

**ESTUDIO DE LA TRANSFORMACIÓN DE DL-LIMONENO A COMPUESTOS
AROMÁTICOS DE VALOR INDUSTRIAL UTILIZANDO CATALIZADORES
HETEROPOLIÁCIDOS SOPORTADOS**

**JONY ALEJANDRO LEMUS RODRÍGUEZ
DIANA MARCELA PARRA DÍAZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

**ESTUDIO DE LA TRANSFORMACIÓN DE DL-LIMONENO A COMPUESTOS
AROMÁTICOS DE VALOR INDUSTRIAL UTILIZANDO CATALIZADORES
HETEROPOLIÁCIDOS SOPORTADOS**

**JONY ALEJANDRO LEMUS RODRÍGUEZ
DIANA MARCELA PARRA DÍAZ**

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:
Ingeniero Químico

Directora:

María Paola Maradei García, Ph.D.

Co-directora:

Ing. Claudia Patricia Tavera Ruiz

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

Dedicado a:

*A mis padres **Rolfe** y **Edelmira**, por guiarme y apoyarme incondicionalmente en todas las decisiones que he tomado, por el esfuerzo y el trabajo diario que han realizado para ayudarme a cumplir este sueño de ser ingeniero y sobre todo por los valores y la educación recibida en mi hogar, haciendo de mi un hombre útil para esta sociedad, los amo.*

*A mi hermano **Julian**, a mi compañero de vida **Hervé** y a mi tía **Nati** por todos los buenos momentos vividos, por su apoyo incondicional en estos años de estudio y por abrirme las puertas de su hogar, haciéndome sentir en mi casa, los amo.*

*A mi gran familia **Lemus** y familia **Rodríguez** por apoyarme siempre; y sobre todo a mis **Tías** mil gracias por ser como son y por ese amor de madre que siempre me han brindado, las amo.*

A mis apreciados amigos por estos años de amistad incondicional, por los momentos de locura vividos y por su apoyo en los momentos más difíciles, los amo.

*A mi compañera de proyecto **Diana**, por su paciencia, serenidad y empeño que le puso a este proyecto, por las rizas y tristezas que vivimos juntos.*

Mil Gracias.

JONY ALEJANDRO LEMUS RODRIGUEZ

Dedicado a:

*A mis padres **William** y **Nidia**, que desde siempre me acompañan y guían en cada momento de mi vida, tanto en mis logros como en mis fracasos, este logro es para ustedes.*

A mi hermana y mi futuro sobrino que día a día fueron ese empuje, compañía y apoyo incondicional a lo largo de todo este camino, este logro también es su logro.

A mis familiares, tíos, tías, primos, primas y a mi abuela, gracias por todo el apoyo.

*A mi compañero de tesis de grado **Alejandro**, por el esfuerzo de sacar adelante este proyecto.*

Mil Gracias.

DIANA MARCELA PARRA DÍAZ.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, damos gracias a Dios por todas las bendiciones recibidas, por protegernos, guiarnos y darnos la oportunidad de trabajar con excelentes personas, por ayudarnos a superar los obstáculos que día a día se nos presentan en el camino de la vida.

A nuestra directora la Dra. María Paola Maradei por sus enseñanzas, orientación y sus consejos, permitiéndonos así la realización y culminación de este proyecto.

A la UCCS y la universidad de Lille en Francia, por su contribución en la síntesis y caracterización de los catalizadores usados en este proyecto.

A la Escuela de Ingeniería Química por el apoyo y servicio prestado con el cromatografo de masas, lo cual hizo posible la finalización exitosa del proyecto.

A Claudia y Sebastián por su infinita paciencia, comprensión y colaboración durante toda la investigación.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1. METODOLOGÍA	22
1.1. ETAPA PRELIMINAR	22
1.1.1. Descripción de la unidad piloto.....	22
1.1.2. Calibración del flujo de DL-limoneno.....	24
1.1.3. Verificación de la unidad piloto.....	25
1.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES HPAs.....	25
1.3. PRUEBAS CATALÍTICAS	27
1.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN	29
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	30
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	30
3.1.1. Caracterización del $H_4PMo_{11}VO_{40}$ sintetizado	30
3.1.2. Determinación de la acidez total y tipos de sitios ácidos.....	31
3.1.3. Características texturales	34

