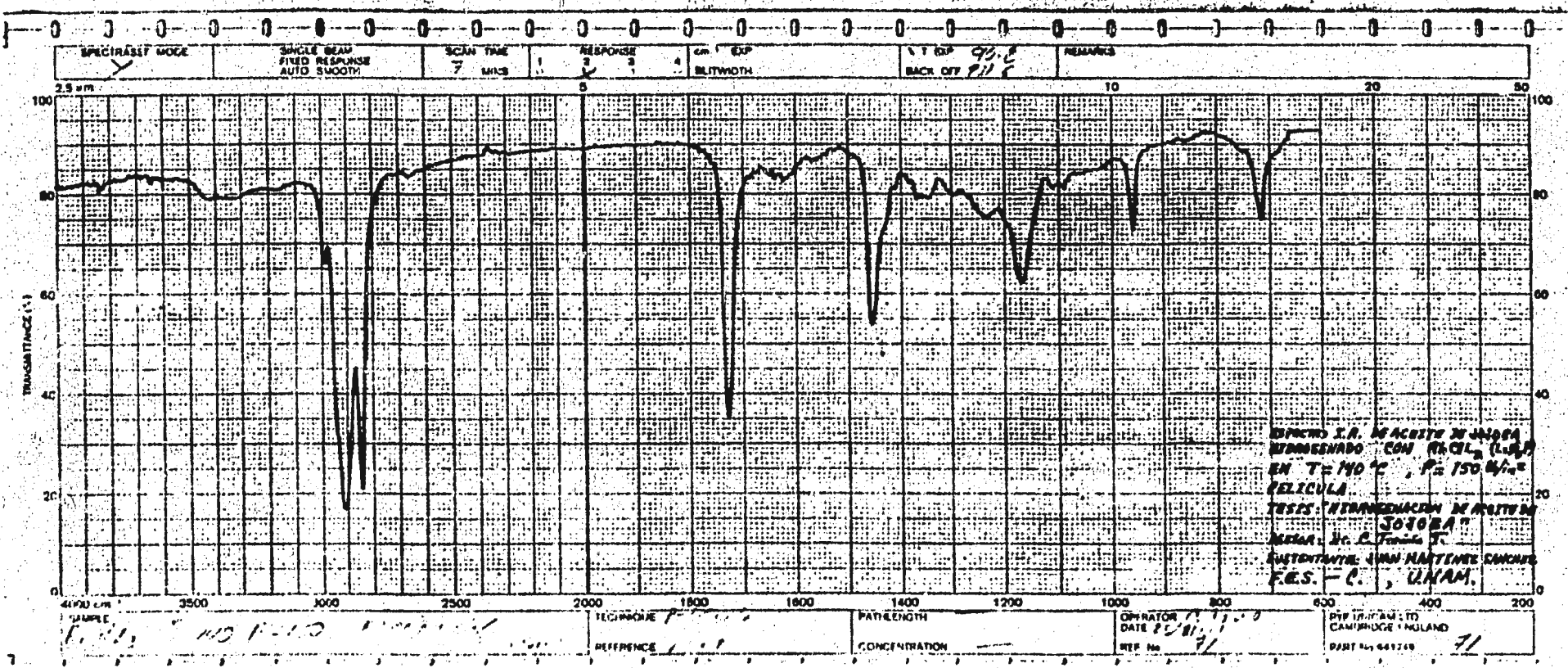


Figura 6.- Espectro IR del producto de la corrida 15 B

