



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EVALUACIÓN DE CATALIZADORES NI/ZEOLITA (HZSM-5 Y H-BETA)

PARA LA PRODUCCIÓN DE DIÉSEL VERDE

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

Ian Castañeda Jiménez



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.,

2019



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Rogelio Cuevas García
VOCAL: Perla Yolanda Castillo Villalón
SECRETARIO: Rodolfo Ruiz Trejo
1er. SUPLENTE: Aida Gutiérrez Alejandre
2° SUPLENTE: Miguel Ángel Pimentel Alarcón

EL PRESENTE TRABAJO SE DESARROLLÓ DENTRO DEL LABORATORIO DE LA UNIDAD DE CATÁLISIS (UNICAT) DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Rogelio Cuevas García _____

SUSTENTANTE:

Ian Castañeda Jiménez _____

Índice

1	Introducción.....	5
1.1	Retos ambientales.....	5
1.2	Ciclo del carbono.....	5
1.3	Plan nacional de desarrollo.....	6
1.3.1	Fuentes de energías renovables.....	8
1.3.2	Biodiésel de primera y segunda generación.....	9
1.3.3	Diésel verde.....	10
1.3.4	Biodiésel vs diésel verde.....	11
2	Antecedentes.....	12
2.1	Zeolitas.....	12
2.2	Catalizadores para producir diésel verde.....	14
2.3	Reacciones para la producción de diésel verde.....	15
2.3.1	Hidrodesoxigenación (HDO).....	15
2.3.2	Descarboxilación (DCX) y Descarbonilación (DCN).....	15
2.3.3	Reacciones en fase gas.....	17
2.4	Efecto del Disolvente.....	18
2.5	Esquemas de reacción.....	19
3	Objetivos e hipótesis.....	20
3.1	Objetivos generales.....	20
3.2	Objetivos particulares.....	20
3.3	Hipótesis.....	20
4	Experimental.....	21
4.1	Preparación de los catalizadores.....	21

4.2	Actividad catalítica.....	21
4.3	Reacciones realizadas.	23
4.4	Caracterización del aceite.	23
4.5	Técnicas de análisis del producto de reacción.	24
5	Resultados.....	25
5.1	Caracterización del aceite de ricino: Reacción de metoxidación.....	25
5.2	Propiedades texturales de los catalizadores.	27
5.2.1	Área específica.	27
5.2.2	Isotermas de adsorción.....	28
5.2.3	Distribución de volumen de poros.....	29
5.3	Cromatografía de gases-espectrometría de masas y cromatografía FID.	30
5.3.1	Espectros y cromatogramas.	30
5.4	Comportamiento de la presión y la temperatura en el precalentamiento.....	36
5.5	Comportamiento de la presión en función del tiempo a la temperatura de reacción.....	39
5.6	Balance de materia.....	40
5.6.1	Cantidad de gas generado.....	40
5.7	Calculo de conversión.	42
5.7.1	Infrarrojo (IR).....	43
5.8	Productos de reacción.....	45
5.9	Esquemas de reacción propuestos.	53
6	Conclusiones y perspectivas.....	55
6.1	Conclusiones generales.	55
6.2	Conclusiones particulares.	55

6.3 Perspectivas.....	56
Anexo 1: Fundamentos de técnicas de análisis.....	57
Anexo 2: Ejemplo de balance de masa para la fase gas.....	62
Referencias.	66

1 Introducción.

1.1 Retos ambientales.

Debido a la expansión económica mundial, el consumo de energéticos se incrementa rápidamente. La quema de combustibles fósiles genera sustancias dañinas a la atmósfera como: dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, ozono, monóxido de carbono, dióxido de carbono, que, en grandes cantidades, afectan a los ecosistemas y modifican las condiciones atmosféricas normales del planeta, como el empeoramiento de la calidad del aire debido al incremento en la concentración de CO₂, un gas de efecto invernadero. De las emisiones de estos gases, se encuentran los generados en la industria y el transporte (Nojourni, Dincer, & Naterer, 2009). El control de estas emisiones desemboca en normativas más estrictas a los combustibles que aumentan la exigencia en la mejora de procesos para aumentar su calidad.

Sobre la evolución de los niveles de CO₂ en la atmósfera desde antes del antropoceno, investigaciones han probado que puede estudiarse el aire contenido en burbujas atrapadas en hielo. Esto nos da información acerca de la composición de la atmósfera, cuando la burbuja de aire fue atrapada. La comparación de burbujas de hielos de diferentes edades nos indica que el contenido de dióxido de carbono en la atmósfera está en su punto más alto desde hace 400,000 años. Durante las eras de hielo, el CO₂ alcanzaba concentraciones de 200 ppm y en periodos interglaciares eran de alrededor de 280 ppm. En contraste para 2013 los niveles de dióxido de carbono superaron las 400 ppm (NASA, Global Climate Change, 2016). Estos niveles pueden atribuirse a la quema de combustibles fósiles, porque alrededor del 50% de las emisiones permanecen en el aire, del restante: 25% absorbido por la vegetación en tierra y 25% absorbido por el océano (NASA, 2016). El problema de las altas concentraciones de CO₂ requiere de atención inmediata.

1.2 Ciclo del carbono.

Para entender la evolución del CO₂ en la atmósfera es necesario estudiar el ciclo del carbono en la naturaleza. La captación de energía solar por organismos fotosintéticos y

su conversión en energía química de compuestos orgánicos reducidos y glúcidos (carbono orgánico), a partir de CO_2 (carbono inorgánico) y agua; con desprendimiento de O_2 , es la fuente última de casi toda la energía biológica.

Los organismos heterótrofos aeróbicos utilizan el O_2 para degradar los productos orgánicos en CO_2 y agua. El dióxido de carbono vuelve a la atmósfera para volver a ser utilizado por los organismos fotosintéticos (Lehninger, 2009).

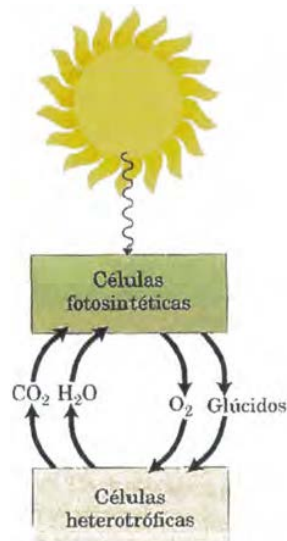


Figura 1-1. Ciclo del carbono (Lehninger, 2009).

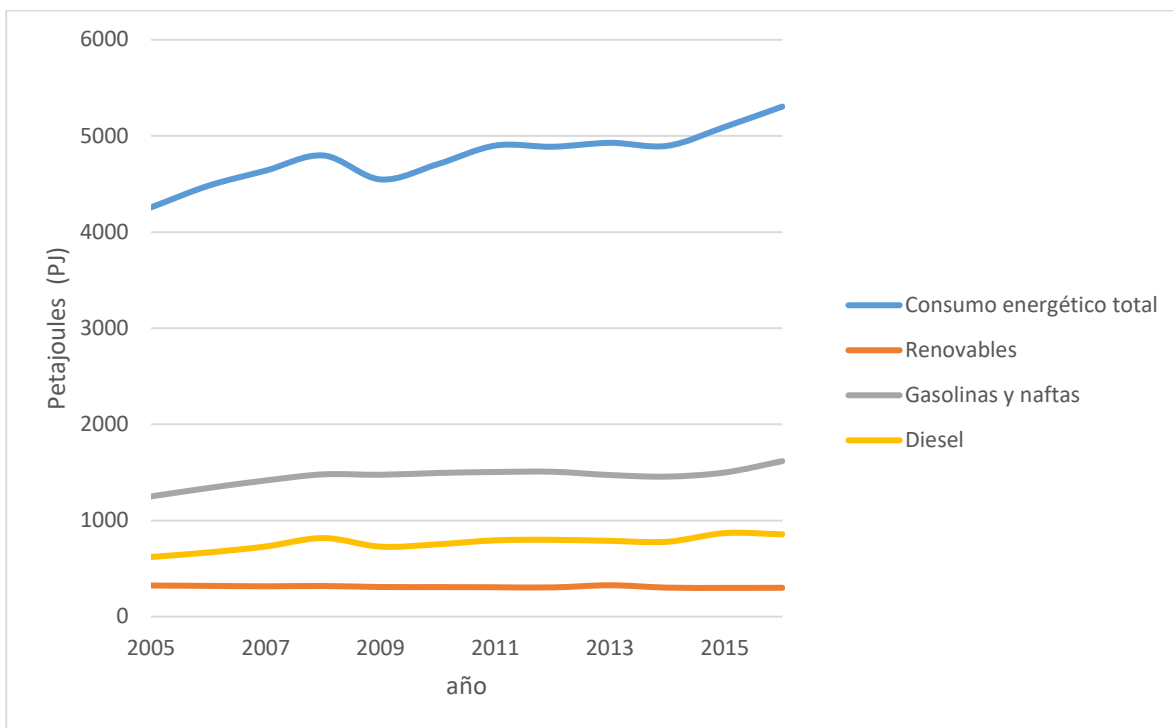
Al usar biomasa como fuente de combustibles, el ciclo del carbono se cierra, por lo tanto, se mantiene constante la cantidad total de carbono en la biosfera. En contraste, cuando se queman derivados del petróleo, se introduce en la atmósfera carbono almacenado en el subsuelo. Así que el uso de biocombustible es una solución al problema de CO_2 en la atmósfera

1.3 Plan nacional de desarrollo.

México no se encuentra ajeno a la problemática global del aumento en los niveles de contaminantes atmosféricos. Así, dentro del plan nacional de desarrollo 2013- 2018, se abordan temas referentes al uso de fuentes renovables de energía, por ejemplo: “[...] a pesar del potencial y rápido crecimiento en el uso de este tipo de energías (renovables),

en el presente, su aportación al suministro energético nacional es apenas el 2% del total” (SEGOB, 2015).

Para tener una noción de la contribución de las diferentes fuentes de energía en el país, la SENER realiza los balances energéticos nacionales. En la gráfica 1-1 se muestra el consumo energético de la gasolina, diésel y combustibles de fuentes renovables. En el año 2016, fue del 30.5%, 16.1% y 5.6% del total respectivamente. Dentro del apartado de renovables, se considera el uso de leña, bagazo de caña y la energía solar. El restante 47.8% se atribuye a otras fuentes no renovables (SENER, 2016). En este trabajo se reporta los resultados para la posible sustitución del diésel.



Gráfica 1-1. Consumo energético nacional (SENER, 2016).

Considerando que el petróleo, como fuente mayoritaria de energéticos, es un recurso no renovable, se espera que eventualmente comience a declinar su producción. Lo que obliga a la búsqueda de fuentes alternativas de energía que suplementen el aumento en la demanda de combustibles y su eventual sustitución. Una solución es el uso de energías renovables que, además, tiene la ventaja de disminuir el impacto ambiental de las actividades humanas.

1.3.1 Fuentes de energías renovables.

Las fuentes de energía renovables como la solar, hidroeléctrica, del viento, geotérmica y biomasa. Serán trascendentales para el futuro del planeta, debido a que las reservas de combustibles fósiles son limitadas (Kubičková & Kubička, 2010).

Uno de los biocompuestos más importantes son los lípidos, que son moléculas de almacenamiento de energía en los seres vivos. Los lípidos más sencillos son los obtenidos de los ácidos grasos, que a su vez forman los denominados triglicéridos, compuestos por tres ácidos grasos unidos por enlace éster con un solo glicerol (Figura 1-2).

Los ácidos grasos, como el ácido oleico, linoleico o linolénico, son derivados hidrocarbonados con un nivel de oxidación casi tan bajo como el de los hidrocarburos de los combustibles fósiles.

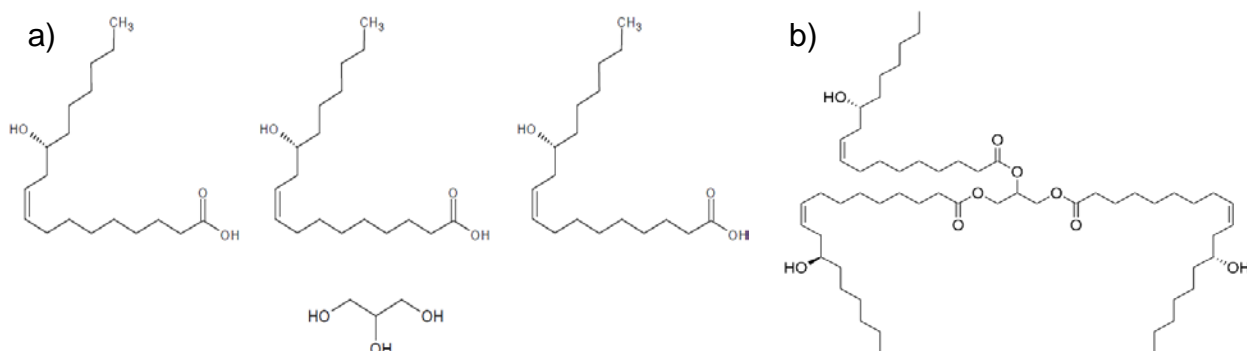


Figura 1-2. a) Moléculas de ácido (9Z,12R)-12-hidroxiocetadec-9-oico (ácido ricinoleico) y glicerol. b) Triglicérido de ácido ricinoleico o ricinoleína.

Los triglicéridos con tratamiento químico se pueden convertir en productos de alto valor agregado y atractivo en los mercados energéticos.

Las fuentes de triglicéridos las podemos agrupar en cuatro categorías:

- Aceites vegetales comestibles: canela, soja, cacahuete, girasol, palma y coco.
- Aceites vegetales no comestibles: jatrofa, calophyllum inophyllum, moringa oleífera, crotón megalocarpus.
- Grasa de animales: pollo, cerdo, res
- Aceite de cocina usado o reciclado.

De una manera muy básica, la biomasa puede simplemente quemarse para la producción de calor y electricidad, pero también tiene el potencial de producir biocombustibles líquidos (Gomez, Clare, & McQueen-Mason, 2008).

Referente a este trabajo, destacan los triglicéridos, como fuente de biomasa y materia prima para la producción de biocombustibles.

1.3.2 Biodiésel de primera y segunda generación.

El biodiésel se obtiene de la transesterificación de las grasas con un alcohol, normalmente metanol, para la producción de metil ésteres de ácidos grasos (o FAME, por sus siglas en inglés) y glicerol (figura 1-3). Se utiliza principalmente como aditivo al diésel obtenido de petróleo.

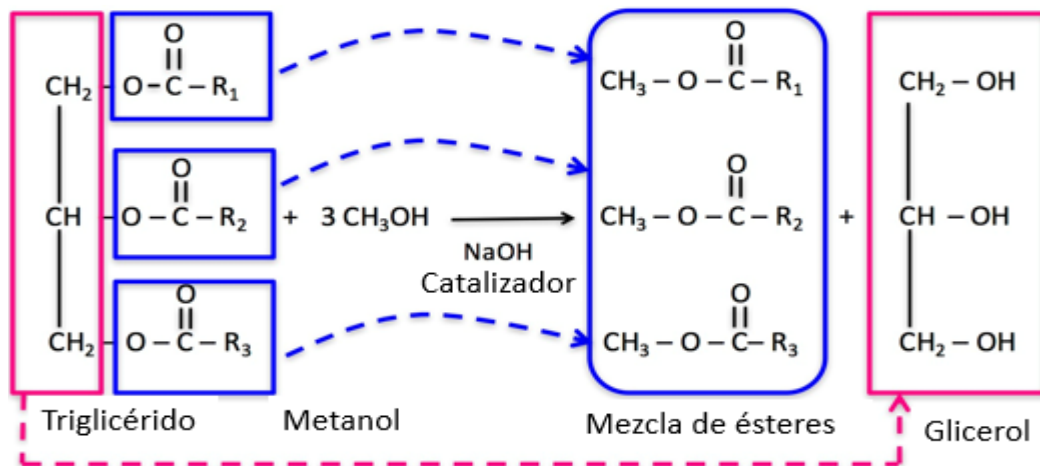


Figura 1-3. Reacción de transesterificación para la producción de biodiésel.

De acuerdo con el desarrollo histórico de la producción de biodiésel, se pueden identificar cuatro generaciones de acuerdo con la fuente de biomasa disponible.

El biodiésel de primera generación proviene de cultivos comunes y de amplio uso, pero utilizados con fines alimenticios. Se caracteriza por ofrecer beneficios contra los niveles de CO₂ y mejorar la seguridad energética doméstica; sin embargo, este tipo de fuente de materia prima da pie a algunos conflictos éticos como: el impacto en la biodiversidad, uso de suelo y la competencia de biocombustibles con los cultivos alimentarios. Este último punto es de especial debate, ya que una de las razones en el incremento de los precios

de la comida es debido al uso de estos cultivos en la producción de biocombustibles (Laursen, 2006).

El biodiésel de segunda generación se hace a partir de las plantas que no tienen fines alimenticios. Este tipo de semillas representan uno de los recursos biológicos más abundantes y menos usados en el planeta. Por ello es visto como un recurso prometedor de materia prima para biocombustibles.

1.3.3 Diésel verde.

Los últimos avances en la generación de biocombustibles a partir de triglicéridos, han llevado a la obtención del diésel verde, este es una mezcla de compuestos cuya composición química se asemeja grandemente a la composición del diésel (Figura 1-4). En este trabajo nos centraremos en la producción del diésel verde.

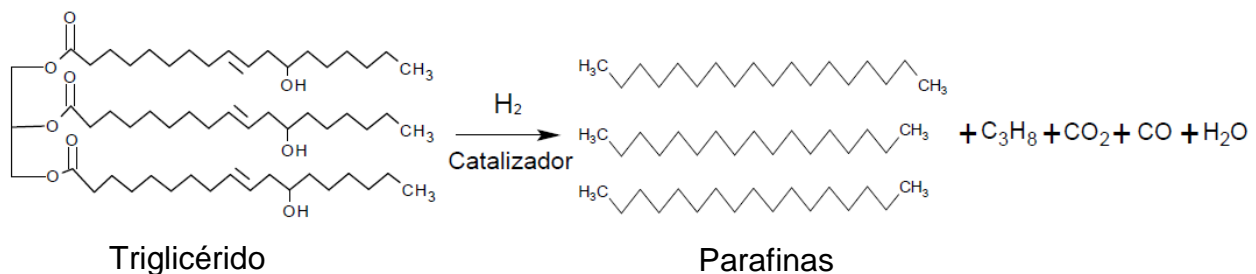


Figura 1-4. Proceso de producción de diésel verde.

A diferencia del biodiésel, el diésel verde es un combustible que requiere la presencia de un catalizador e hidrógeno para la eliminación de oxígeno y la obtención de parafinas e isoparafinas.

La conversión de los triglicéridos en presencia de H_2 involucra reacciones complejas con etapas paralelas o consecutivas, incluyendo craqueo, hidrogenación, descarboxilación, descarbonilación, reducción, formación de alcoholes, ciclación y formación de ésteres (Sivasamy, Cheah, & Fornasiero, 2009)

Debido al parecido en la mezcla de diésel y el diésel verde, los motores que trabajen con la mezcla fósil no requieren modificaciones e inclusive, el diésel verde, puede usarse

como diluyente del diésel proveniente del petróleo para la disminución del contenido de azufre, que ha sido una de las características más castigada en los últimos años.

1.3.4 Biodiésel vs diésel verde.

Al comparar el diésel verde con el biodiésel, surgen algunos puntos de interés: El biodiésel por su fuente biológica contiene grandes cantidades de insaturaciones en la cadena carbonada haciéndolo más susceptible a la oxidación. Los subproductos de la oxidación del diésel perjudican diferentes partes del motor, ya sea por productos de polimerización (depósitos); por la presencia de grupos funcionales ácidos, aldehídos o alcoholes (corrosión). Así como las propiedades en frío, como punto de fluidez, generan problemas ya que, a bajas temperaturas, el biodiésel solidifica (Knothe, 2007).

La producción de biodiésel, aunque benéfica, también tiene problemas ya que presenta una baja eficiencia calorífica (causado por la presencia de oxígeno en la molécula), no es estable al almacenaje. Por ello se acostumbra su utilización agregándolo al diésel de petróleo hasta un 10% en peso (Kordulis, Bourikas, & Gousi, 2016).