3.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA FASE ACTIVA EN LA TRANSFORMACIÓN DE DL-LIMONENO	35
3.3. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL SOPORTE EN LA PRODUCCIÓN DE AROMÁTICOS	38
3.4. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA PRODUCCIÓN DE AROMÁTICO	40
4. CONCLUSIONES	43
5. RECOMENDACIONES.....	44
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45
BIBLIOGRAFIA	51
ANEXOS.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Depolimerización del cis-1,4-poliisopropeno, para la formación del DL-limoneno [12].	19
Figura 2. Estructura de keggín de los HPAs [20].....	20
Figura 3. Esquema general de la metodología.....	22
Figura 4. Unidad piloto.	23
Figura 5. Acidez total determinada por TPD NH ₃ para cada uno de los catalizadores soportados evaluados en este estudio.....	31
Figura 6. Acidez total de cada catalizador evaluado con respecto a la temperatura determinada por análisis TPD NH ₃	32
Figura 7. Tipo y número de sitios ácidos determinados por Adsorción de piridina-FTIR.....	33
Figura 8. Conversiones del DL-limoneno obtenidas utilizando HPAs de tipo HPMo y HPMoV soportados en Q ₁₀	35
Figura 9. Rendimiento de los grupos de compuestos identificados.	37
Figura 10. Comportamiento de los tres soportes con la mejor fase activa en la conversión del DL-limoneno a 250°C.....	39
Figura 11. Influencia del soporte en la selectividad hacia compuestos aromáticos.	40
Figura 12. Influencia de la temperatura en la conversión del DL-limoneno utilizando HPMoV soportado en SBA-15.	41

Figura 13. Influencia de la temperatura en la selectividad del soporte SBA-15. ...42

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de operación.	25
Tabla 2. Clasificación de los objetivos.	28
Tabla 3. Nomenclatura utilizada para la identificación de los diferentes HPA usados en este estudio.	30
Tabla 4. Características texturales de los catalizadores.	34

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. FORMATO BITÁCORA EXPERIMENTAL.....	57
ANEXO B. PROTOCOLOS	58
ANEXO C. RESULTADOS RAYOS X Y ESPECTROSCOPIA RAMAN.	63
ANEXO D. ISOTERMAS ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE N ₂	64
ANEXO E. LISTA DE COMPUESTOS IDENTIFICADOS	66
ANEXO F. TABLA RRF COMPUESTOS IDENTIFICADOS.....	69

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA TRANSFORMACIÓN DE DL-LIMONENO A COMPUESTOS AROMÁTICOS DE VALOR INDUSTRIAL UTILIZANDO CATALIZADORES HETEROPOLIÁCIDOS SOPORTADOS.*

AUTORES: JONY ALEJANDRO LEMUS RODRÍGUEZ Y DIANA MARCELA PARRA DÍAZ. **

PALABRAS CLAVES: DL-limoneno, conversión catalítica, catalizadores, heteropoliácidos (HPAs), compuestos aromáticos.

CONTENIDO:

El presente trabajo muestra los resultados de la conversión catalítica del DL-limoneno a partir de catalizadores heteropoliácidos (HPAs) soportados, en compuestos aromáticos de alto valor industrial. Se realizaron pruebas experimentales para elegir la mejor fase activa, el mejor soporte y evaluar la influencia de la temperatura; las pruebas experimentales se desarrollaron en un reactor tubular de lecho fijo, en condiciones operacionales de temperatura de 180, 250 y 350 °C, flujo de gas inerte (nitrógeno) de 155 Nml/min, presión relativa de 0.5 bar, velocidad espacial de 0.4 s⁻¹, flujo másico de DL-limoneno (98% de pureza) de 6.3854 g/min, temperatura de vaporización de 280°C y tiempo de reacción de 5 minutos; en las pruebas de reacción catalítica se utilizaron cuatro tipos de catalizadores. Se obtuvieron resultados de mejor fase activa con el catalizador H₄PMo₁₁VO₄₀ y mejor soporte con SBA-15. Se encontró que a mayor tamaño de poro y área superficial la selectividad del soporte es mejor; mayor número de sitios ácidos de tipo Lewis y mayor acidez aumentan la conversión hacia los compuestos aromáticos a la misma temperatura, en comparación con el soporte MCM-41. Comparando tanto la acidez del catalizador como la transformación de la molécula (DL-limoneno) a compuestos aromáticos en diferentes temperaturas, se obtuvo que a una acidez moderada con una temperatura de 250°C la conversión y selectividad se ven favorecidas

*Trabajo de Grado

**Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas.

Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD. María Paola Maradei García.