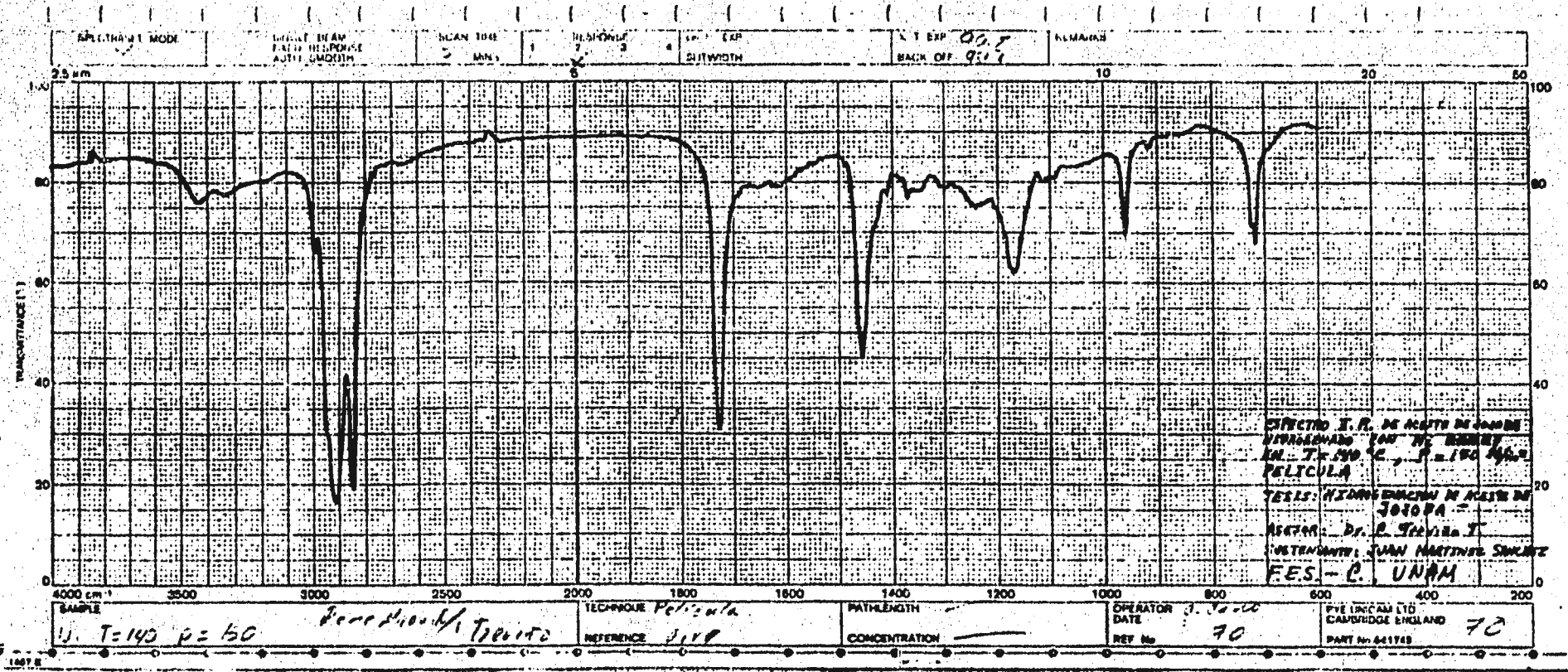


Figura .- 7 Espectro IR del producto de la corrida 24 C