La viscosidad cinemática es uno de los parámetros más importantes de las propiedades del diésel, debido al efecto que genera en el funcionamiento y las características de las emisiones. La viscosidad afecta la calidad del proceso de atomizado, el tamaño de las gotas de combustible y la entrada del espray de diésel en los cilindros (Alptekin & Canakci, 2008). El biodiésel es generalmente más viscoso que los combustibles diésel y debido a esta característica causa que la mezcla se quemé mal en el motor, ya que el combustible se mueve más lento a través de las líneas de inyección, causando una pobre atomización y baja volatilidad. Una combustión incompleta, va acompañada de depósitos en el motor, obstrucción de inyectores y aros de pistón pegajosos (Tesfa, Mishra, & Gu, 2010).

Es importante mencionar que hay más de 350 tipos de cosechas generadoras de aceite reconocidas a nivel mundial como fuentes potenciales para la generación de biodiésel (Mohd, Abdullah, & Najafi, 2017). Lo que nos lleva a considerar la evolución del proceso usando las mismas cosechas para la producción de otros biocombustibles.

2 Antecedentes.

2.1 Zeolitas.

Las zeolitas o materiales tipo zeolitas, son estructuras cristalinas porosas tridimensionales basadas esencialmente en átomos de silicio o aluminio coordinados tetraédricamente (figura 2-1). Debido a que el enlace Al-O es esencialmente iónico, como efecto del mayor radio iónico y menor carga del Al^{3+} respecto al Si^{4+} , el aluminio en forma oxidada puede tomar coordinación tetraédrica, octaédrica e incluso coordinación de cinco y tres son también posibles (Busca, 2017).

Estos materiales están caracterizados por la presencia de canales, y jaulas, con la apertura más pequeña mayor a seis átomos. Los cationes que conforman la estructura están unidos por iones de oxígeno para formar celdas unitarias complejas. Diferentes tipos de zeolitas resultan en las variaciones de cómo se unen espacialmente los cationes. Las redes tridimensionales abarcan microporos bien definidos con diámetros uniformes que son similares a las dimensiones de moléculas orgánicas simples.



Figura 2-1. Coordinación tetraédrica del silicio y aluminio.

Los diámetros de los poros dependen del número de átomos en el anillo del poro, tomando esto en cuenta, podemos agrupar las zeolitas de la siguiente manera:

- 1) Poro pequeño (anillos de 8 átomos), por ejemplo, erionita.
- 2) Poro mediano (anillos de 10 átomos), por ejemplo, ZSM-5, ZSM-11, ferrierita, MCM-22.
- 3) Poro grande (anillos de 12 átomos), por ejemplo, Y, β , mordenita, ZSM-12.
- 4) Poro extra grande (anillos de 14 átomos), por ejemplo, CIT-5, UTD-1.

Las redes tridimensionales pueden actuar como canales de reacción, cuya actividad y selectividad son mejoradas con la introducción de sitios activos.

La presencia de Al (u otro elemento trivalente) en la estructura, produce una deficiencia en la carga eléctrica que debe ser neutralizada localmente por la presencia de un catión adicional dentro de la estructura del poro. Cuando los sitios catiónicos son ocupados por H^+ , se obtienen sitios ácidos. (Perego & Carati, 2008). Relaciones relativamente altas de SiO_2/Al_2O_3 y la presencia de Ni, conducen a una concentración relativamente baja de sitios ácidos en la superficie del catalizador (Kordulis, Bourikas, & Gousi, 2016). A continuación, se presentan las estructuras de las zeolitas que utilizaremos en este trabajo.

-Zeolita beta

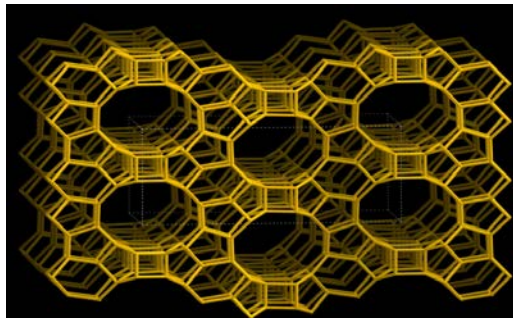


Figura 2-1. Estructura de la red cristalina de la zeolita beta (IZA, Database of Zeolite Structures, 2007).

-Zeolita ZSM-5

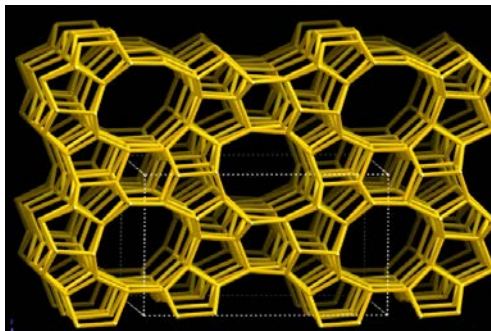


Figura 2-2. Estructura de la red cristalina de la zeolita ZSM-5 (IZA, Database of Zeolite Structure, 2007).

2.2 Catalizadores para producir diésel verde.

Las reacciones involucradas en la producción de diésel verde son la Hidrodesoxigenación (HDO), Descarboxilación (DCX) y Descarbonilación (DCN). La naturaleza del catalizador juega un papel muy importante en estas reacciones, determinando desde la actividad hasta la selectividad de los productos.

Para el proceso de producción de diésel verde se han utilizado metales nobles como Pd y Pt como catalizadores. Pero desde un punto de vista económico no se consideran adecuados para la reacción de descarboxilación a nivel industrial debido a sus altos costos. Con esto en mente, se ha sugerido el uso del Ni soportado en carbón como un catalizador adecuado y de bajo costo para reacciones de descarboxilación (Snåre, Kubičková, & Mäki-Arvela, 2007).

También se usan catalizadores sulfurados como CoMo o NiMo. Utilizando un catalizador NiMo/Al₂O₃ pre azufrado. Investigaciones reportan la obtención de diésel verde al 95.3% de pureza y 98.4% de rendimiento relativo si se parte de aceite de ricino al 87% de pureza. Los reactores utilizados fueron continuos de lecho fijo, el primero a 270°C (2.7 g de catalizador y 3.5 MPa de H₂) y el segundo a 350°C (2.0 g de catalizador y 3.5 MPa de H₂). El producto obtenido cumplió con la mayoría de las especificaciones de EN 590 excepto el punto de obstrucción del filtro frío (CFPP), que estima la temperatura más baja a la cual un combustible no presenta problemas de flujo. La mezcla de diésel verde (20% vol) con petrodiesel satisfizo la especificación CFPP para diésel grado B (Orozco, Echeverri, & Sánchez, 2017). Aunque su uso produce buena conversión a hidrocarburos, así como un bajo consumo de hidrógeno, los productos usualmente están contaminados con azufre probablemente proveniente del mismo catalizador, de ahí que el uso de estos catalizadores sea menos favorable para la reacción de HDO (Senol, Viljava, & Krause, 2007).

A manera de colofón: el alto costo de los metales nobles presenta un problema para la producción de catalizadores y los catalizadores sulfurados contaminan los productos con azufre. Debido a esto, es esencial desarrollar catalizadores de

metales de transición no azufrados para la producción de hidrocarburos libres de azufre (Shi, Liu, & Jiang, 2012).

2.3 Reacciones para la producción de diésel verde.

Las reacciones involucradas en la producción de diésel verde son la Hidrodesoxigenación (HDO), Descarboxilación (DCX) y Descarbonilación (DCN). A continuación, describiremos cada una de ellas.

2.3.1 Hidrodesoxigenación (HDO).

La hidrodesoxigenación es un proceso donde hay remoción de oxígeno, (para este trabajo en concreto) de los triglicéridos en forma de agua. Es una reacción que requiere temperaturas en el intervalo de 250-360°C (Gosselink, Hollack, & Chang, 2013), y presión de hidrógeno. En esas condiciones de reacción ocurren otros procesos como la saturación de enlaces dobles de la cadena alifática, liberación de ácidos carboxílicos y formación de propano, provenientes de los triglicéridos.

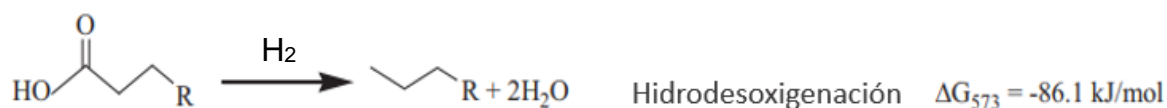


Figura 2-3. Esquema de reacción de la hidrodesoxigenación con datos termodinámicos (ΔG_{573} en kJ/mol a 1 bar) (Gosselink, Hollack, & Chang, 2013).

A altas temperaturas de reacción junto con una baja presión de H_2 cambia el proceso de la hidrodesoxigenación al hidrocrackeo. (Kordulis, Bourikas, & Gousi, 2016).

2.3.2 Descarboxilación (DCX) y Descarbonilación (DCN).

Cuando se utilizan catalizadores, monometálicos como Ni, además de la HDO, también se presentan las reacciones de descarboxilación (DCX) y descarbonilación (DCN).

Para la DCX, la molécula de ácido graso pierde el grupo carboxilo terminal para formar CO_2 . En la DCN, el grupo carboxilo se pierde en forma de CO y agua. En

ambos casos, las moléculas resultantes son n-alcanos y n-alquenos (Hermida, Abdullah, & Mohamed, 2015).

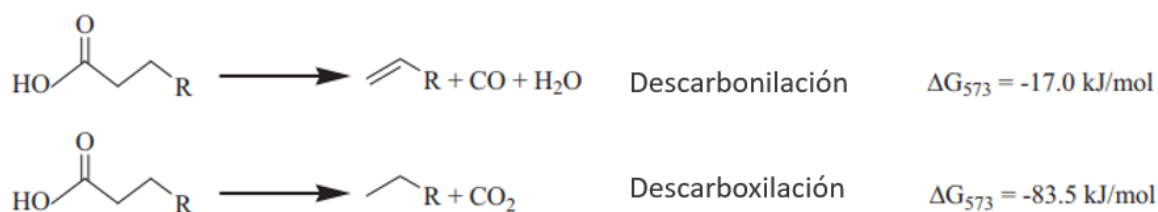


Figura 2-4. Esquema de reacción de la descarboxilación y la descarbonilación con datos termodinámicos (ΔG_{573} en kJ/mol a 1 bar) (Gosselink, Hollack, & Chang, 2013).

Adicionalmente, los catalizadores más simples pueden trabajar con cantidades menores o nada de hidrógeno. Y entonces la producción con estos catalizadores resulta más atractiva desde el punto de vista económico (Santillan-Jimenez & Crocker, 2012).

El desempeño de los catalizadores depende de las condiciones de proceso. El incremento en la presión de H_2 favorece la reacción de HDO mientras que el incremento en la temperatura favorece la descarboxilación/ descarbonilación (Kordulis, Bourikas, & Gousi, 2016)

Asikin-Mijan y col. reportan el uso de nanotubos de carbono de pared múltiple como soporte, usando Ni y cobalto como fase activa para llevar a cabo las reacciones de descarboxilación/descarbonilación. El catalizador fue preparado usando el método de impregnación incipiente. El catalizador bimetálico Ni(20%)-Co(10%)/MWCNT fue el que mejor rendimiento brindó al contener 64% de fracción $\text{C}_{15}\text{-C}_{17}$ a partir de aceite no comestible de jatrofa. La reacción se llevó a cabo usando 10 g de aceite y 0.5 g catalizador en un reactor semi-batch de 250 mL a una presión de 5 mbar (Asikin-Mijan, Lee, & Abdulkareem-Alsultan, 2017).

Gousi y col. Realizaron producción de diésel verde usando catalizadores co-precipitados de Ni- Al_2O_3 en un proceso libre de solvente a 310°C y una presión de hidrógeno de 40 bar en un reactor semi-batch con una relación volumen de aceite

(mL)/ masa de catalizador (g)” igual a 100. La conversión del aceite de girasol a hidrocarburos que mejor se obtuvo fue de 61% en peso del producto final con un catalizador cuyo contenido de Ni fue de 60% en peso (Gousi, Andriopoulou, & Bourikas, 2017).

Shi y col. realizaron la reacción de HDO con catalizadores Ni/HZSM-5 preparados por método de impregnación para convertir un reactante modelo, metil hexadecanoato, a alcanos líquidos. Su mejor resultado fue logrado con un catalizador Ni/HZSM-5 cargado al 5% en masa. Con conversión mayor al 90% de hidrocarburos C₅-C₁₆ con una selectividad de 83%. La reacción se llevó a cabo en un reactor semi continuo con 3 g de catalizador reducido y 30 g de aceite variando la presión de 2-6 mPa y temperaturas de 493-513 K durante tiempos de reacción de 1-5 horas (Shi, Liu, & Jiang, 2012).

2.3.3 Reacciones en fase gas.

La fase gas, producida a partir de la fase líquida con las reacciones de HDO, DCX y DCN, crean especies como CO₂, CO y agua. Estas moléculas en presencia de hidrógeno también sufren reacciones en fase gas como la metanación de CO, así como la de CO₂, además de la reacción de desplazamiento por agua.



Figura 2-5. Esquema de reacción de cambio agua-gas con datos termodinámicos (ΔG_{573} en kJ/mol a 1 bar) (Gosselink, Hollack, & Chang, 2013).

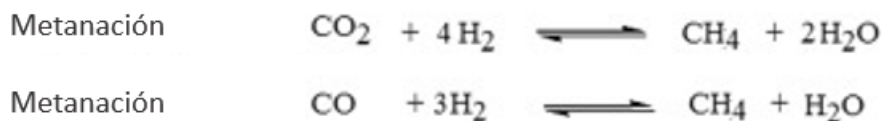


Figura 2-6. Esquema de reacción de metanación (Lestari, Maki-Arvela, & Beltramini, 2009).

Para los catalizadores con Ni, una de las principales desventajas es la alta actividad de la reacción de metanación que se presenta como un proceso alterno de gran consumo de hidrógeno, para los catalizadores de paladio se ha encontrado que la fase gaseosa es rica en CO y para los catalizadores azufrados bimetálicos la fase gaseosa es rica en H₂ (Kordulis, Bourikas, & Gousi, 2016)

2.4 Efecto del Disolvente.

Varios reportes muestran los efectos del tipo de disolvente utilizado en el proceso de HDO. Por ejemplo, en la reacción de HDO del metil estearato sin disolvente, se observó una actividad muy baja, no hubo producción de alcanos sino de macromoléculas en la superficie del catalizador debido al acoplamiento de reacciones entre intermediarios (Hermida, Abdullah, & Mohamed, 2015). En cambio, para experimentos de HDO de metil estearato con hexano en condiciones supercríticas, ($T_c=234.45^\circ\text{C}$, $P_c=30.2$ bar (NIST, 2017)); como disolvente, se obtuvieron conversiones del 99.5% de ácido esteárico y rendimientos del 95.7% a n-alcanos (Han, Sun, & Ding, 2010). La actividad se explicó considerando la gran difusividad del hexano en condiciones supercríticas que redujo la resistencia de transferencia de masa de los reactivos (incluyendo el hidrogeno) lo que facilitó el contacto con el catalizador. También se aprovechó que el solvente tiene alta solubilidad con alcanos. Esta solubilidad mejora la desorción de los alcanos generados en la superficie del catalizador, que ayudó a que las reacciones acopladas de los intermediarios alquil fueran efectivamente inhibidas. También la presencia en exceso de solvente hace la reacción de HDO lenta. (Hermida, Abdullah, & Mohamed, 2015).

Tomando en cuenta este último reporte, en este trabajo se eligió trabajar con decano. Para el decano, se tienen los siguientes valores para alcanzar las condiciones de fluido supercrítico: $T_c=344.65^\circ\text{C}$ y $P_c=21.1$ bar (NIST, 2017) por lo que operaremos en las condiciones de presión y temperatura adecuadas para la reacción.

2.5 Esquemas de reacción.

Kim y col. proponen un esquema para la reacción de desoxigenación que exhibe diferentes mecanismos para varios catalizadores que incluyen Pd, Ni, CoMoS y NiMoS bajo diferentes condiciones de reacción.

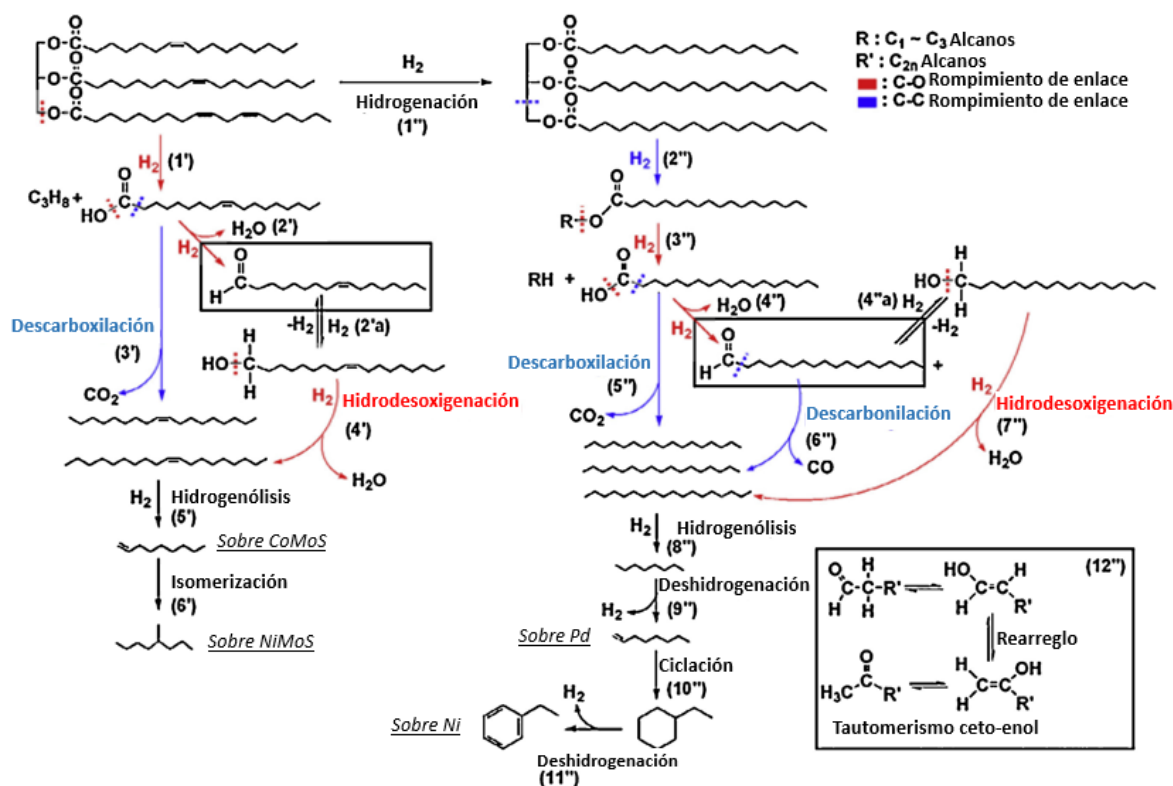


Figura 2-7. Vías de reacción para la desoxigenación catalítica sobre 4 diferentes tipos de catalizadores. (Kim, Han, & Lee, 2014).

El esquema de la figura 2-7 nos permite darnos una idea de la cantidad de compuestos posibles que resultan de las reacciones de HDO, DCX Y DCN partiendo de triglicéridos como materia prima y las modificaciones sucesivas a las que se ve expuesto el carboxilo como la reducción o la eliminación.

Para la variedad de compuestos presentes en el producto de reacción, debe tomarse en cuenta que los sitios ácidos de las zeolitas conducen a un decremento de la selectividad a hidrocarburos de cadena larga porque ocurren reacciones de hidroisomerización e hidrocrqueo (Kordulis, Bourikas, & Gousi, 2016).

3 Objetivos e hipótesis.

3.1 Objetivos generales.

Evaluar la factibilidad de producir diésel verde a partir del aceite de ricino haciendo uso de dos catalizadores, Ni(5% peso)/H beta y Ni(5% peso)/HZSM-5, bajo las mismas condiciones de reacción y comparar la cantidad obtenida.

3.2 Objetivos particulares.

- Sintetizar catalizadores Ni/zeolita por el método de impregnación incipiente.
- Determinar el tipo de productos de reacción del aceite de ricino que se obtiene al utilizar un catalizador Ni/zeolita para zeolitas con estructura diferente.
- Identificar los productos de reacción HDO, DCX y DCN y crear un programa de análisis en un cromatógrafo con detector FID.
- Estimar la conversión de los diferentes ácidos orgánicos, especialmente el ácido ricinoleico, para cada catalizador.
- Clasificar los productos de reacción de acuerdo con el número de carbonos en las moléculas.

3.3 Hipótesis.

Al someter aceite de ricino a condiciones de reacción para llevar a cabo la hidrodeshidrogenación, descarboxilación y descarbonilación en presencia de catalizadores de Ni soportado sobre zeolitas ácidas, se obtendrá un producto de composición similar al diésel.

4 Experimental.

4.1 Preparación de los catalizadores.

Las zeolitas utilizadas fueron la H beta [H-BEA] con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=300$ y la HZSM-5 [H-MFI] con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$. Los catalizadores Ni(5%)/Zeolita se prepararon por el método de impregnación incipiente con una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{PM}=290.81 \text{ g mol}^{-1}$).

La mezcla resultante fue secada en una cámara con desecador por 24 h a temperatura ambiente, después, se le evaporó el remanente de agua en horno a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por otro día. Esto con el fin de hacer menos brusco la salida del agua y evitar que el Ni saliera de los poros.

Para la activación (reducción del Ni), se cargó 0.1 g de catalizador Ni(5%)/Zeolita en una celda de vidrio donde se sometió a un incremento de temperatura de 5°C por minuto de la temperatura ambiente hasta 500°C una vez alcanzados, se mantuvo así por 4 horas mientras se hacía pasar un flujo de H_2 para generar la atmosfera reductora.

4.2 Actividad catalítica.

El reactor intermitente (Parr Instruments 4575B) de 500 mL fue cargado de 0.1 g de catalizador reducido y 60 mL de reactivo líquido, constituido por decano o aceite de ricino o la mezcla de ambos. Posteriormente el reactor fue cerrado y presurizado con H_2 hasta 48.26 bar (700 psia). El reactor se trabaja a 350°C ; y el periodo de calentamiento desde temperatura ambiente a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ fue de 30 min. Una vez acabada la reacción, se enfría lo más rápido posible a temperatura ambiente.

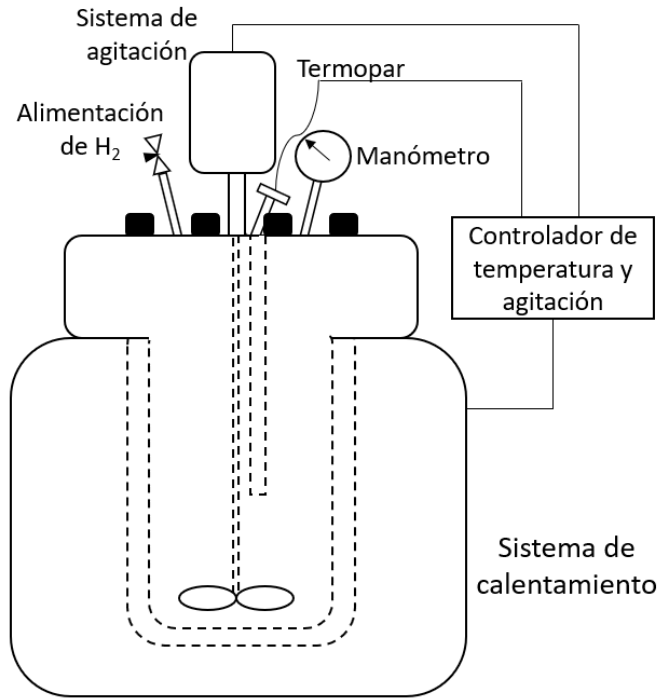


Figura 4-1. Diagrama del reactor Parr Instruments 4575B.

El reactor puede operar con una presión máxima de 345 bar (5000 psi) y una temperatura máxima de 500°C. El sistema cuenta con una válvula de aguja para la alimentación de hidrógeno al reactor, así como un termopar tipo j para medir la temperatura.

4.3 Reacciones realizadas.

En la Tabla 4-1 se presentan las reacciones realizadas a 350°C y con una presión inicial de 700 psia de hidrógeno.

Tabla 4-1. Reacciones.

Nombre de reacción	Catalizador (0.1 g)	Reactivos		Tiempo de reacción (h)
		Aceite de ricino (mL)	Decano (mL)	
Ni(5%)/H-BEA R20D40	Ni(5%)/H-BEA	20	40	0
Ni(5%)/H-MFI R20D40	Ni(5%)/H-MFI	20	40	0
Ni(5%)/H-BEA R20D40	Ni(5%)/H-BEA	20	40	0.5
Ni(5%)/H-MFI R20D40	Ni(5%)/H-MFI	20	40	0.5
Ni(5%)/H-BEA R20D40	Ni(5%)/H-BEA	20	40	1
Ni(5%)/H-MFI R20D40	Ni(5%)/H-MFI	20	40	1
Ni(5%)/H-BEA D60	Ni(5%)/H-BEA	0	60	1
Ni(5%)/H-MFI D60	Ni(5%)/H-MFI	0	60	1
H-BEA R20D40	H-BEA	20	40	1
H-MFI R20D40	H-MFI	20	40	1
R20D40	-	20	40	1
R60	-	60	0	1

Las reacciones se denominan por el catalizador y los volúmenes de reactivos que la componen:

- R20D40: 20 mL de aceite de ricino más 40 mL de decano.
- D60: 60 mL de decano.
- R60: 60 mL de aceite de ricino.

4.4 Caracterización del aceite.

El primer paso tomado fue determinar de qué tipo de ácidos grasos está compuesto el aceite de ricino utilizado en las evaluaciones catalíticas de nuestros catalizadores Ni(5%)/H-MFI y Ni(5%)/H-BEA. A esto se le llama caracterización del aceite.

Debido al tamaño molecular que presentan los triglicéridos, las técnicas de identificación, como la cromatografía de gases, presentan limitaciones para caracterizar los ácidos grasos. Diferentes estudios han demostrado que la reacción de los triglicéridos con metóxido de sodio da lugar a una alta conversión del aceite (96.6% en 1.5 horas) en la reacción de transesterificación de los ácidos grasos para la producción de metil ésteres de casi cualquier ácido graso (Chen, Lin, & Hsu, 2012).

Para la reacción de metoxidación se mezclan alcohol metílico con aceite de ricino en una relación molar de 30:1. La mezcla se calienta a 60°C y se agrega el metóxido de sodio que se disuelve completamente. La reacción es homogénea y se deja con agitación durante cuatro horas, tiempo suficiente para que la reacción llegue a conversiones mayores a 98%.

Los productos de la reacción se analizan en el espectrómetro de masas donde se cuantifica la cantidad de metil ésteres de ácidos grasos de donde es fácil deducir cuales son los ácidos grasos que originalmente constituyen los triglicéridos del aceite.

4.5 Técnicas de análisis del producto de reacción.

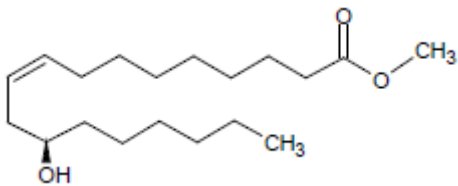
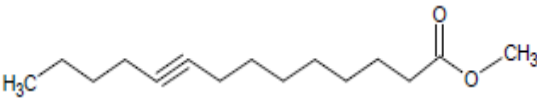
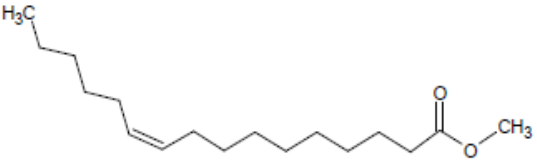
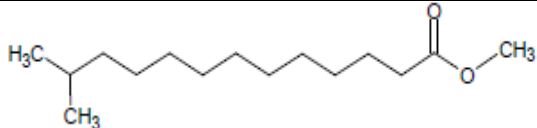
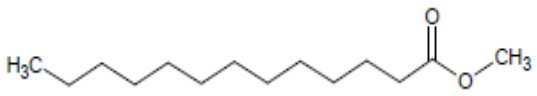
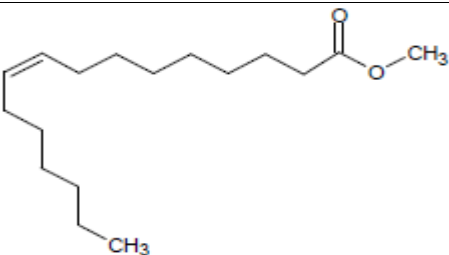
El producto de reacción se analizó por medio de un espectrómetro de masas Agilent Technologies 5977A acoplado a un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890B, para la identificación de las moléculas remanentes; también se realizó un análisis con un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A con un detector de ionización de flama (FID, por sus siglas en inglés) que nos permitió seguir la evolución en el tiempo de reacción y la semi cuantificación de las moléculas determinadas por espectrometría de masas. Para seguir la conversión del triglicérido se utilizó el infrarrojo Nicolet 6700 por transformada de Fourier (FT-IR) en la modalidad de reflectancia total atenuada (ATR). A los catalizadores y al soporte se les examinó en un analizador de área y porosidad Tristar 3000.

5 Resultados.

5.1 Caracterización del aceite de ricino: Reacción de metoxidación.

Esta caracterización se realizó para conocer la composición química del aceite original. Los resultados se presentan en la tabla 5-1.

Tabla 5-1. Caracterización de los metil ésteres productos de la transesterificación del aceite de ricino.

% mol	Nombre del compuesto	Estructura del compuesto
84.410	Metil éster de ácido [R-(Z)] 12-hidroxi-9-octadecenoico	
5.504	Metil éster de ácido 9-tetradecinoico	
4.658	Metil éster de ácido cis-10-pentadecenoico	
2.280	Metil éster de ácido 12-metil-tridecanoico	
1.809	Metil éster de ácido tridecanoico	
1.086	Metil éster de ácido (Z)-9-hexadecenoico	

Se determinó que los seis ésteres anteriores corresponden al 99.75% de la composición, el restante 0.25% se reparte en otros 22 ésteres distintos.

Con los datos normalizados y considerando los ácidos grasos libres en vez del metil éster, se obtuvo que el aceite de ricino que vamos a utilizar tiene la composición reportada en la tabla 5-2.

Es importante recordar que los triglicéridos se conforman por tres ácidos grasos unidos por un glicerol.

Tabla 5-2. Caracterización del aceite de ricino normalizada.

% mol	Nombre del compuesto	PM (g/mol)	PM del triglicérido (g/mol)
84.624	Ácido [R-(Z)] 12-hidroxi-9-octadecenoico	269	896
5.518	Ácido 9-tetradecenoico	210	719
4.670	Ácido cis-10-pentadecenoico	226	767
2.286	Ácido 12-metil-tridecanoico	214	731
1.814	Ácido tridecanoico	200	689
1.089	Ácido (Z)-9-hexadecenoico	240	809

El peso molecular del triglicérido se obtiene de la siguiente manera:

Para el ácido ricinoleico:

$$269 \frac{g \text{ de ácido graso libre}}{mol} * 3 + 89 \frac{g \text{ de glicerol}}{mol} = 896 \frac{g \text{ triglicerido}}{mol}$$

También con los datos de la metoxidación, obtenemos el peso molecular promedio del aceite \overline{PM} , aplicando un promedio ponderado de la fracción mol por el peso molecular del triglicérido.

$$\overline{PM} = 871.736 \frac{g}{mol}$$

5.2 Propiedades texturales de los catalizadores.

5.2.1 Área específica.

Se presentan los resultados del área específica en la tabla 5-3 para los soportes utilizados: zeolitas H-BEA y H-MFI, además de los catalizadores con contenido del 5% en peso de Ni.

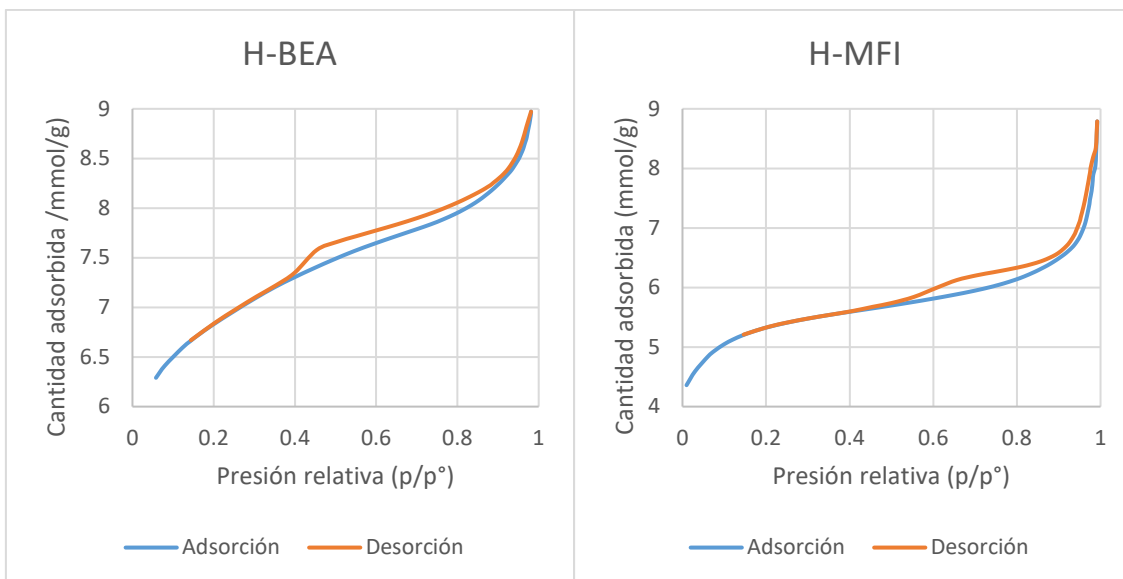
Tabla 5-3. Resultados de área específica.

	H-BEA	H-MFI	Ni(5%)/H-BEA	Ni(5%)/H-MFI
Área específica BET (m ² /g)	523	408	437	473

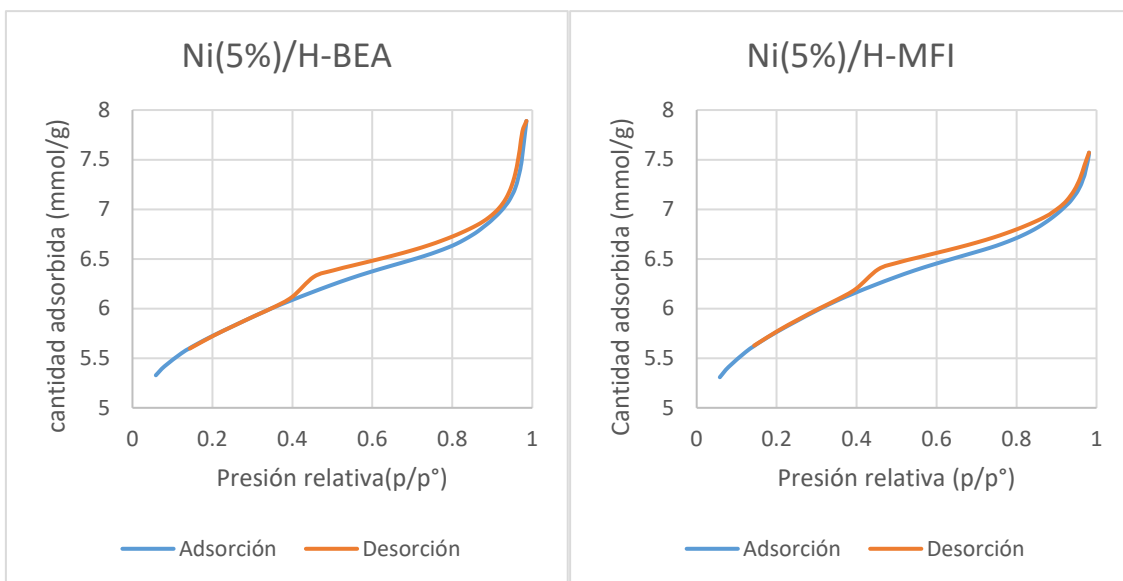
Los resultados generados nos demuestran que la superficie del soporte para la zeolita H-MFI (408 m²/g) es menor a la H-BEA (523 m²/g) es equivalente a lo reportado por el proveedor Zeolyst (400 y 520 m²/g, respectivamente) la relación de áreas no se mantiene una vez impregnado el Ni sobre el soporte. De acuerdo al fabricante la relación SiO₂/Al₂O₃ es de 80 para H-MFI y de 300 para H-BEA.

5.2.2 Isotermas de adsorción.

Se reportan a continuación las isotermas de adsorción obtenidas:

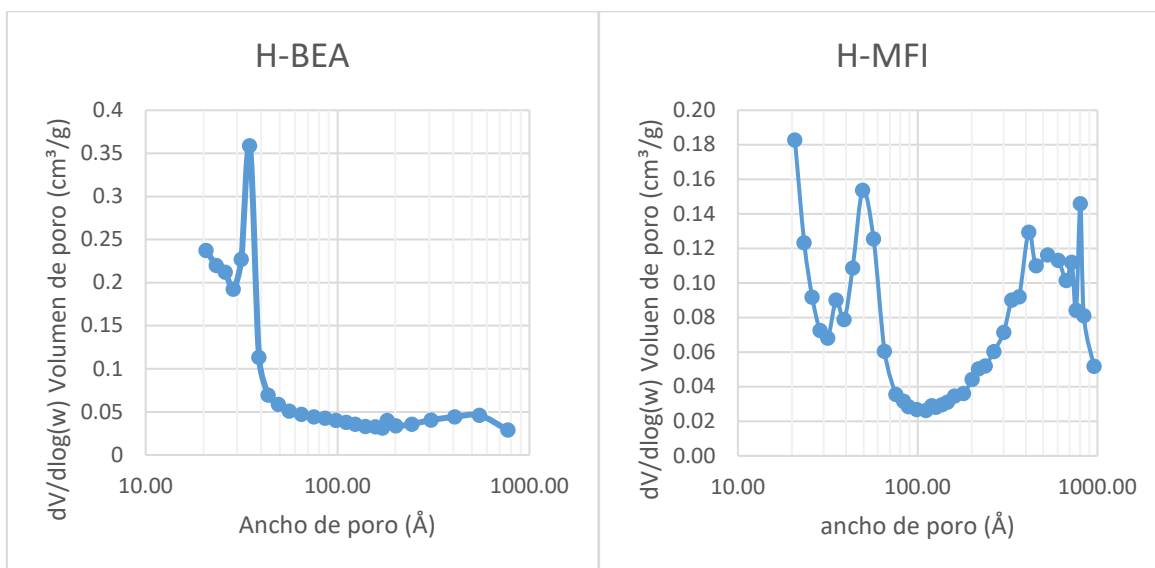


Gráfica 6-1. Isotermas de soportes.

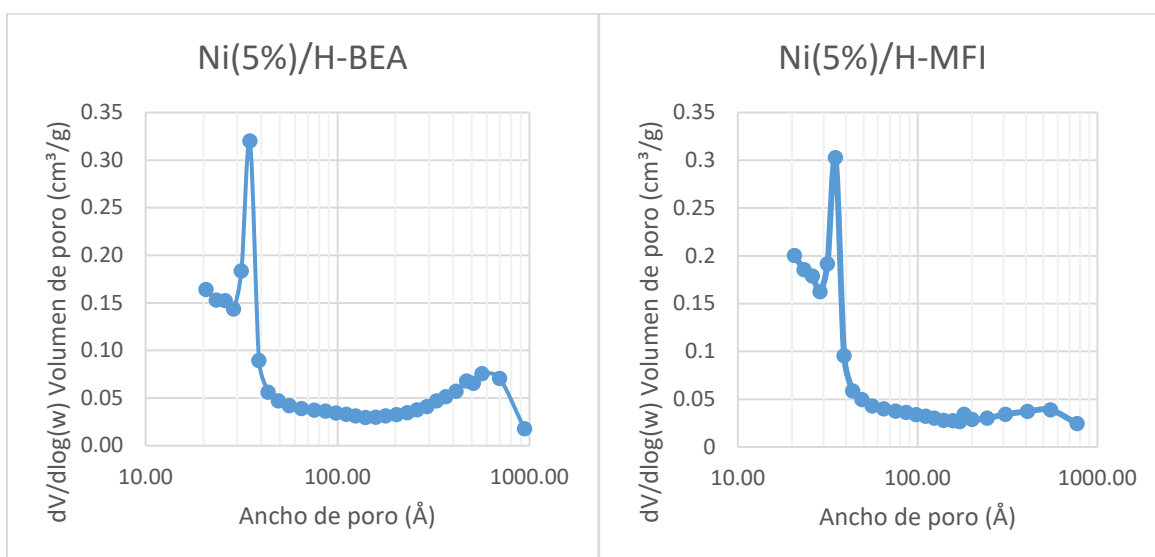


Gráfica 6-2. Isotermas de catalizadores.