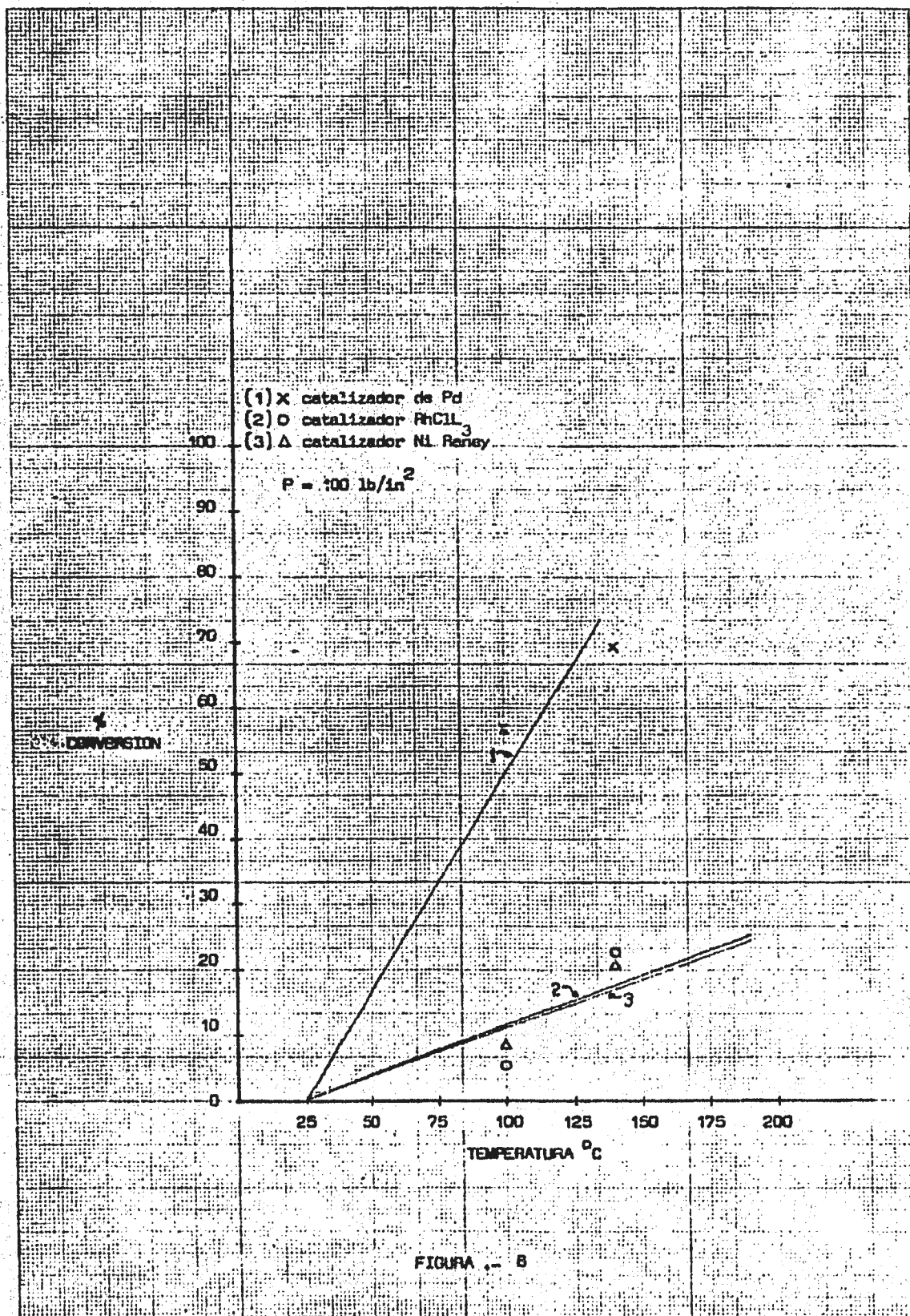
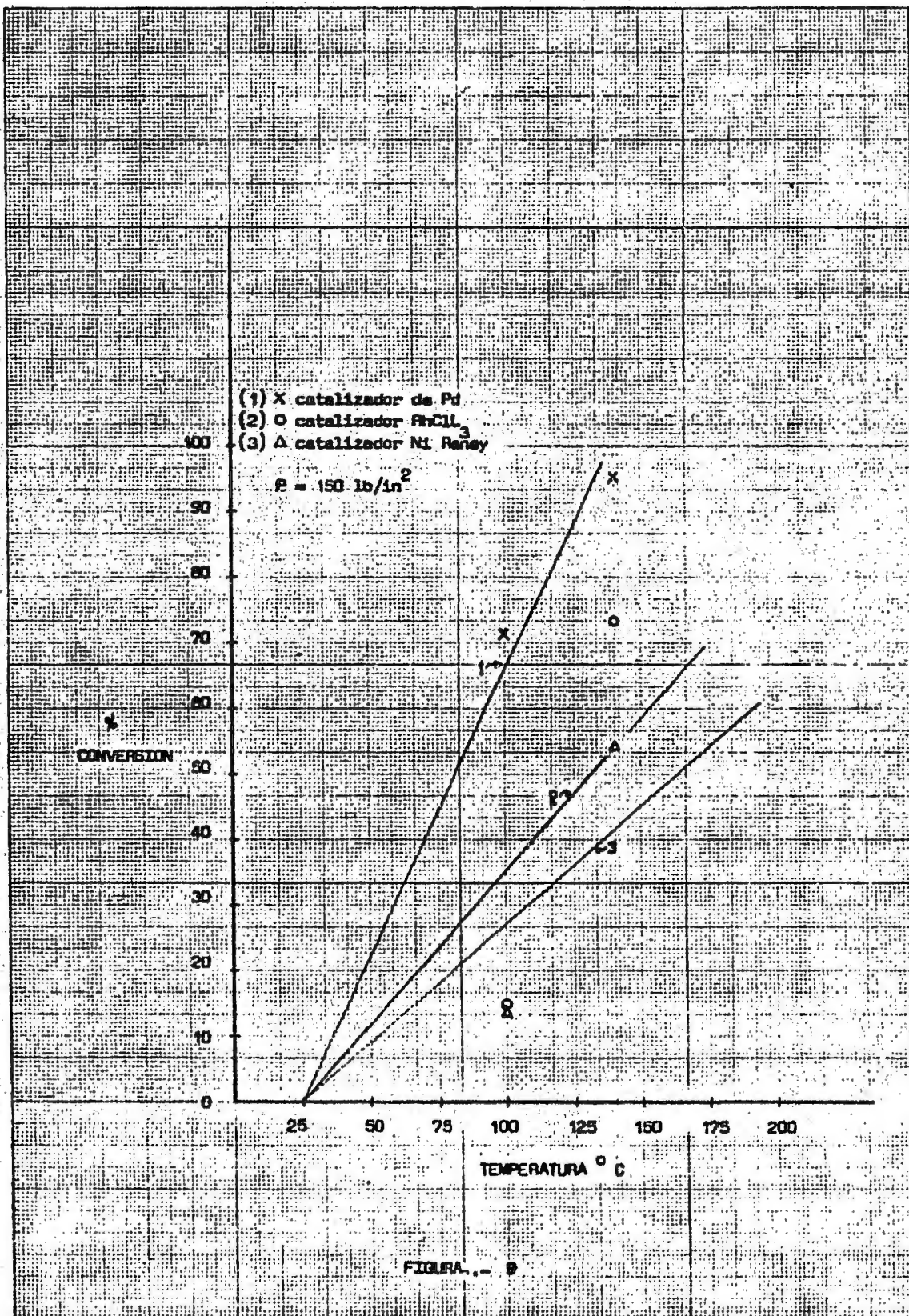