5.2.3 Distribución de volumen de poros.



Gráfica 6-3. Volumen de poro para soportes.



Gráfica 6-4. Volumen de poro para catalizadores.

Para las isothermas y el volumen de poro, se puede observar un único cambio importante en los resultados: para el soporte de H-MFI y el catalizador Ni(5%)/H-MFI. Considerando que la única diferencia entre ambos es la adición de Ni, se considera el taponamiento parcial de los poros, que responde adecuadamente al cambio en los resultados.

Para la distribución del volumen de poro podemos observar que para ambos catalizadores se presenta el mayor aporte de volumen en el intervalo de ancho de poro 20 a 43 Å.

5.3 Cromatografía de gases-espectrometría de masas y cromatografía FID.

5.3.1 Espectros y cromatogramas.

Para la identificación de los reactivos y productos se utilizó la cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS), posteriormente se cuantificaron los compuestos con cromatografía de gases con un detector de ionización de flama (GC-FID).

El cromatógrafo de gases acoplado a masas tiene la capacidad de brindar la identidad de los compuestos que componen una mezcla, sin embargo, no resulta adecuado el uso continuo de este equipo debido al consumo de helio, que vuelve económicamente sensible su uso. Por el contrario, el uso de la cromatografía de gases con detector FID utiliza gases más baratos, pero carece de la identificación de moléculas.

Para obtener la correlación entre compuestos entre GC-MS y GC-FID se realizaron dos experimentos, ya que el tiempo de retención donde aparecen los picos no es la misma, pero el orden sí. Debido a esto, se puede hacer una relación gráfica entre los cromatogramas de ambos equipos, guiándose por los agrupamientos e intensidad de los picos.

A continuación, se muestra un ejemplo de los cromatogramas obtenidos de ambos equipos para la reacción de Ni(5%)/H-BEA con R20D40 durante 1 hora.

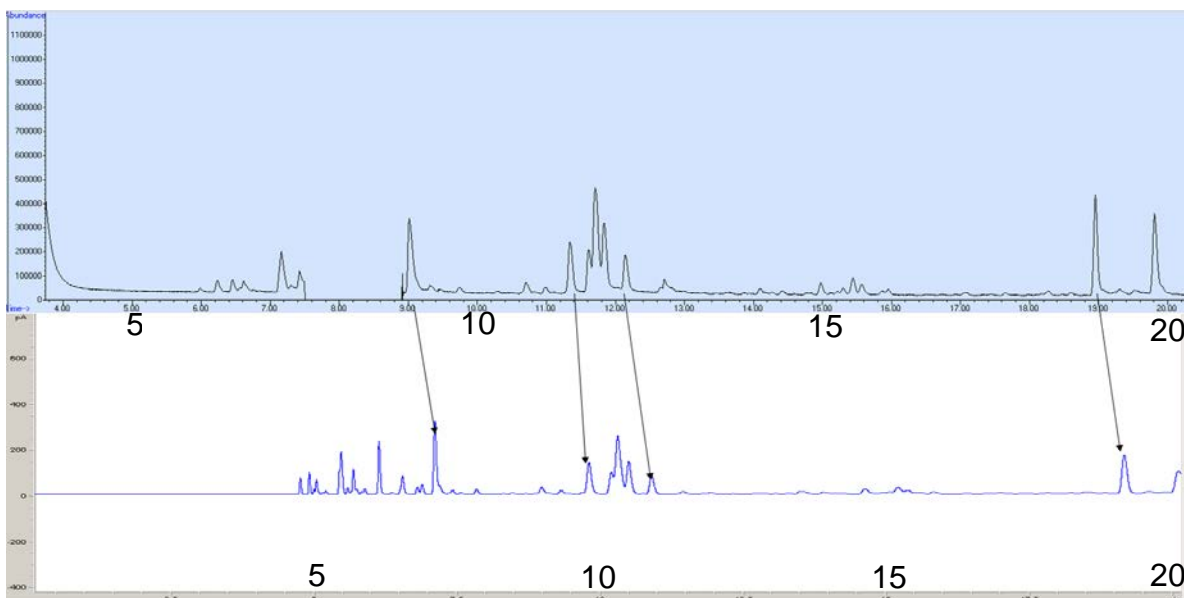


Figura 5-1. Cromatogramas GC-MS Y GC-FID de la reacción de Ni(5%)/H-BEA con R20D40 durante 1 hora, a 350°C y presión inicial de 700 psia, tiempo de retención: 20 min.

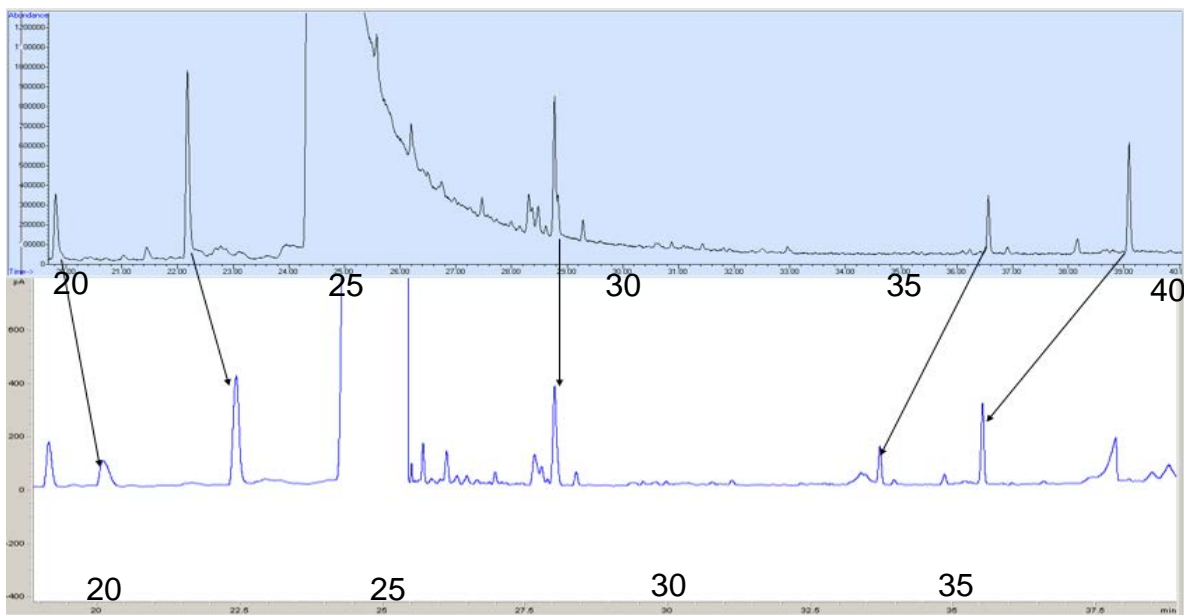


Figura 5-2. Cromatogramas GC-MS Y GC-FID de la reacción de Ni(5%)/H-BEA con R20D40 durante 1 hora, a 350°C y presión inicial de 700 psia, tiempo de retención: 40 min.

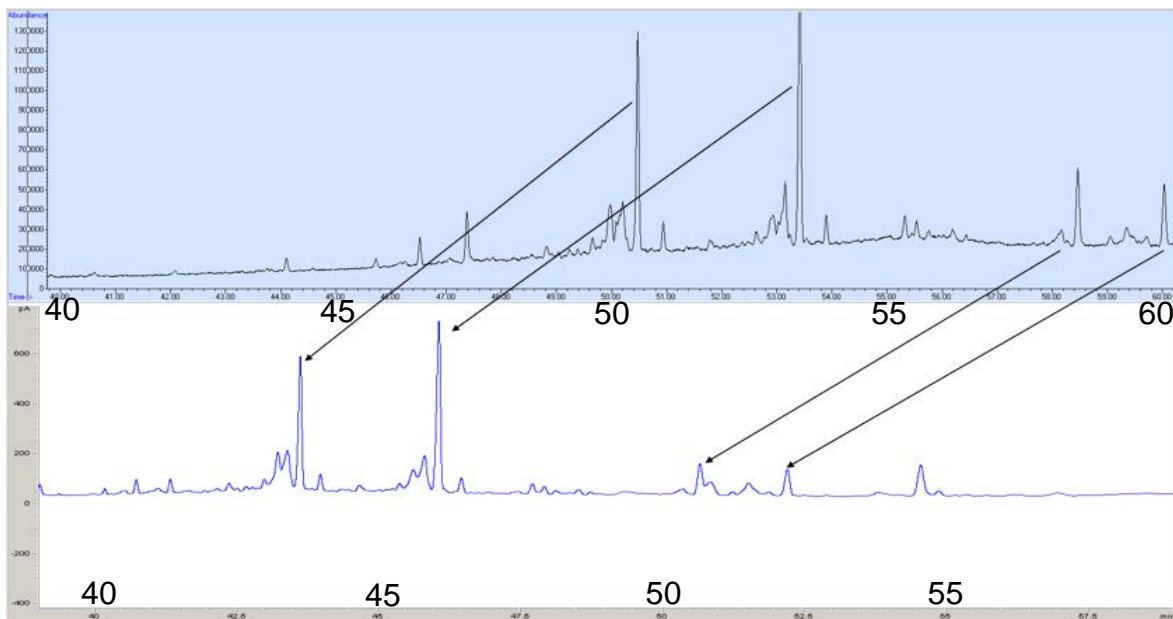


Figura 5-3. Cromatogramas GC-MS Y GC-FID de la reacción de Ni(5%)/H-BEA con R20D40 durante 1 hora, a 350°C y presión inicial de 700 psia, tiempo de retención: 60 min.

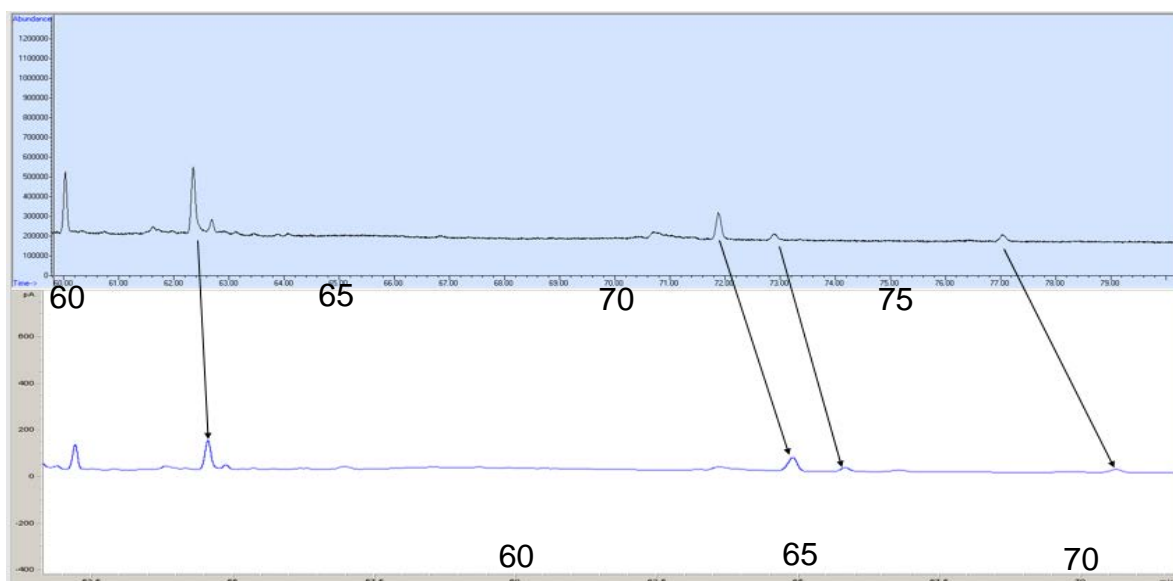


Figura 5-4. Cromatogramas GC-MS Y GC-FID de la reacción de Ni(5%)/H-BEA con R20D40 durante 1 hora, a 350°C y presión inicial de 700 psia, tiempo de retención: 75 min.

Debido a la gran cantidad de compuestos, se seguirá únicamente los compuestos que:

- 1) Tengan una cualidad en la lectura del espectrómetro masa mayor al 70. Con este criterio se asegura que la identidad de las moléculas, reportada por el espectrómetro masas, efectivamente es la que propone.
- 2) Su presencia se repita al menos en los dos experimentos evaluados en el espectrómetro de masas para confirmar la molécula como producto de la reacción.

Con estos dos criterios, los compuestos identificados e importantes para cada catalizador se dividen por fracción tipo gasolina (C₅-C₉), tipo diésel (C₁₆-C₁₉), y moléculas variadas, que no entraba en las dos pasadas clasificaciones, que sería tipo keroseno (C₁₀-C₁₅) y moléculas más pesadas que el diésel (C₂₀-en adelante).

Los resultados siguientes son los obtenidos del acoplamiento de los cromatogramas del GC-MS Y GC-FID para las reacciones de Ni(5%)/H-BEA con R20D40 durante 1 hora y Ni(5%)/H-MFI con R20D40 durante 1 hora.

1) Para el catalizador Ni(5%)/H-BEA:

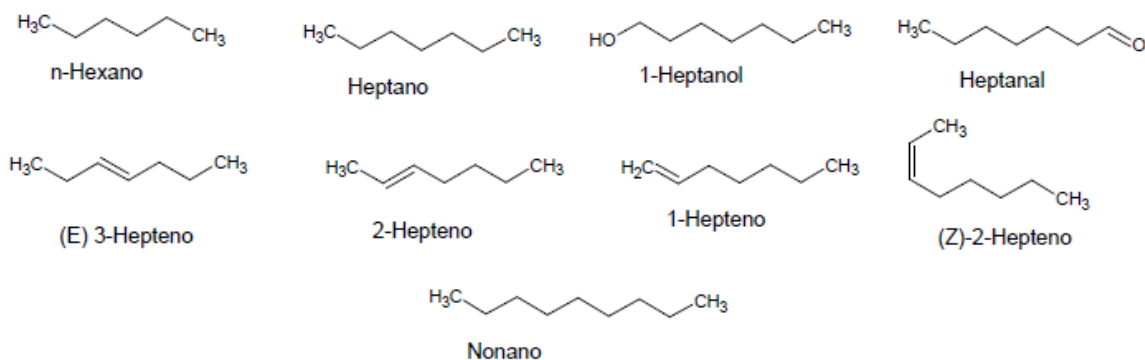


Figura 5-5. Moléculas a seguir en la fracción de gasolina para las reacciones catalizadas por zeolita H-BEA como soporte.

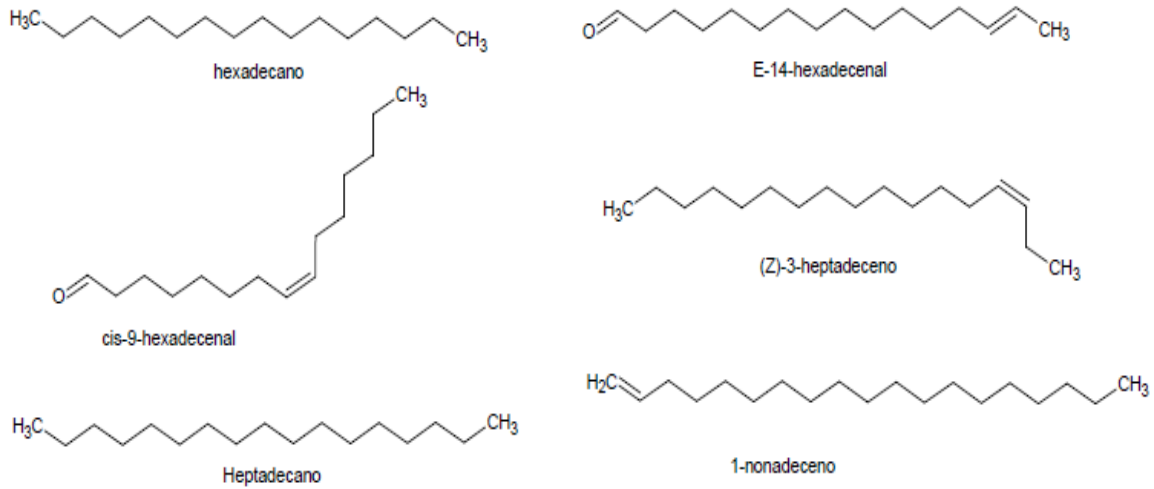


Figura 5-6. Moléculas a seguir en la fracción de diésel para las reacciones catalizadas por zeolita H-BEA como soporte.

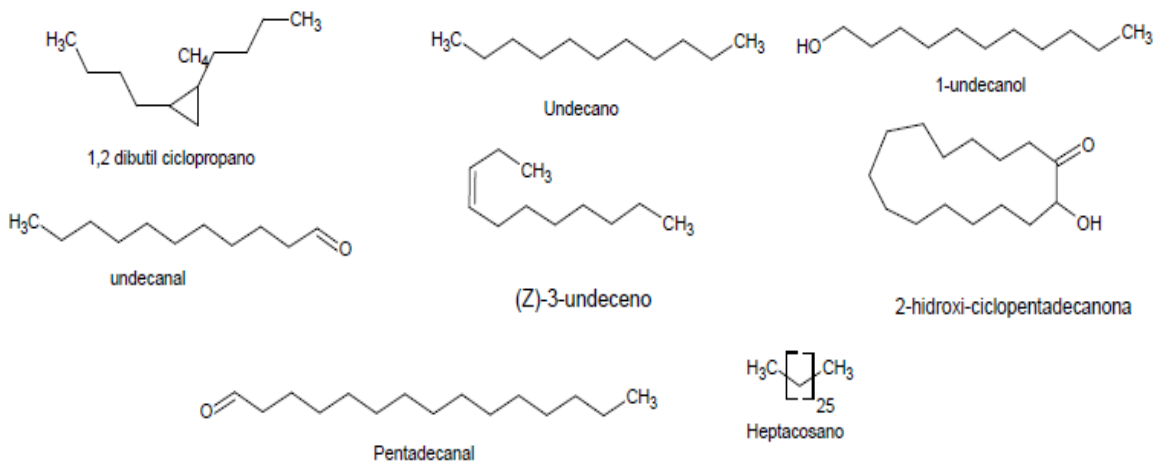


Figura 5-7 . Moléculas variadas a seguir para las reacciones catalizadas por zeolita H-BEA como soporte.

2) Para el catalizador Ni(5%)/H-MFI:

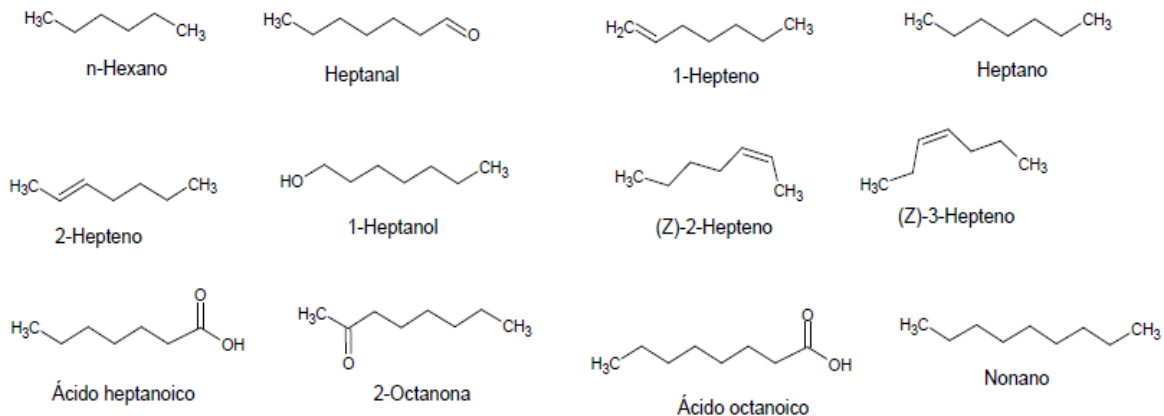


Figura 5-8. Moléculas a seguir en la fracción de gasolina para las reacciones catalizadas por zeolita H-MFI como soporte.

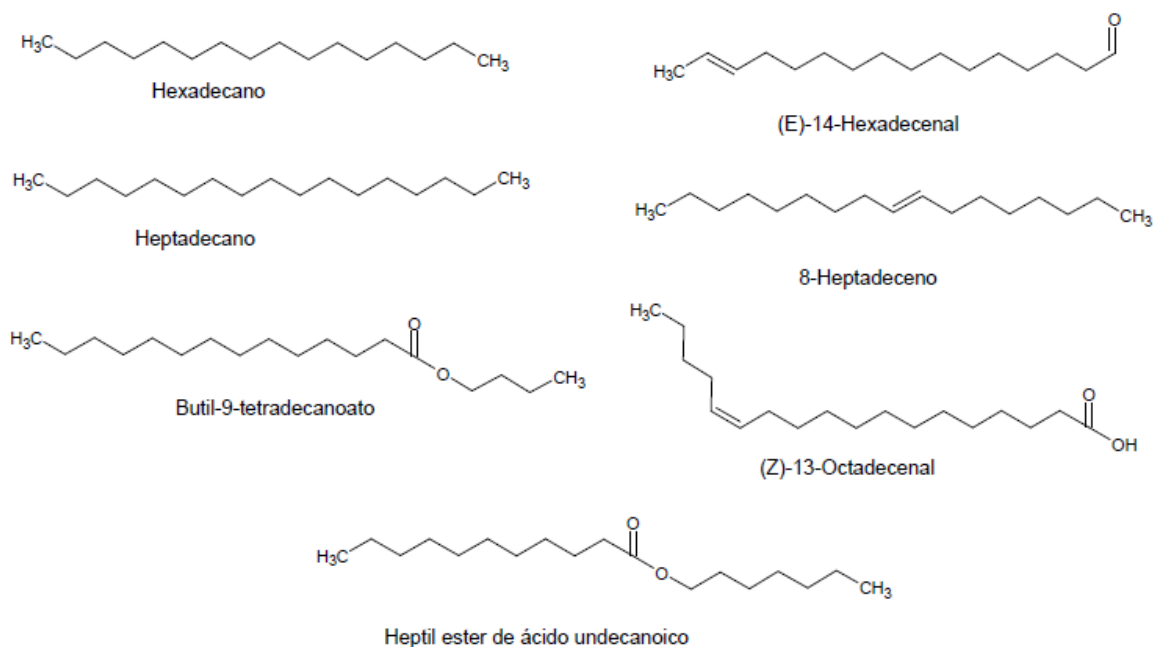


Figura 5-9. Moléculas a seguir en la fracción de diésel para las reacciones catalizadas por zeolita H-MFI como soporte.

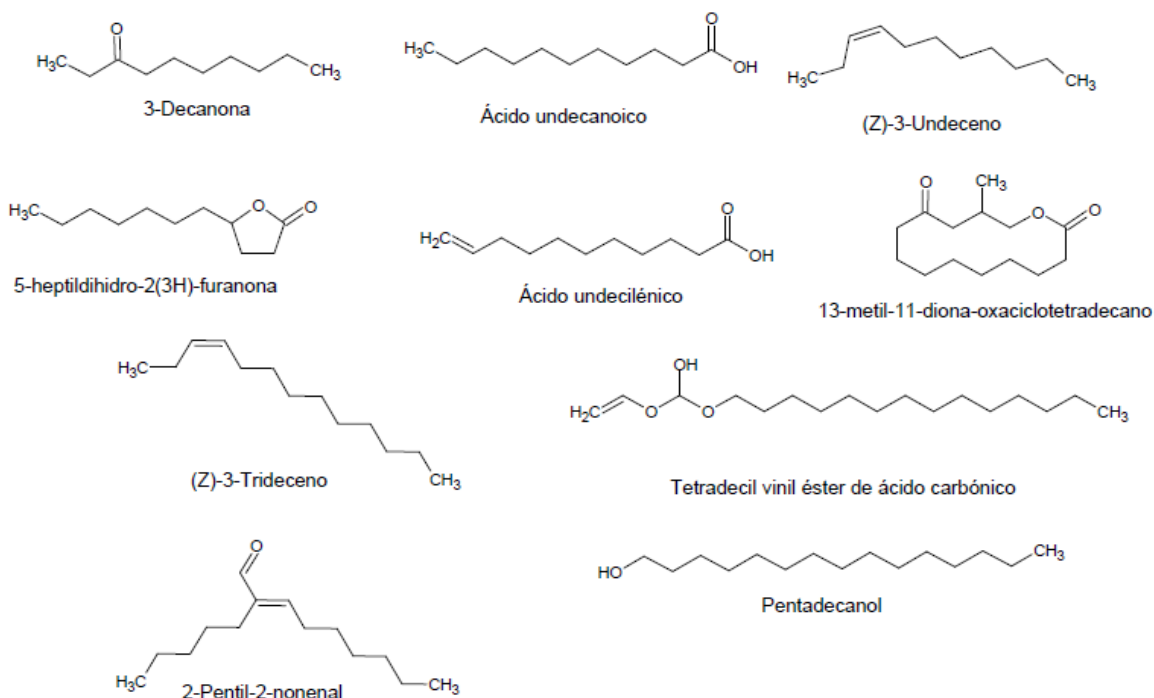
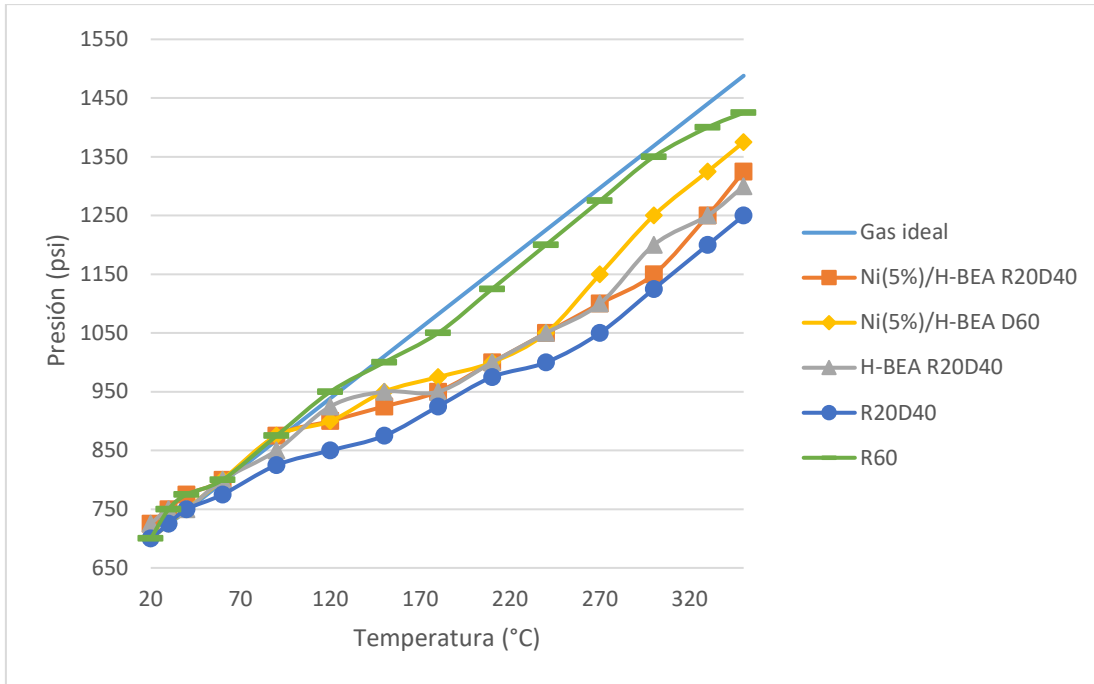


Figura 5-10. Moléculas variadas a seguir para las reacciones catalizadas por zeolita H-MFI como soporte.

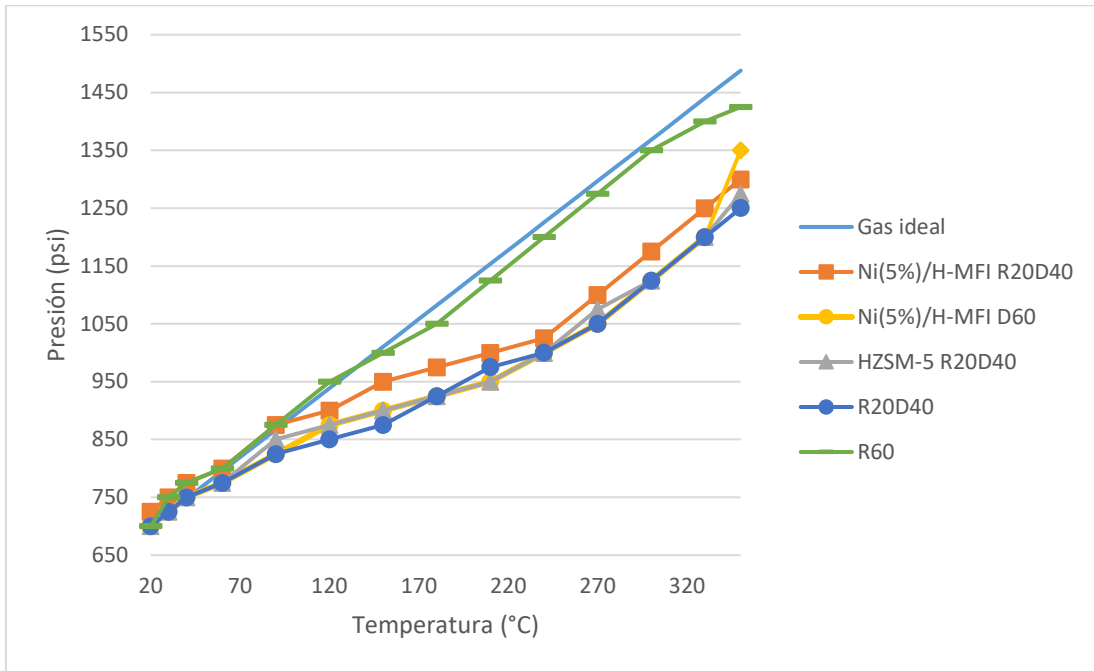
Las condiciones de reacción son las mismas para ambos experimentos, y se asume que la diferencia en los productos se da únicamente por el catalizador utilizado. Adicionalmente, se detecta la presencia de una amplia variedad de moléculas oxigenadas e insaturadas. Ambos tipos de compuestos no son deseables debido a la baja estabilidad oxidativa que brinda a nuestro producto de reacción.

5.4 Comportamiento de la presión y la temperatura en el precalentamiento.

Para cada reacción se siguió la variación de la presión con la temperatura. Esto fue porque se tienen reacciones que consumen hidrógeno. Y otras generan gases CO₂, producto de DCX; CO, producto de DCN; agua, producto de HDO y DCN; e incluso metano. La línea llamada de gas ideal representa el comportamiento de la presión, relacionado a las moles originalmente añadidas de hidrogeno dentro del reactor con ausencia de reacción química, debido al aumento en la temperatura.



Gráfica 6-5. Presión contra temperatura en precalentamiento para zeolita H-BEA.



Gráfica 6-6. Presión contra temperatura en precalentamiento para zeolita H-MFI.

Además de la curva de gas ideal, destacan las curvas R60 y R20D40 ambas sin catalizador. Estos dos experimentos los usamos de base para observar el rompimiento del aceite y la mezcla de reacción únicamente por el efecto de la temperatura.

Se puede concluir que el aceite de ricino se rompe poco por efecto térmico durante el precalentamiento, debido al comportamiento similar de la presión que se puede observar en las líneas de gas ideal y R60.

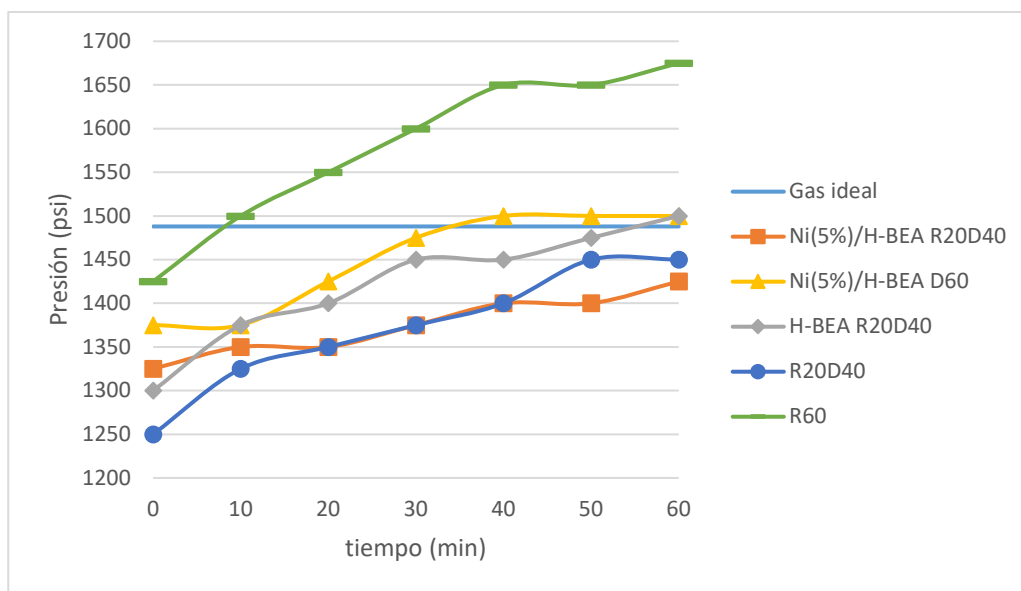
Para la mezcla R20D40 se observa una caída en la presión a partir de los 90°C que se explica por la solubilidad del H₂ en la mezcla de reacción, después observamos un cambio en la pendiente en la vecindad de los 180°C que podemos relacionar con el cambio de fase del decano de líquido a gas, ya que la temperatura normal de ebullición del decano es de 174°C. Como la presión del sistema es grande, se espera un aumento en la temperatura de ebullición.

Para las reacciones del soporte en ausencia de fase activa, se esperaba a priori que la presión final fuera más alta por la presencia de los sitios ácidos y la ausencia de Ni que facilitan el rompimiento de las cadenas de carbono (Kordulis, Bourikas, & Gousi, 2016), sin embargo, no se observa un comportamiento que destaque de los demás experimentos.

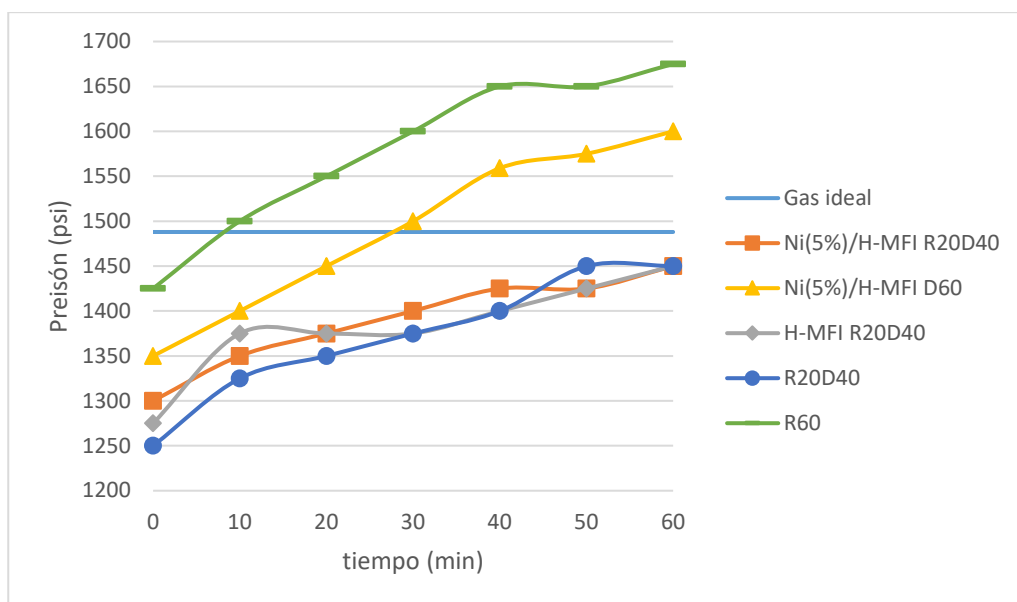
Tomando lo anterior en cuenta se puede apreciar que, con independencia del soporte, el consumo de hidrógeno comienza en la vecindad de los 90 °C hasta los 240°C, De acuerdo con la literatura, (Gosselink, Hollack, & Chang, 2013), es importante esta última temperatura ya que se reporta que la reacción de HDO se presenta en el intervalo 250-350°C. En nuestros experimentos se puede apreciar un comportamiento casi lineal. Lo que indica que la reacción no se presenta o, más probablemente, los coeficientes cinéticos son pequeños a esas temperaturas.

El comportamiento de la presión durante el precalentamiento nos brinda información sobre las fases líquida y gaseosa debido al cambio de fase y la formación de especies ligeras debido al hidrocraqueo.

5.5 Comportamiento de la presión en función del tiempo a la temperatura de reacción.



Gráfica 6-7. Presión contra tiempo a 350°C para zeolita H-BEA.



Gráfica 6-8. Presión contra tiempo a 350°C para zeolita H-MFI.

En las gráfica 6-7 y 6-8 se observa el comportamiento de las diferentes pruebas y el cambio en la presión durante el tiempo de reacción. También se observa la línea de la presión que daría el hidrogeno puro con la línea de gas ideal, como no cambia

la temperatura entonces no hay cambio de presión. Se puede observar que dos experimentos: a) la del craqueo térmico (sin catalizador) del aceite puro (curva R60) y b) la Ni(5%)/H-MFI D60 superan a la línea del gas ideal.

Para el aceite puro, a pesar de que al iniciar la reacción tenía una presión menor a la ideal, rápidamente alcanza mayor presión. El aumento de presión está asociado a la generación de gas. Esto indica que se rompe el aceite por la temperatura.

Para las pruebas con catalizador, se estudió la posibilidad del rompimiento del solvente decano más el catalizador ácido con las curvas Ni(5%)/H-BEA D60 y Ni(5%)/H-MFI D60. Ambas curvas llegan a valores arriba de la curva del gas ideal. Esto indica que el decano puro también se rompe; pero en menor medida que el aceite de ricino. En principio, las moléculas lineales más largas se rompen más fácilmente. Nótese que también se presenta un efecto de dilución con la presencia del disolvente (curva R20D40); pues se genera menos gas por hidrocraqueo.

Para las otras curvas se tienen altos consumos de hidrogeno que desemboca en la presión por debajo de la línea de gas ideal. Aunque después cuando el hidrocraqueo se presenta se empieza a recuperar la presión.

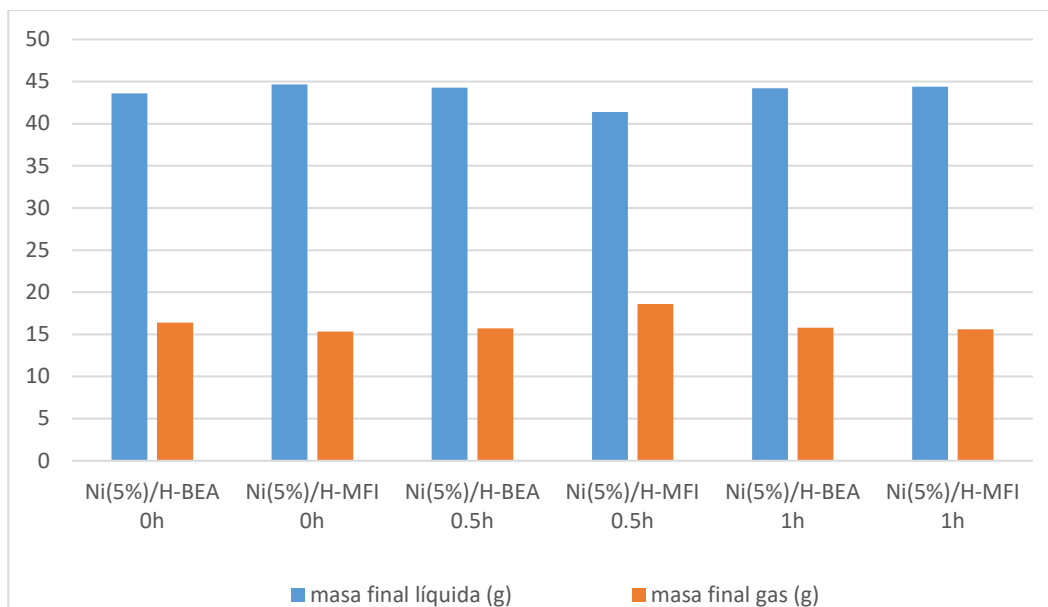
5.6 Balance de materia.