FIGURA .- B



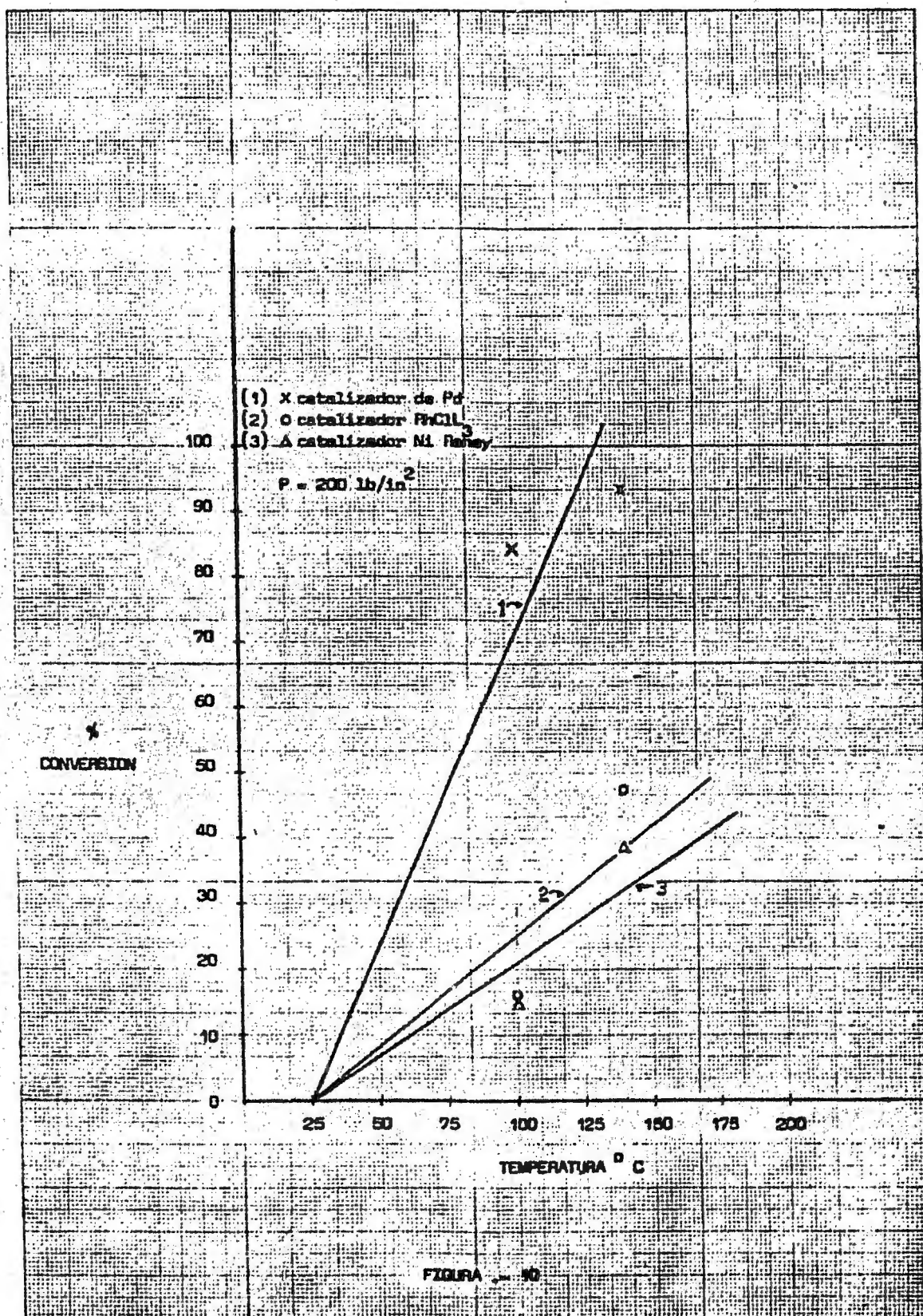


FIGURA - 10

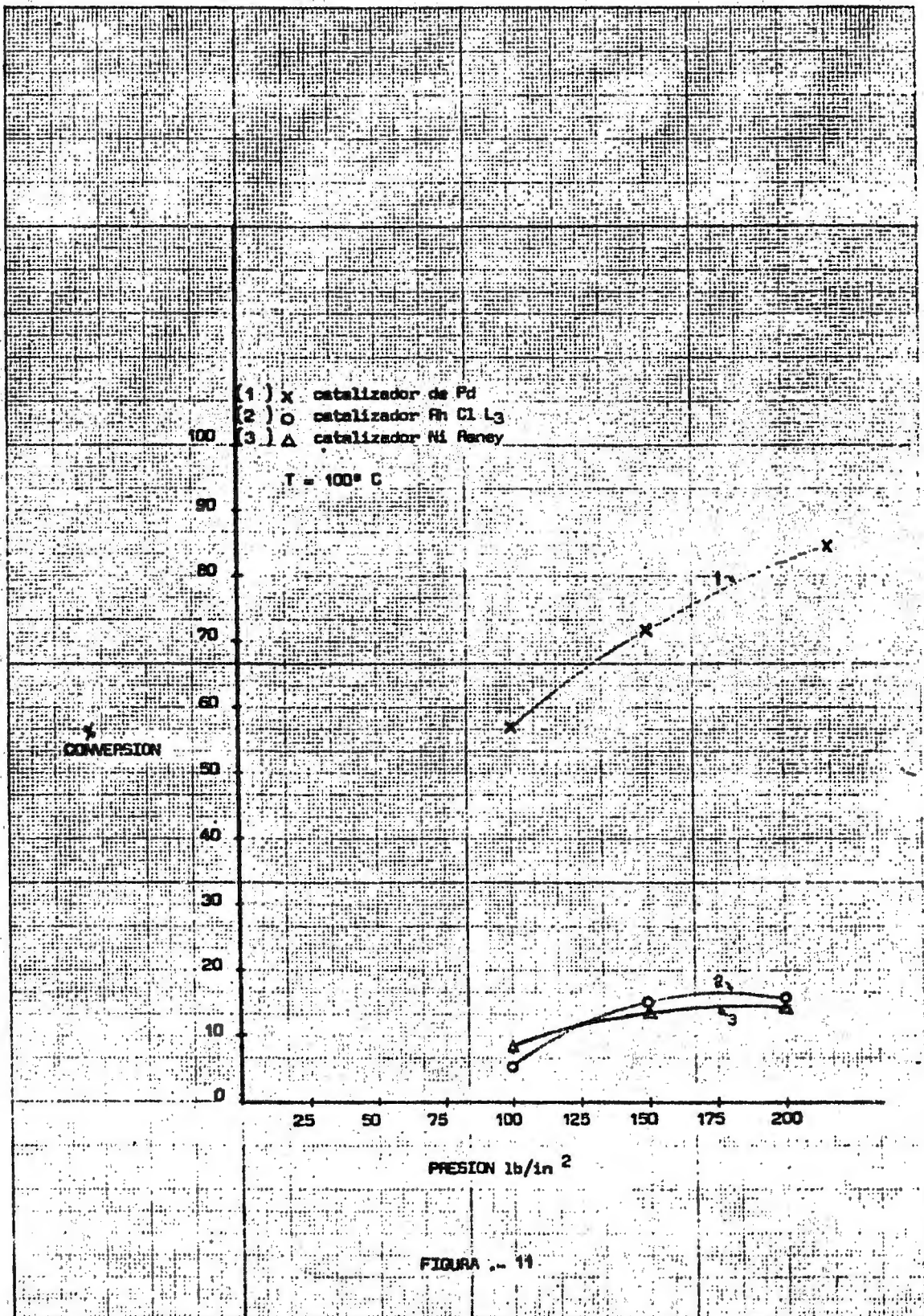