5.6.1 Cantidad de gas generado.

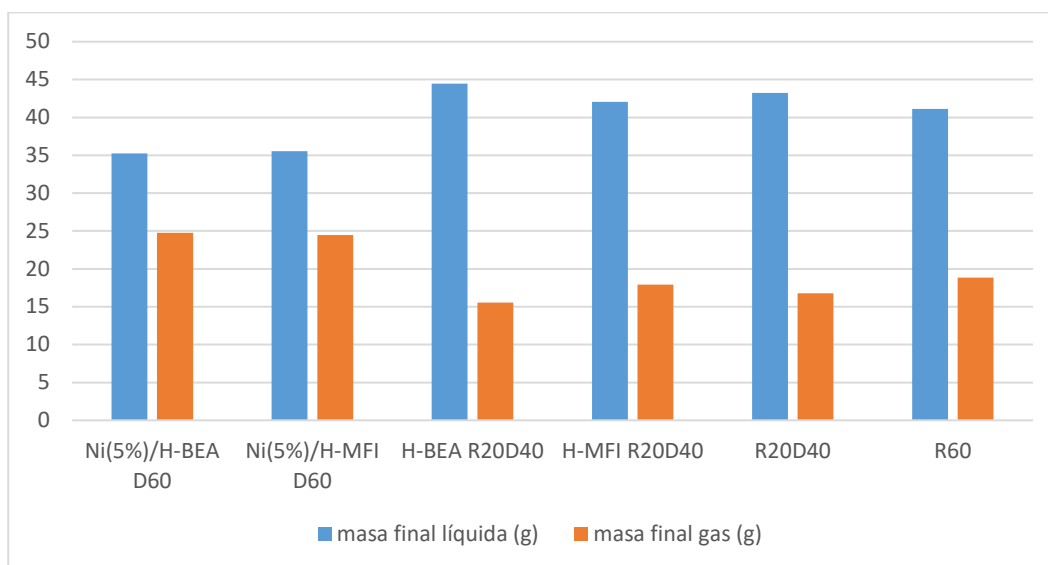
Para comparar la formación de hidrocarburos de cadena corta, menores a C₅, para los diferentes catalizadores se realizó un balance de masa.

La masa líquida inicial se fijaba en 60 g, al concluir la reacción se pesaba el producto líquido final y por diferencia se obtenía la cantidad que se liberó en fase gas.

En las gráfica 6-9 y 6-10 se presenta el rendimiento líquido y gaseoso en masa para distintos experimentos. En la gráfica 6-9 para los catalizados con Ni(5%)/zeolita variando el tiempo de reacción y en la gráfica 6-10 para experimentos control.



Gráfica 6-9. Balance de materia para reacciones catalizadas.



Gráfica 6-10. Balance de materia en reacciones control.

Las parafinas de $C_1:C_4$, producto del hidrocraqueo y la hidrogenólisis de los triglicéridos, están en fase gas a la temperatura de $25^\circ C$ y se liberan al ambiente con la despresurización del reactor, así como en su apertura. Esto explica la disminución de la masa final del líquido, compuesto de las cadenas de carbono mayores o iguales al pentano. También se eliminan CO_2 , CO y agua.

Los experimentos con mayor generación de parafinas ligeras (C₁:C₄) fueron Ni(5%)/H-MFI D60 y Ni(5%)/H-BEA D60, lo que tiene sentido al considerar el hidro craqueo consecutivo que genera moléculas de cadena corta a partir de las cadenas del disolvente (C₁₀) a las generadas por una molécula de ácido graso libre de ricinoleico (C₁₈).

Para las curvas donde se usó únicamente el soporte, no se observa un incremento en la generación de gas para el experimento H-BEA R20D40 comparándola con Ni(5%)/H-BEA R20D40, que se esperaría por la disminución de los sitios ácidos por presencia del Ni (Kordulis, Bourikas, & Gousi, 2016). Sin embargo, tal comportamiento sí se observa para el experimento H-MFI R20D40 comparándolo con Ni(5%)/H-MFI.

Considerando que la acidez de la zeolita H-MFI es mayor, se esperaría que la cantidad de gas generada en todas las reacciones que cataliza fuera mayor a la de la H-BEA. Sin embargo, esto no se observa de manera contundente. Las reacciones que nos muestran esta diferencia son las de H-MFI R20D40 y H-BEA R20D40, ya que la masa generada de gas por la zeolita H-MFI es mayor a 2 g, siendo una cantidad importante.

Los experimentos con variación de tiempo de los catalizadores Ni(5%)/H-MFI y Ni(5%)/H-BEA tienen un comportamiento muy parecido a excepción del experimento de 0.5 h para Ni(5%)/H-MFI que tuvo una mayor generación de fracción ligera, menores a C₅.

En el anexo 2, se muestra un ejemplo de balance de materia.

5.7 Calculo de conversión.

Para seguir la cinética de una reacción es necesario identificar la conversión del reactivo principal. El seguimiento en el consumo de los triglicéridos no se puede realizar por cromatografía, ya que al ser moléculas tan grandes muestran complicaciones en su detección. Debido a esto, se decidió seguir la conversión de los triglicéridos por espectroscopia del IR.

5.7.1 Infrarrojo (IR).

Los resultados de la espectrometría infrarroja por transformada de Fourier en la modalidad de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), nos ayudaron a cuantificar la desaparición del triglicérido.

En la gráfica 5-11, se muestran los espectros obtenidos en la región 1000 a 2000 cm^{-1} para pruebas a diferentes tiempos del producto de las reacciones catalizadas Ni(5%)/H-BEA R20D40 y Ni(5%)/H-MFI R20D40 respectivamente. Las zonas de interés es la banda ubicada en 1745 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento del carbonilo C=O para el enlace éster del ácido graso con el glicerol (figura 5-11).

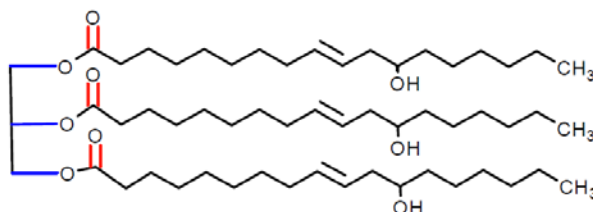
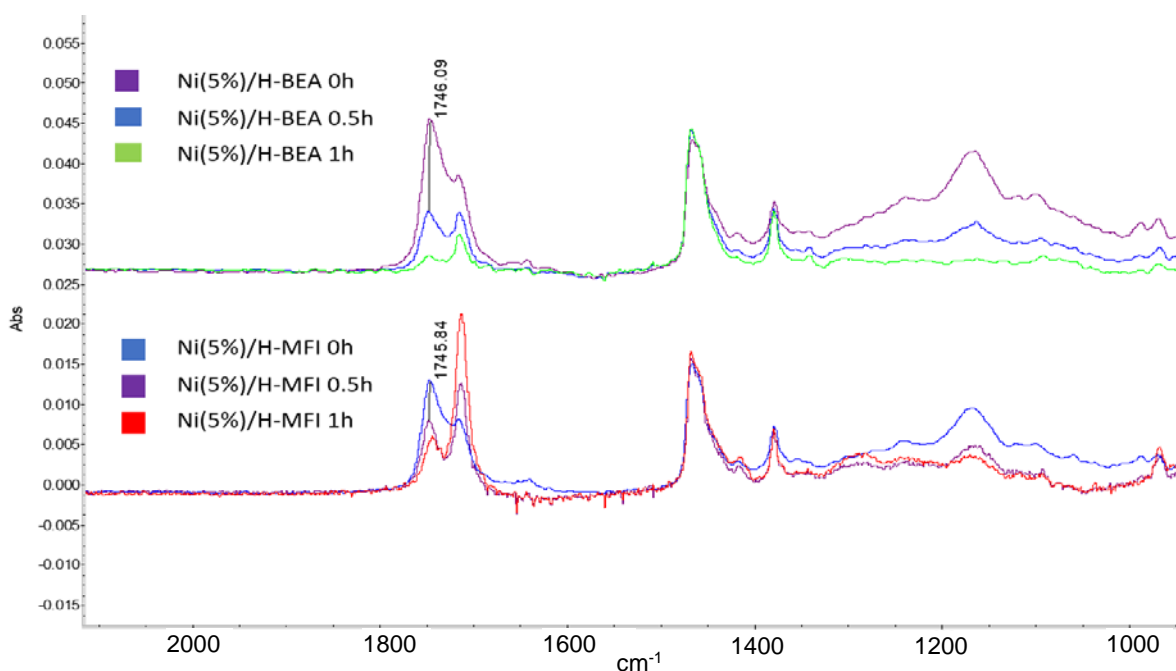


Figura 5-11. Triglicérido del ácido ricinoleico. Enlace éster en azul y carbonilo en rojo



Gráfica 5-11. Espectros infrarrojos en el intervalo de 1000-2000 cm^{-1} para las reacciones catalizadas por Ni(5%)/H-BEA y Ni(5%)/H-MFI.

La desaparición de la banda en 1745 cm^{-1} nos indica que se presenta el consumo de los triglicéridos. Realizando la calibración respectiva, utilizando la ley de Lambert y Beer, es posible determinar la conversión del triglicérido. Para ambos catalizadores se observan conversiones altas de triglicéridos (tabla 5-4); pero, el catalizador Ni(5%)/H-BEA tiene un avance mayor, ya que el pico asociado al enlace éster prácticamente desaparece

Tabla 5-4. Consumo de triglicéridos.

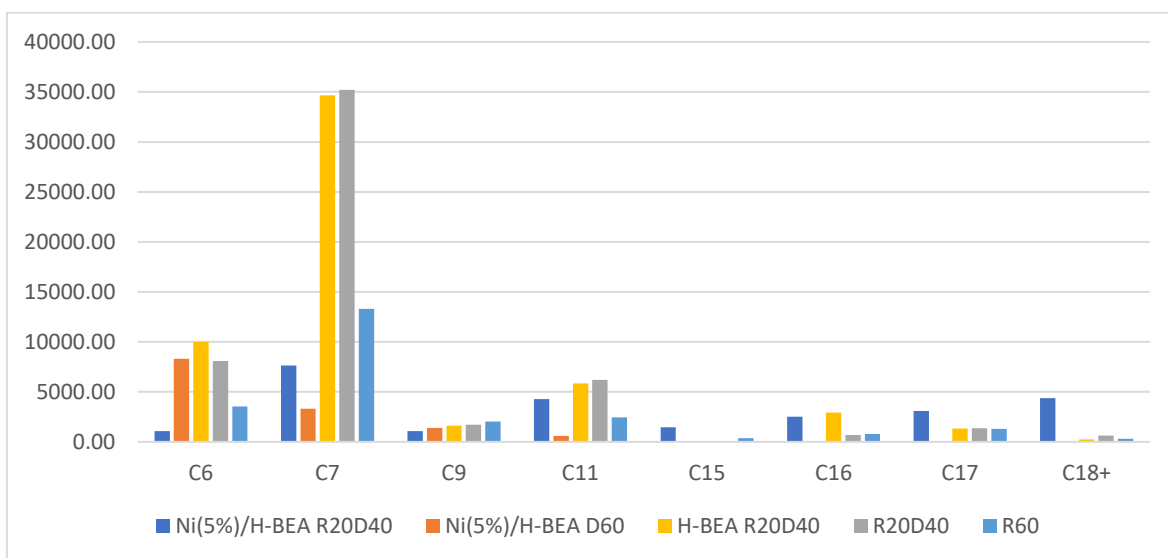
Conversión (X, consumo de triglicéridos)		
Tiempo (h)	Ni(5%)/H-BEA	Ni(5%)/H-MFI
0	0.640	0.735
0.5	0.865	0.834
1	0.987	0.905

Los resultados muestran que, durante el precalentamiento, representado por el tiempo de reacción de 0 horas, hubo un consumo de triglicéridos por encima del 50% en ambos catalizadores. la reacción que se sigue es la de hidrogenólisis del enlace éster que, partiendo del triglicérido como reactivo, da como producto tres ácidos carboxílicos y propano.

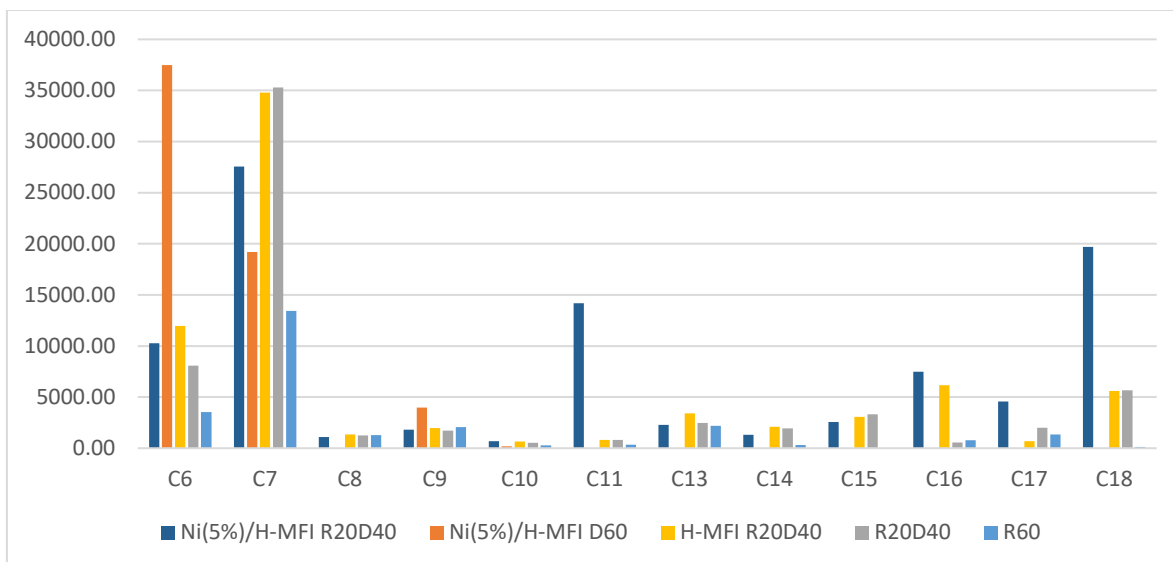
Ningún experimento muestra la conversión total de los triglicéridos.

5.8 Productos de reacción.

Junto con los resultados anteriores y la cuantificación con GC-FID es posible estudiar el desempeño del catalizador. Se debe señalar que se excluyen los resultados del decano porque es el solvente utilizado.



Gráfica 6-12. Áreas cromatográficas en reacciones control de 1 hora con zeolita H-BEA como soporte.



Gráfica 6-13. Área cromatográfica en reacciones control de 1 hora con zeolita H-MFI como soporte.

En las áreas cromatográficas se puede apreciar las fracciones que se muestran predominantes para ambos soportes, destacando la fracción de gasolina para la zeolita H-BEA como soporte, la fracción de gasolina y diésel para la zeolita H-MFI como soporte. Sin embargo, es necesario conocer los grupos funcionales que se presentan en las cadenas hidrocarbonadas. Se muestran a continuación.

Las tablas 5-5 y 5-6 presentan los compuestos y la evolución del porcentaje de área con la variación del tiempo reportada en los cromatogramas por análisis FID, las estructuras moleculares pueden observarse en la sección 5.3.2.

Es importante destacar que la cuantificación de los compuestos difiere respecto al grado de oxidación de la molécula analizada debido al funcionamiento del detector FID. Si se quisiera una comparación más fina, se requería una curva de calibración para cada una de las moléculas analizadas, que no corresponde con los objetivos de este trabajo. Pero para la comparación de mismo tipo de compuestos es un buen referente la cuantificación por área cromatográfica.

Tabla 5-5 Evolución del porcentaje de área de compuestos a evaluar para los experimentos Ni(5%)/H-BEA con variación de tiempo.

Compuestos	Tiempo (h)		
	0	0.5	1
n-hexano	3.80	5.40	4.20
1-hepteno	0.78	2.40	3.04
(E)-3 Hepteno	3.14	0.71	1.45
Heptano	8.21	4.08	5.46
2-hepteno	0.41	1.24	2.26
(Z)-2-hepteno	0.28	0.94	1.78
Heptanal	2.44	22.07	4.25
Nonano	1.80	3.01	4.25
1-heptanol	14.16	7.03	11.71
1,2 dibutil ciclopropano	1.03	1.72	2.53
(Z)-3-undeceno	9.42	0.57	1.04
Undecano	1.24	2.99	6.54
Undecanal	0.22	1.13	2.16
1-undecanol	2.12	0.95	4.44
hexadecano	3.54	22.09	0.82
(Z)-3-heptadeceno	3.68	1.17	3.28
heptadecano	5.24	5.04	8.83
1-nonadeceno	0.00	1.65	4.11
heptacosano	14.51	7.30	13.02
E-14-hexadecenal	4.00	2.18	6.03
2-hidroxi- ciclopentadecanona	12.91	4.08	3.13
cis-9-hexadecenal	5.01	0.79	2.49
pentadecanal	2.05	1.37	2.62

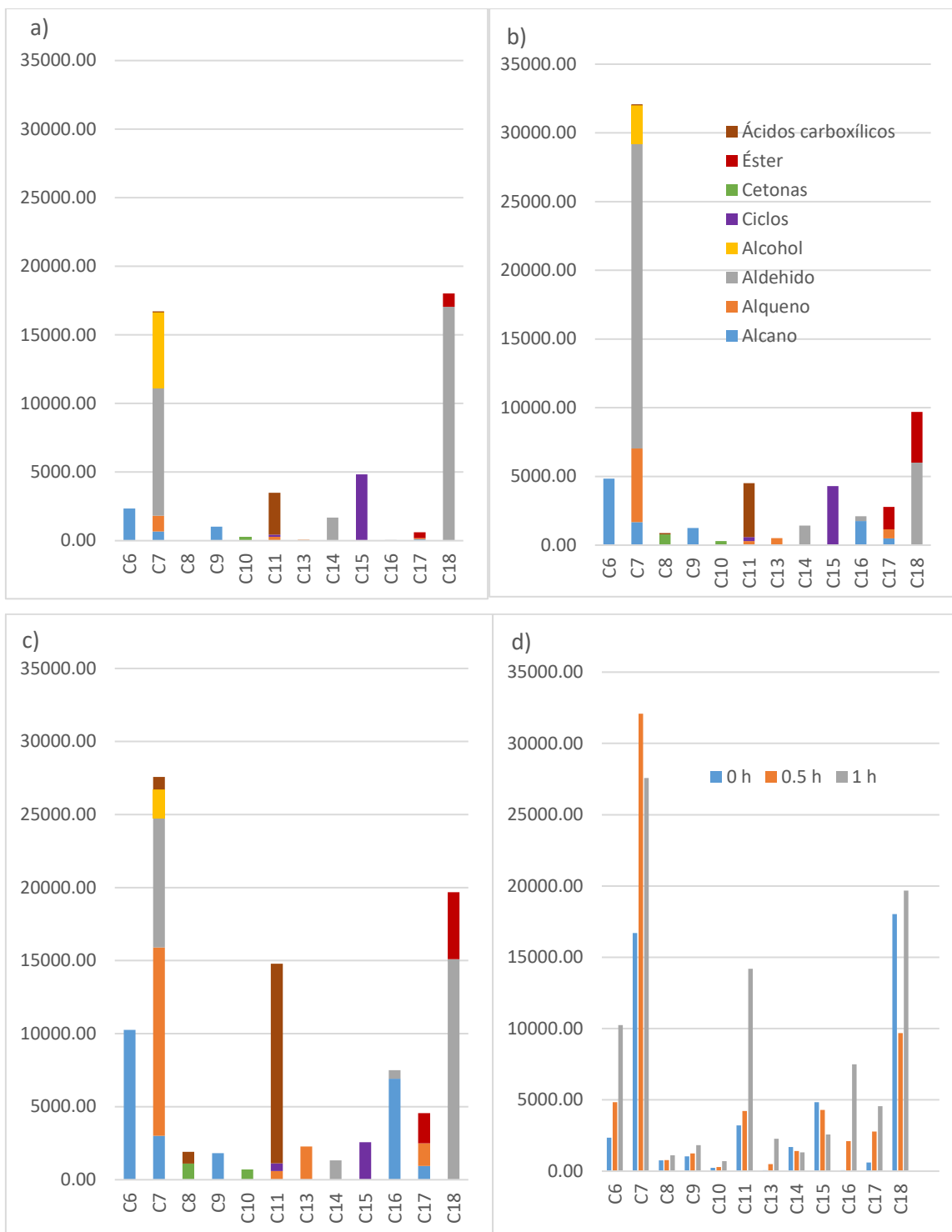


Gráfica 6-14. Áreas cromatográficas por grupos funcionales para las reacciones Ni(5%)/H-BEA R20D40 en función del tiempo. a) 0 horas, b) 0.5 horas, c) 1 hora y d) Comparación de 0 horas, 0.5 horas y 1 hora.