FIGURA -- 11

CONVERSION

- (1) X catalizador de Pd
- (2) O catalizador $RhCl_3$
- (3) Δ catalizador Ni Raney

T = 140 ° C

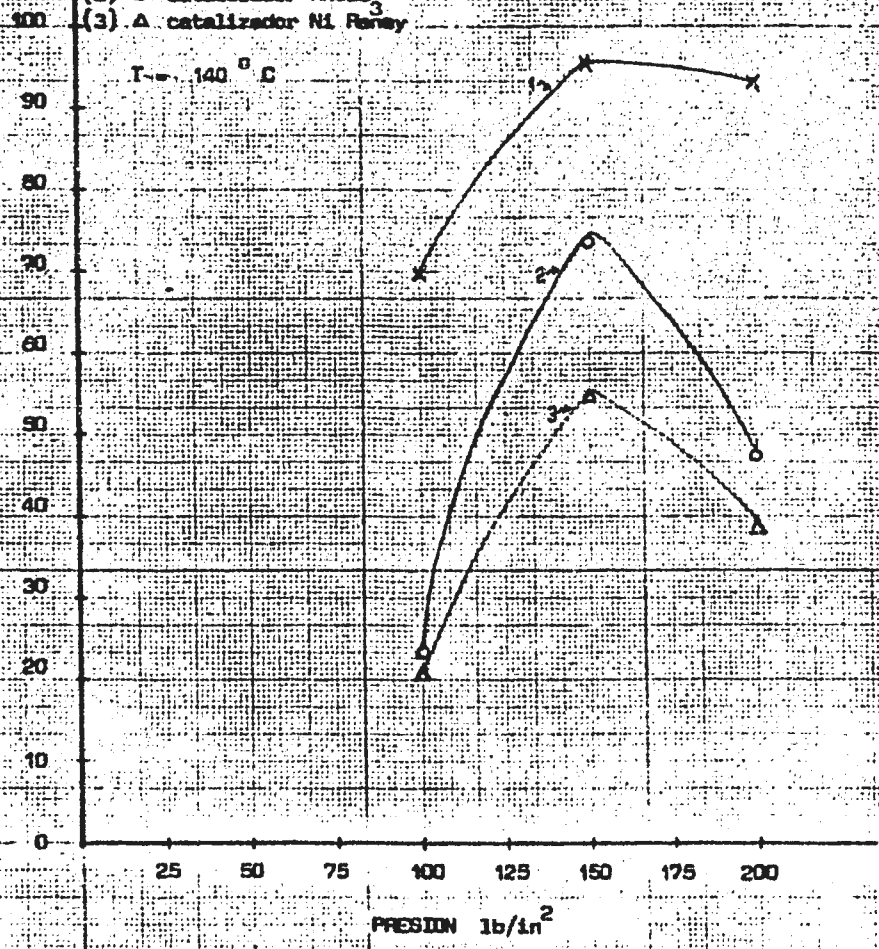


FIGURA .- 12

CAPITULO 7

7.- Conclusiones y recomendaciones.