Se destacan cuatro grupos funcionales: aldehído, alcohol, alquenos y alcanos. Debido a que son moléculas intermediarias en las reacciones estudiadas. Para la reacción de HDO, los aldehídos y alcoholes como especies reducidas de los ácidos grasos libres que finalmente producirán alcanos. Para la descarboxilación y descarbonilación los productos siendo alquenos y alcanos.

Tabla 5-6 Evolución del porcentaje de área de compuestos a evaluar para los experimentos Ni(5%)/H-MFI con variación de tiempo.

Compuestos	Tiempo (h)		
	0	0.5	1
n hexano	4.71	7.50	10.8
1 hepteno	1.20	4.75	8.56
(Z)-3-hepteno	0.26	0.86	1.07
Heptano	1.34	2.60	3.17
2-hepteno	0.55	1.52	2.26
(Z)-2-hepteno	0.30	1.16	1.69
heptanal	18.62	34.31	9.31
Nonano	2.07	1.92	1.92
1 heptanol	11.11	4.33	2.08
2 octanona	1.52	1.21	1.17
Ácido heptanoico	0.14	0.11	0.9
(Z)-3-undeceno	0.57	0.45	0.63
Ácido octanoico	0.00	0.16	0.84
3-decanona	0.48	0.45	0.74
(Z)-6-trideceno	0.13	0.78	2.39
(Z)-13-octadecenal	34.21	9.28	15.9
ácido undecanoico	4.26	4.92	11.73
ácido undecilénico	1.87	1.15	2.66
5-heptildihidro-2(3H)-furanona	0.31	0.46	0.56
2-pentil 2-nonenal	3.39	2.19	1.39
hexadecano	0.04	2.71	7.28
8-heptadeceno	0.16	1.01	1.63
E-14-hexadecenal	0.07	0.54	0.61
heptadecano	0.23	0.77	0.99
tetradecil vinil ester de ácido carbónico	0.84	2.53	2.18
13 metil-11-diona-oxacicotetradecano-2	9.70	6.63	2.71
heptil ester de ácido undecanoico	1.64	4.28	3.85
butil-9-tetradecenoato	0.30	1.44	0.98



Gráfica 6-15. Áreas cromatográficas por grupos funcionales para las reacciones Ni(5%)/H-MFI R20D40 en función del tiempo. a) 0 horas, b) 0.5 horas, c) 1 hora y d) Comparación de 0 horas, 0.5 horas y 1 hora.

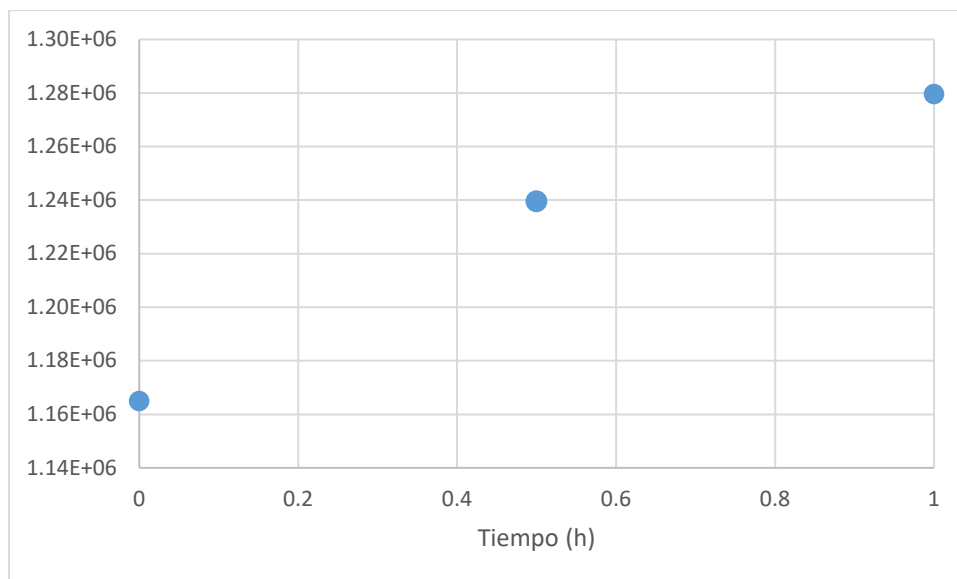
Para las reacciones con H-MFI, se observa una variedad más amplia de grupos funcionales, así como una mayor área cromatográfica.

Considerando la diferencia en la acidez de los catalizadores, se puede observar, en las gráfica 6-15 y 6-16, como el catalizador Ni(5%)/ H-BEA tiene mayor área cromatográfica de alcanos que el catalizador Ni(5%)/H-MFI. También se observa una mayor cantidad de área cromatográfica para grupos funcionales oxigenados para el catalizador Ni(5%)/H-MFI.

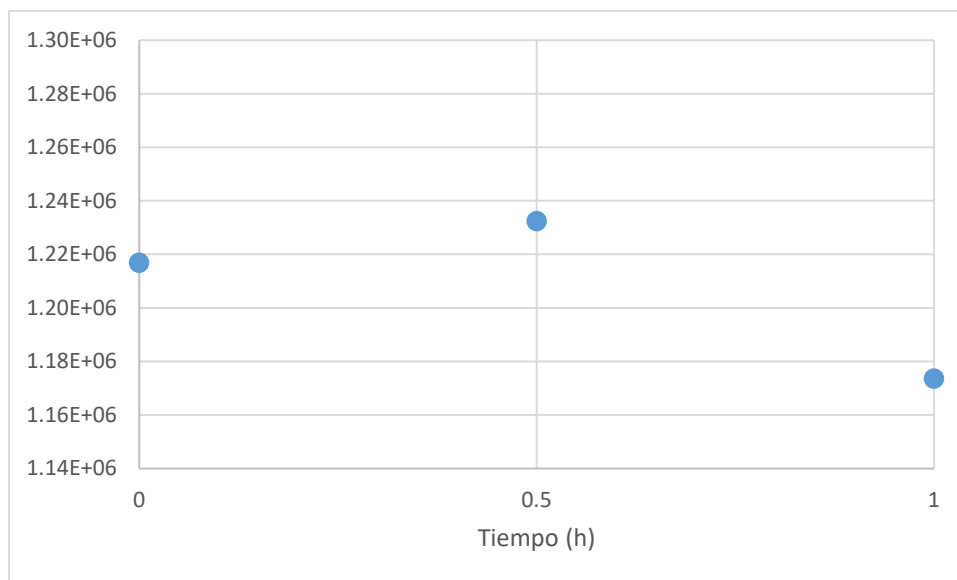
El área cromatográfica referente a las especies de aldehídos destaca dos posibles procesos importantes:

- Hidrocraqueo en el carbono 7 para la liberación de heptanal, que está unido al aldehído proveniente del parcialmente reducido ácido carboxílico del ácido graso. Que debe mostrarnos una importante área cromatográfica para cadenas C₁₁ (Producto de la HDO del ácido ricinoleico), y C₁₀ (producto de la DCX y DCN del ácido ricinoleico). Este comportamiento se observa más con el área cromatográfica para el catalizador Ni(5%)/H-MFI, justificado por su mayor acidez.
- Paso lento en la reducción del aldehído a alcohol para posterior reducción a alquilo que explica la importante área de octadecenal y la baja área en las parafinas esperadas de C₁₈, producto de HDO o C₁₇ producto de DCX O DCN.

Es importante recordar que, en un FID, la respuesta a moléculas oxigenadas generalmente decrece en el siguiente orden: alcoholes, éteres, aldehídos, cetonas> ésteres> ácidos. Entre más oxígeno por molécula, menor es la respuesta (Poole, 2012).



Gráfica 6-16. Área cromatográfica de decano para reacciones catalizadas por Ni(5%)/H-BEA.



Gráfica 6-17. Área cromatográfica de decano para reacciones catalizadas por Ni(5%)/H-MFI.

Otro aspecto importante es el comportamiento en el área del decano para ambos catalizadores; a la alza para Ni(5%)/H-BEA y a la baja para Ni(5%)/H-MFI que puede interpretarse de la siguiente manera:

- Ni(5%)/H-BEA: hidrocraqueo de las cadenas producto de la descarboxilación (C₁₇) para la generación de decano y heptanal, que está unido al aldehído proveniente del parcialmente reducido ácido carboxílico del ácido graso.
- Ni(5%)/H-MFI: hidrocraqueo del disolvente para la generación de especies más ligeras.

5.9 Esquemas de reacción propuestos.

Apoyándose en la literatura (Kordulis, Bourikas, & Gousi, 2016), (Pattanaik & Misra, 2017), el esquema de la Figura 2-7 y con la información de la estructura y los grupos funcionales presentes en las moléculas del aceite, se proponen las siguientes reacciones:

En el esquema no se presentan la totalidad de los compuestos encontrados, ya que solo se consideraron las reacciones de HDO, DCX Y DCN.

El proceso de producción de diésel verde es muy complejo debido a la cantidad de productos tan variados que se identificaron. Esto nos habla de reacciones paralelas que se presentan a la temperatura, presión y condiciones reductoras del sistema.

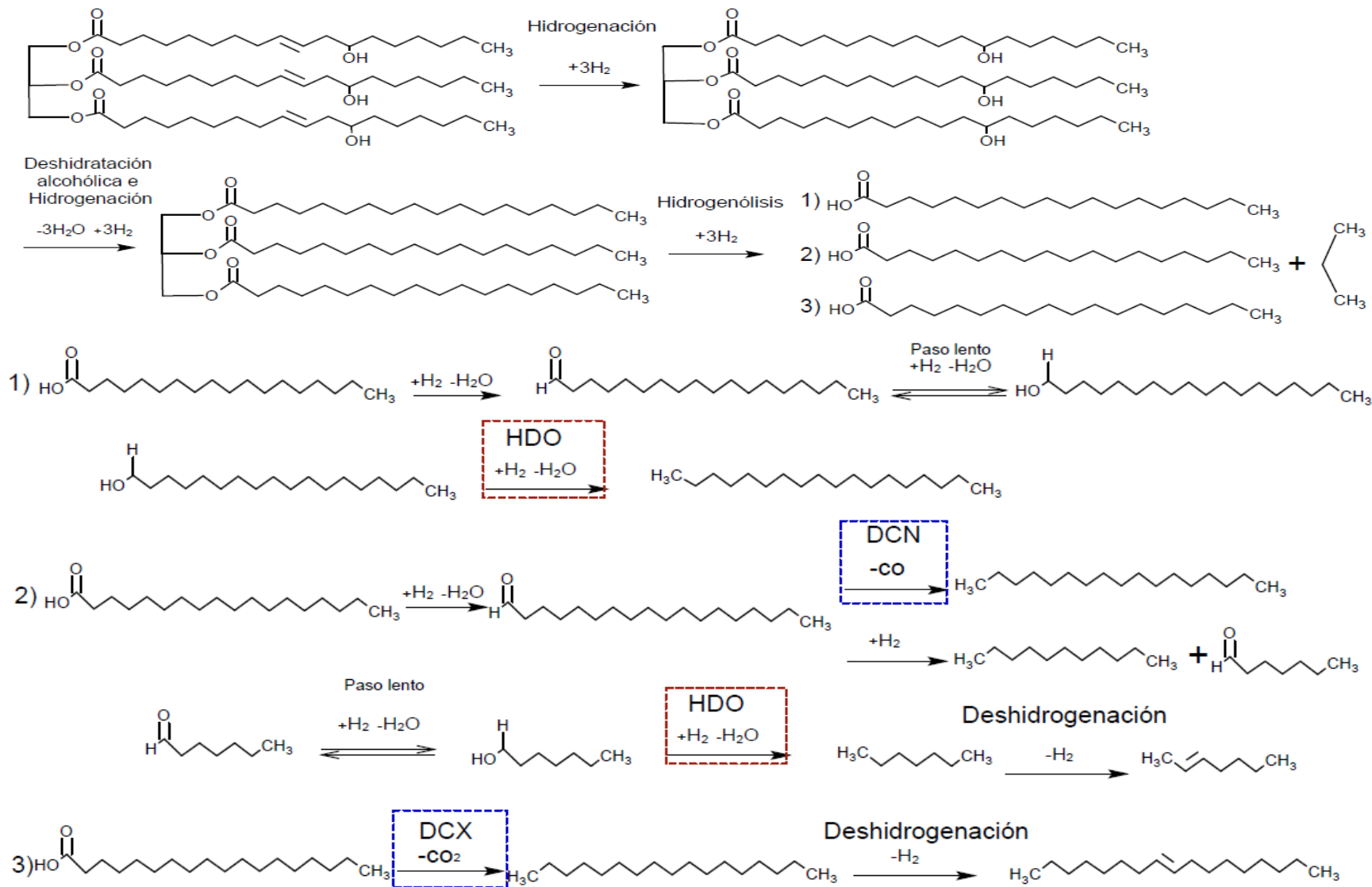


Figura 5-12. Esquema de reacción para el aceite de ricino

6 Conclusiones y perspectivas.

6.1 Conclusiones generales.

Los catalizadores evaluados presentan características destacables para llevar a cabo la reacción de hidrogenación, descarboxilación y descarbonilación.

Para el catalizador Ni(5%)/H-BEA, el avance en el consumo de enlaces éster, relacionado a los triglicéridos, es mayor que el de Ni(5%)/H-MFI. El área obtenida para las moléculas seguidas son menores en todas las cadenas C_n , comparando con el catalizador Ni(5%)/H-MFI. Sin embargo la producción de parafinas es mayor para el catalizador Ni(5%)/H-BEA, esto indica que el producto tendrá una mayor estabilidad oxidativa. Las reacciones de HDO, DCX Y DCN muestran una selectividad semejante, ya que el área de C_{17} y C_{18} , no muestra diferencias tan marcadas como los obtenidos por el catalizador Ni(5%)/H-MFI.

El catalizador Ni(5%)/H-MFI muestra una mayor cantidad de área, mejor selectividad a la fracción diésel ($C_{16}:C_{19}$), también una generación importante en la fracción gasolina ($C_6:C_9$), pero con notable presencia de compuestos oxigenados.

La reacción de HDO se ve favorecida por el catalizador Ni(5%)/H-MFI, pero muestra un avance parcial ya que en el área destaca el C_{18} en forma de octadecenal, que indica una reducción incompleta.

Los productos obtenidos de la reacción nos generan especies que se asemejan a diferentes fracciones del petróleo mineral. Desde las fracciones ligeras como gas natural ($C_1:C_4$) hasta fracciones como diésel ($C_{16}-C_{19}$) lo que indica la variedad de producción de combustibles verdes a partir de biomasa.

6.2 Conclusiones particulares.

El área de especies oxigenadas e insaturadas nos indica que deben hacerse modificaciones al proceso de reacción, desde aumento en el tiempo de reacción como el incremento en la presión de H_2 .

Se debe buscar un método para reducir la selectividad al hidrocraqueo, ya que las moléculas de interés en la fracción diésel se ven convertidas a gasolina o gas natural.

6.3 Perspectivas.

La producción de diésel verde aún se encuentra bajo investigación en búsqueda del mejor soporte, la identidad de la mejor fase activa, la cantidad de fase activa, uso de promotores, la mejor presión de hidrógeno para favorecer la HDO o la mejor atmósfera para favorecer la DCX o DCN, el abaratamiento de la materia prima, por mencionar algunos campos abiertos a la actividad ingenieril. Los pronósticos en la calidad de las condiciones atmosféricas globales no son las mejores si el modelo actual de uso de energéticos lo mantenemos vigente.

Anexo 1: Fundamentos de técnicas de análisis.

Fundamentos de análisis BET.

El área superficial es una de las características más importantes en materiales porosos, porque está estrechamente relacionado con el desempeño en muchas aplicaciones como el almacenamiento de gases, separación de gases y catálisis. El método Brunauer-Emmett-Teller basado en nitrógeno, es una de las formas más comunes de determinar áreas superficiales de materiales porosos, incluyendo a las zeolitas (Kim, Yoon, & Bae, 2016).

Ecuación A-1. Ecuación de BET

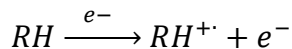
$$\frac{v}{v_m} = \frac{n}{n_m} = \frac{cx}{(1-x)[1+(c-1)x]} \quad x = \frac{P}{P_0}$$

La ecuación de BET nos permite conocer la cantidad de adsorbato presente en la monocapa y con los datos de adsorción obtener el área superficial. La ecuación puede linealizarse para obtener los datos de n_m (moles adsorbidos por gramo) y c (calor de adsorción de las multicapas) de la gráfica de $P/P_0/n(1-P/P_0)$ contra P/P_0 (Adamson, 1997).

Fundamentos de espectrometría de masas.

La espectrometría de masas es una técnica para medir la masa de una molécula. Además, es posible adquirir información sobre la identidad de una molécula midiendo la masa de los fragmentos que se producen cuando las moléculas se desintegran.

Se evapora una pequeña cantidad de muestra, que entra al espectrómetro de masas, allí es bombardeada por un haz de electrones de alta energía (típicamente 70 eV). Cuando un electrón de alta energía choca con una molécula orgánica expulsa un electrón de valencia y produce un radical catiónico.



El bombardeo por electrones transfiere tanta energía a las moléculas, que la mayor parte de los radicales-cación se fragmentan después de formarse, los fragmentos pasan a través de un cuadrupolo, dentro de un campo magnético intenso que los desvía en cantidades ligeramente distintas, de acuerdo con su razón de masa a carga (m/z). El campo magnético no desvía los fragmentos neutros y se pierden en las paredes del tubo, pero el espectrómetro clasifica los trozos con carga positiva y pasan a un detector que los registra en forma de picos en las distintas relaciones m/z . dado que z , suele ser 1, el valor m/z para cada ion es igual a su masa (McMurry, 2000)

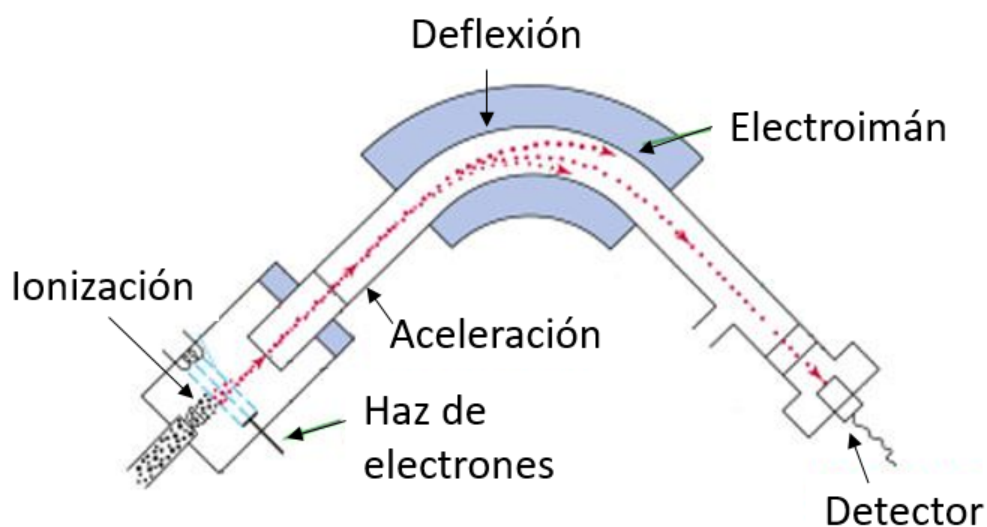


Figura A-1. Diagrama de espectrómetro de masas.

Fundamentos de cromatografía de gases.

La cromatografía de gases es una técnica de separación de componentes en mezclas cuyo propósito es obtener información acerca de sus componentes y cuantificarlos. La información obtenida de un análisis cromatográfico puede incluir un cromatograma (una imagen gráfica de la salida del detector), información acerca de las alturas y áreas de los picos en el cromatograma, su cuantificación y el tiempo de retención con su identidad molecular, etc. (Poole, 2012)

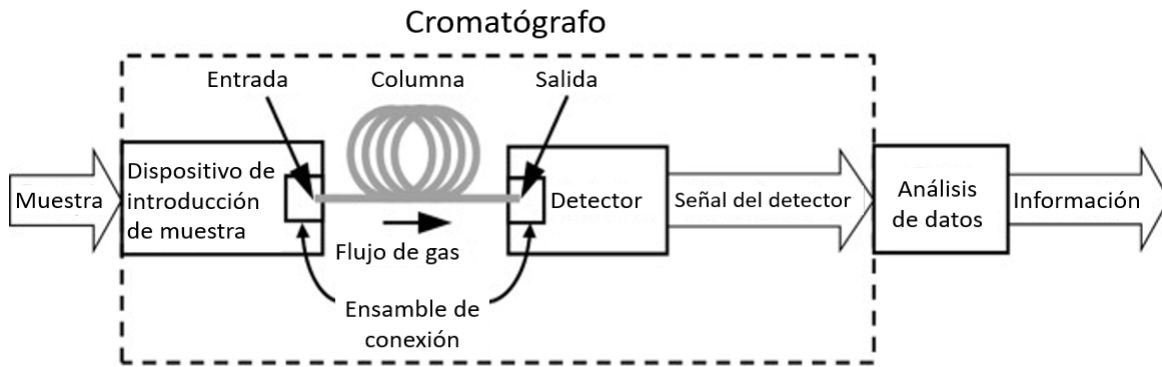


Figura A-2. Diagrama de bloques de un sistema cromatográfico (Blumberg, 2012).

Se usó un detector de ionización de flama (FID por sus siglas en inglés) que es un detector sensible a hidrocarburos que responde de manera lineal a la masa en átomos de carbono que fluye a través de él. Las medidas que realiza se deben a la ionización química de los hidrocarburos en una flama oxígeno-hidrógeno o aire-hidrógeno. Los hidrocarburos son detectados al medir la corriente de iones resultantes. (Washburn, Moorman, & Hamilton, 2005)

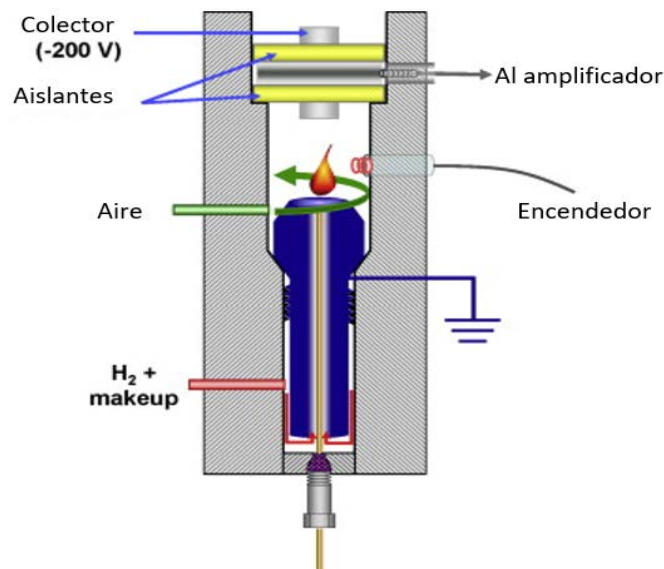


Figura A-3. Esquema de un FID típico. (Klee, 2012)

Todos los iones positivos son colectados por un colector parcialmente negativo causando un flujo de corriente que después es electrónicamente amplificada y

digitalizada. La relación de iones de carbono pasando por el detector es del orden de un ion por 10^6 átomos de carbono; que es suficiente para que el FID lo detecte.

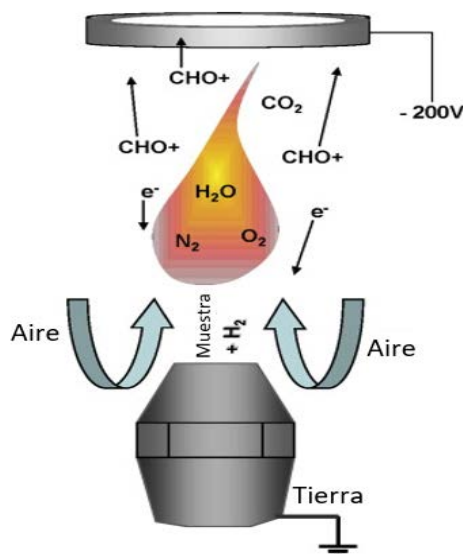


Figura A-4. Componentes de la muestra entran en combustión en la flama, generando iones positivos y electrones (Klee, 2012).

Los electrones fluyen en la dirección opuesta al detector al generarse una diferencia de potencial entre el colector y el quemador del FID de alrededor de -200V, y son mandados a tierra por el quemador. La recombinación de los iones positivos y los electrones es minimizada y la señal maximizada. (Holm, 1999)

Fundamentos de espectroscopía infrarroja.

La absorción de radiación infrarroja se limita en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra o gira. Sólo en estas circunstancias el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula y modificar la amplitud de alguno de sus movimientos. (Skoog, 2008)

La región infrarroja del espectro electromagnético cubre el intervalo desde $12\ 800\text{ cm}^{-1}$ hasta los 10 cm^{-1} ; pero, en los análisis de IR, la región más usada es de 4000 cm^{-1} hasta 670 cm^{-1} .

Todas las moléculas tienen cierta cantidad de energía distribuida en su estructura que hacen que los enlaces se estiren y contraigan, que los átomos oscilen y que se presenten otras vibraciones moleculares.

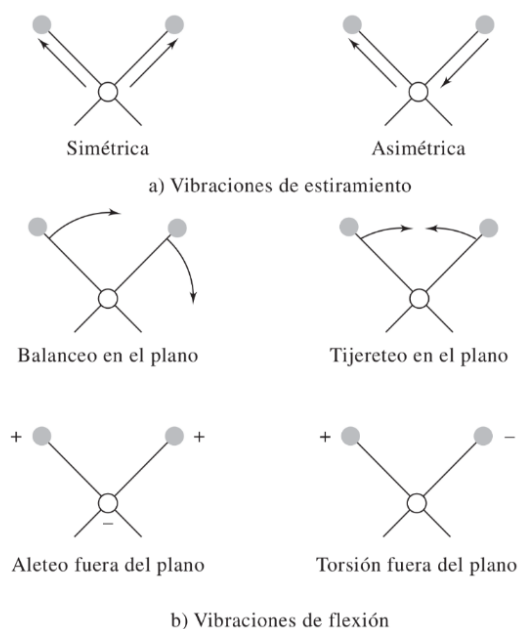


Figura A-5. Tipos de vibraciones moleculares.

La cantidad de energía que contiene una molécula no es una variable continua, sino cuantizada; debido a esto, una molécula solo se puede estirar o flexionar en determinadas frecuencias. Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, aumenta la amplitud de vibración molecular cuya frecuencia coincide con la de la radiación. Como cada frecuencia que absorbe una molécula corresponde a cierto movimiento molecular, se puede ver qué clases de movimientos tiene una molécula midiendo su espectro infrarrojo. (McMurry, 2000).

Anexo 2: Ejemplo de balance de masa para la fase gas.

Cálculo de moles iniciales de hidrógeno y aceite.

La gran cantidad de masa de fase gas generada en las reacciones corresponde a las moléculas generadas y consumidas en las reacciones. A continuación, se muestra un balance de materia de las posibles reacciones, si consideramos que la conversión es completa:

Datos experimentales para el H₂:

Volumen del reactor = 500 mL

Volumen del líquido de reacción = 60 mL

Volumen libre para el hidrógeno = 440 mL

Presión inicial de hidrógeno = 700 psia

Temperatura inicial = 20 °C

El número de moles iniciales de hidrogeno, sería considerando gas ideal.

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{\left(700 \text{ psi} * \frac{1 \text{ atm}}{14.7 \text{ psi}}\right) * 0.44 \text{ L}}{0.082 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}} (20^\circ\text{C} + 273.15)} = 0.87 \text{ moles de H}_2$$

Las moles iniciales de hidrógeno son 0.87 moles.

Para el Aceite ricinoleico se tienen los siguientes datos experimentales:

Volumen de aceite de ricino= 20 mL

Densidad del aceite= 0.903 g/mL

Peso molecular promedio del triglicérido= 871.74 g/mol

El número de moles iniciales del triglicérido sería considerando el peso molecular promedio del aceite:

$$20 \text{ mL de aceite} * 0.903 \frac{\text{g}}{\text{mL}} * \frac{1 \text{ mol}}{871.74 \text{ g}} = 0.021 \text{ moles de triglicérido}$$

Con las moles de hidrógeno y de triglicéridos iniciales pueden utilizarse en acoplarse el balance de masa con el esquema de reacción propuesto en la figura 5-12.

Reacciones.

1) Hidrogenación

En 0.021 moles de triglicéridos de ácido ricinoleico, hay 0.063 moles de insaturaciones por lo tanto se consumen 0.063 moles de H₂

$$\begin{aligned} 0.87 \text{ moles de } H_2 - 0.063 \text{ moles de } H_2 \text{ consumidos} \\ = 0.807 \text{ moles de } H_2 \text{ restantes} \end{aligned}$$

2) Deshidratación alcohólica e hidrogenación

Generación de 0.063 moles de agua y consumo de 0.063 moles de H₂

$$\begin{aligned} 0.807 \text{ moles de } H_2 - 0.063 \text{ moles de } H_2 \text{ consumidos} \\ = 0.744 \text{ moles de } H_2 \text{ restantes} \end{aligned}$$

Generación de 0.063 moles de H₂O

$$0.063 \text{ moles de } H_2O * \frac{18 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1.134 \text{ g}$$

3) Hidrogenólisis

Generación de 0.021 moles de propano y consumo de 0.063 moles de H₂

$$0.744 \text{ moles de } H_2 - 0.063 \text{ moles de } H_2 \text{ consumidos} \\ = 0.681 \text{ moles de } H_2 \text{ restantes}$$

Generación de 0.021 moles de propano

$$0.021 \text{ moles de } C_3H_8 * \frac{44 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0.924 \text{ g}$$

4) Reducción parcial del ácido octadecenoico

Generación de 0.042 moles de agua y consumo de 0.042 moles de H_2

$$0.681 \text{ moles de } H_2 - 0.042 \text{ moles de } H_2 \text{ consumidos} \\ = 0.639 \text{ moles de } H_2 \text{ restantes}$$

Generación de 0.042 moles de H_2O

$$0.042 \text{ moles de } H_2O * \frac{18 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0.756 \text{ g}$$

5) Descarboxilación

Generación de 0.021 moles de CO_2

$$0.021 \text{ moles de } CO_2 * \frac{44 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0.924 \text{ g}$$

6) Reducción parcial del octadecenal

Generación de 0.021 moles de agua y consumo de 0.021 moles de H_2

$$0.639 \text{ moles de } H_2 - 0.021 \text{ moles de } H_2 \text{ consumidos} \\ = 0.618 \text{ moles de } H_2 \text{ restantes}$$

Generación de 0.021 moles de H₂O

$$0.021 \text{ moles de } H_2O * \frac{18 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0.378 \text{ g}$$

7) Descarbonilación

Generación de 0.021 moles de CO

$$0.021 \text{ moles de } CO * \frac{28 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0.588 \text{ g}$$

8) Hidrodesoxigenación

Generación de 0.021 moles de agua y consumo de 0.021 moles de H₂

$$\begin{aligned} 0.618 \text{ moles de } H_2 - 0.021 \text{ moles de } H_2 \text{ consumidos} \\ = 0.597 \text{ moles de } H_2 \text{ restantes} \end{aligned}$$

Generación de 0.021 moles de H₂O

$$0.021 \text{ moles de } H_2O * \frac{18 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0.378 \text{ g}$$

Con las reacciones pasadas se tiene:

Consumo total de H₂= 0.273 moles

Masa agregada a la fase gas= 5.082 g

Debe considerarse que en el balance realizado no se consideran las reacciones de hidrocrqueo de los productos del ácido ricinoleico ni del decano. En la Gráfica 6-10, específicamente los datos de Ni(5%)/H-BEA D60 y Ni(5%)/H-MFI D60, se observa que de 60 g de decano líquido, al final de la reacción 24 gramos se eliminan en la fase gas.

Referencias.

- Adamson, A. (1997). Adsorption of gases and vapors on solids. En A. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces* (págs. 599-621). Los Angeles: Wiley-Interscience.
- Alptekin, E., & Canakci, M. (2008). determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends. *Renewable*, 2623-2630.
- Asikin-Mijan, N., Lee, H., & Abdulkareem-Alsultan, G. (2017). production of green diésel viea cleaner catalytic deoxygenation of Jatropha curcas oil. *Journal of cleaner production*, 1048-1059.
- Blumberg, L. M. (2012). Theory of gas chromatography. En C. F. Poole, *Gas chromatography* (págs. 19-78).
- Busca, G. (2017). Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach. *Microporous and mesoporous materials* , 3-16.
- Chen, K., Lin, Y., & Hsu, K. (2012). improving biodiesel yields from waste cooking oil by using sodium methocide and microwave heating system. *Energy*, 151-156.
- CONUEE. (Abril de 2017). *Derivados del petroleo*. Obtenido de <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/241728/DieselFT.pdf>
- Dundich, V., Khromova, S., & Ermakov, D. (2010). Nickel catalyst for the hydrodeoxygenation of biodiesel. *Kinet Catal*, 704-709.
- Gomez, L., Clare, G., & McQueen-Mason, J. (2008). Sustainable liquid biofuels from biomass: The writing's on the walls. *New Phytol*, 473-785.
- Gosselink, R., Hollack, S., & Chang, S. (2013). Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oil and related model compounds. *ChemSusChem*, 1576-1594.

- Gousi, M., Andriopoulou, C., & Bourikas, K. (2017). Green diesel production over nickel-alumina co-precipitated catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 45-56.
- Han, J., Sun, H., & Ding, Y. (2010). Palladium-catalyzed decarboxylation of higher aliphatic esters: towards a new protocol to the second generation biodiesel production. *Green Chemistry*, 463-467.
- Hermida, L., Abdullah, A., & Mohamed, A. (2015). Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism. *Renewable and sustainable energy reviews*, 1223-1233.
- Holm, T. (1999). Aspects of the mechanism of the flame ionization detector. *Journal of Chromatography A.*, 221-227.
- IZA. (1 de julio de 2007). *Database of Zeolite Structure*. Obtenido de <http://america.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MFI>
- IZA. (1 de julio de 2007). *Database of Zeolite Structures*. Obtenido de <http://america.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=BEA>
- Kim, K., Yoon, T., & Bae, Y. (2016). Applicability of using CO₂ adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials. *Microporous and mesoporous materials*, 294-301.
- Kim, S., Han, J., & Lee, H. (2014). Production of renewable diesel via catalytic deoxygenation of natural triglycerides: Comprehensive understanding of reaction intermediates and hydrocarbons. *Applied Energy*, 199-205.
- Klee, M. S. (2012). Detectors. En C. F. Poole, *Gas Chromatography* (págs. 307-347).
- Knothe, G. (2007). Some aspects of biodiesel oxidative stability. *fuel processing technology*, 670-672.

- Kordulis, C., Bourikas, M., & Gousi, E. (2016). Development of nickel based catalysts for the transformation of natural triglycerides and related compounds into green diesel: a critical review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-196.
- Kubičková, I., & Kubička, D. (2010). Utilization of triglycerides and related feedstocks for production of clean hydrocarbon fuels and petrochemicals. *Waste Biomass Valorization*, 293-308.
- Laursen, W. (2006). Students take a green initiative. *Chemical Engineering*, 24-25.
- Lehninger, D. (2009). Principios de bioquímica. Omega.
- Lestari, S., Maki-Arvela, P., & Beltramini, J. (2009). Transforming triglycerides and fatty acids into biofuels. *ChemSusChem*, 1109-1119.
- McMurry, J. (2000). *Química orgánica*. Ediciones Paraninfo.
- Mohd, F. O., Abdullah, A., & Najafi, G. (2017). Green fuel as alternative fuel for diesel engine: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 694-709.
- Mora, C., Wei, C., & Rollo, A. (2013). Biotic and human vulnerability to projected changes in ocean biogeochemistry over the 21st century. *Plos Biology*.
- Naik, S., Goud, V., & Rout, P. (2015). production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable energy review*, 1223-1233.
- NASA. (13 de diciembre de 2016). Obtenido de <https://www.nasa.gov/feature/goddard/2016/eye-popping-view-of-co2-critical-step-for-carbon-cycle-science>
- NASA. (8 de noviembre de 2016). *Global Climate Change*. Obtenido de https://climate.nasa.gov/climate_resources/24/graphic-the-relentless-rise-of-carbon-dioxide/

- NIST. (2017). *Libro web de química*. Obtenido de <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>
- Nojoumi, H., Dincer, I., & Naterer, G. (2009). Greenhouse gas emissions assessment of hydrogen and kerosene-fueled aircraft propulsion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1363-1369.
- Orozco, L. M., Echeverri, D. A., & Sánchez, L. (2017). second-generation green diesel from castor oil: Development of a new and efficient continuous-production process. *Chemical Engineering Journal*, 149.
- Pattanaik, B., & Misra, R. D. (2017). Effect of reaction pathway and operating parameters on the deoxygenation of vegetable oils to produce diesel range hydrocarbon fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 547.
- Perego, C., & Carati, A. (2008). Zeolites and zeolite-like materials in industrial catalysis. En *Zeolites: From Model Materials to Industry Catalysts* (págs. 258-259). Novara.
- Poole, C. F. (2012). *Gas Chromatography*.
- Rana, B., Kumar, R., & Tiwari, R. (2013). Transportation fuels from co-processing of waste vegetable oil and gas oil mixtures. *Biomass Bioenergy*, 43-52.
- Santillan-Jimenez, E., & Crocker, M. (2012). Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives to hydrocarbon fuels via decarboxylation/decarbonylation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1041-50.
- SEGOB. (20 de mayo de 2015). *Diario Oficial de la Federación*. Obtenido de http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5299465&fecha=20/05/201

- SENER. (6 de Abril de 2016). *Indicadores energéticos y de hidrocarburos*.
Obtenido de <http://catalogo.datos.gob.mx/dataset/balance-nacional-de-energia/resource/044d93bc-bec7-42fe-a112-03ff6a4220ff>
- Senol, O., Viljava, T.-R., & Krause, A. (2007). Effect of sulphiding agents on the hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided catalysts. *Appl Catal A*, 236-244.
- Shi, N., Liu, Q., & Jiang, T. (2012). Hydrodeoxygenation of vegetable oils to liquid alkane fuels over Ni/HZSM-5 catalysts: methyl hexadecanoate as the model compound. *Catalysis communicatios*, 80-84.
- Sivasamy, A., Cheah, K. Y., & Fornasiero, F. (2009). Catalytic applicatios in the production of biodiesel from vegetable oils. *ChemSusChem*, 278-300.
- Skoog, D. (2008). *Principios de análisis instrumental*. CENGAGE .
- Snåre, M., Kubičková, I., & Mäki-Arvela, P. (2007). Production of diesel fuel from renewable feeds: Kinetics of ethyl stearate decarboxylation. *Chemical Engineering Journal*, 29-34.
- Snare, M., Kubickova, I., & Maki-Arvela, P. (2008). Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons. *Fuel*, 933-945.
- Tesfa, B., Mishra, R., & Gu, F. (2010). prediction models for density and viscosity of biodiesel and their effects on fuel supply system in CI engines. *Renewable Energy*, 2752-2760.
- Veryasov G, G. M. (2014). Hydrodeoxygenation of liquefied biomass on urchin-like MoS₂. *Catal Commun*, 183-186.
- Washburn, C., Moorman, M. W., & Hamilton, T. (2005). Micro-flame ionization detection using a catalytic micro-combustor. *Proceedings of IEEE Sensors*, 322-325.