- Los porcentajes de conversión obtenidos en el proceso de hidrogenación del aceite de jojoba, al aplicar los catalizadores de Pd , Rh Cl L₃ y Ni Raney son favorables a las condiciones de temperatura de 140 ° C y presión de hidrógeno de 150 lb/in².
- De los resultados de la Tabla 11 y figuras 8, 9, 10, 11 y 12; se puede decir que el catalizador de Pd es el que más favorece al proceso de hidrogenación del aceite de jojoba en los rangos estudiados, señalando que de todas las corridas experimentales realizadas, en la 6 A se obtiene el más alto porcentaje de conversión (95.47 %).
- Se sugiere se estudie un rango más estrecho a las condiciones de temperatura entre 140 a 160 ° C y presión de hidrógeno de 150 a 200 lb/in².
- Asimismo se recomienda se utilicen métodos y aparatos de medición más rápidos, precisos y avanzados para la determinación de la calidad de aceites y grasas. La Resonancia Magnética Nuclear y la cromatografía de gases pueden convertirse en ayudas efectivas y precisas.
- Se sugiere se efectúen investigaciones para la separación y estudio de los constituyentes del aceite de jojoba, con miras a la explotación industrial total de este recurso.
- Además se sugiere se continúe con más intensidad los programas de desarrollo de la jojoba, tendientes al aprovechamiento integral de la misma.
- Se recomienda una más amplia difusión sobre el conocimiento general de este recurso natural renovable.

CAPITULO 8

"B I B L I O G R A F I A"

- 1.- American Society Testing for Materials
(A.S.T.M.), Vol. 29 , D - 1959 - 69.
- 2.- Centro de investigaciones agricolas del noroeste (CIANO),
"La jojoba", Circular CIANO No. 92,
Son. , México, pag. 3-4 y 18, 1977
- 3.- Centro de Investigaciones Cientificas y Tecnologicas de la
Universidad de Sonora (CICTUS),
"Desarrollo de productos a partir de la cera de jojoba y
sus subproductos",
Son., México, Vol. I, 1977.
- 4.- Comisión Nacional de las Zonas Aridas (CONAZA)
"Cactus", Boletín interno, Nds. 3 y 4
México, D.F., 1980.
- 5.- CONACYT y CONAZA
Memorias de la II Conferencia Internacional sobre:
"La jojoba y su aprovechamiento"
México, D.F. , 3a. ed. , 1981 .
- 6.- CONAZA
"Jojoba", Informe 1981,
Octubre 1981
- 7.- Devore, G., Muñoz Mena, E.
"Química Organica", Publicaciones Cultural S.A.,
México, D.F., pags. 135-136, 1970

- 8.- Greene, R. A. , Foster, E. O.
Botanic Gax
Vol. 94, 826- 828, 1936

- 9.- House, O. Herbert
Modern Synthetic Reactions
Ed. W.A. Benjamin Publishers, 2a. ed., 1972

- 10.- Jojoba Happenings
No. 8 , 1974

- 11.- Jojoba Happenings
No. 9 , Noviembre 1974

- 12.- Knoepfler, N.B. Mc Courthey
Journal of the American Oil Chemists Society.
Vol. 36, pag. 644, 1959

- 13.- Mc Kinney, R.S., Jamlenson, G.S.
Oil and Soap
Vol. 13, pags. 289-292, 1936

- 14.- Miwa, K.T.
Journal of the American Oil Chemists Society
Vol. 48, pags. 259-264. 1971

- 15.- National Academy of Science
"Products from jojoba a promising new crop for arid lands"
Washington, D.C., 1975

- 16.- Raymond, E. Kirk , Othmer, D.
"Enciclopedia de Tecnologia Quimica"
Ed. UTEHA, tomo 3 y 4, 1962
- 17.- Taussky, I.
U.S. Patent 2 , 413 , 009 , año 1946
- 18.- Warth, A. H.
"The Chemistry and Technology of Waxes"
Reinhold, New York , pag. 172 , 1956
- 19.- Wisniak, J. , Albright, L.F.
Industrial and Engineering Chemistry
Vol. 53 , No. 5 , pags. 375-380 , 1961
- 20.- Wisniak, J. , Alfandary, P.
Industrial and Engineering Chemistry
Vol. 14, No. 3 , pags. 177-180 , abril 1975
- 21.- Wisniak, J. , Hershkowitz, M. y Stein, S.
Industrial and Engineering Chemistry
Vol. 13 , pag. 75 , 1974
- 22.- Wisniak, J. , Holin, M.
Industrial and Engineering Chemistry
Vol. 14 , No. 4 , pag. 226-231 , 1975
- 23.- Wisniak, J. , Liberman, D.
Journal of the American Oil Chemists Society
Vol. 52 , pag. 259-261, 1975

24.- Yermanos, D.M.

"Jojoba" , información general y fotografías

Department of Plant Sciences, University of California
California, U.S.A.