Codirector: Ingeniera Claudia Patricia Tavera Ruiz.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF DL-LIMONENE TRANSFORMATION TO AROMATICS COMPOUNDS OF INDUSTRIAL VALUE USING HETEROPOLYACIDS SUPPORTED CATALYSTS.*

AUTHOR: JONY ALEJANDRO LEMUS RODRÍGUEZ AND DIANA MARCELA PARRA DÍAZ. **

KEYWORDS: DL-limonene, catalytic conversion, catalysts, heteropolyacids, compounds aromatics.

DESCRIPTION:

This paper shows the results of the catalytic conversion of DL-limonene using heteropolyacids catalysts (HPAs) supported for the production of aromatic compounds of high industrial value. The experimental tests were performed to select the best active phase, the best support and in addition to evaluate the influence of temperature, for conversion and selectivity; experimental tests were carried out in a tubular fixed bed reactor, in operational conditions of temperature of 180, 250 and 350 °C, flow of inert gas of 155 Nml/min, relative pressure 0.5 bar, space velocity of 0.4 s^{-1} , mass flow of DL-limonene (98% purity) 6.3854 g/min, vaporization temperature of 280 °C, and reaction time of 5 minutes. Four types of catalyst were used in the catalytic test. The results showed that the active phase $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ had the best conversion, and the best support was SBA-15. It was found that larger pore size and surface area of the support selectivity is better, greater number of Lewis acid sites and acidity increase greater conversion to aromatic compounds at the same temperature. Comparing both the acidity of the catalyst and the conversion of the molecule (DL-limonene) to aromatic compounds at different temperatures, it was obtained that at a moderate acidity with a temperature of 250 °C the conversion and selectivity are favored.

*Thesis

**Industrial University of Santander. Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: PhD. María Paola Maradei García. Codirector: Engineer Claudia Patricia Tavera Ruiz.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, uno de los principales problemas de contaminación se debe a la acumulación de residuos que producen alteraciones al medio ambiente, su manejo y control se dificultan por las grandes cantidades generadas y por el desarrollo tecnológico y socioeconómico de la humanidad. El aprovechamiento de estos residuos para la obtención de sustancias con valor agregado adquiere día a día una importancia cada vez mayor.

Un tipo de residuo perteneciente a esta problemática son las llantas. En Colombia, según estudios realizados por el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, se estimó que la producción para el año 2010 de llantas usadas fue de aproximadamente 61 mil toneladas [1]; cifra que se espera continúe aumentando debido al desarrollo de la industria de transporte en el país (carga y de pasajeros).

Generalmente, el caucho de la llanta está compuesto de elastómeros (62,1%), negro de carbono (31%), aditivos tales como: aceite extendedor (1,9%), óxido de zinc (1,9%), ácido esteárico (1,2%), azufre (1,1%) y aceleradores de la vulcanización (0,7%). Los elastómeros son materiales poliméricos que pueden ser de origen natural o sintético. Los más utilizados para la fabricación de caucho de llanta son: el caucho natural (50,05%), el estireno-butadieno (1,44%) y el butadieno (14,72%) [2,3]. Su composición conlleva a que su tratamiento sea complejo y que, por esta razón, se opte por técnicas no adecuadas y que generan un impacto ambiental, como lo son la quema a cielo abierto y el depósito en rellenos sanitarios.

De acuerdo al Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, mediante la resolución No.1457 (del 29 de julio, 2010) se establecen los sistemas de recolección selectiva y gestión ambiental de llantas usadas y obliga a los

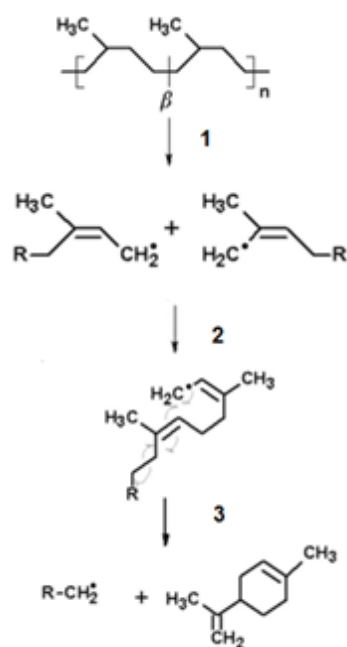
productores a realizar todas las acciones pertinentes para recolectarlos, transportarlos y tratarlos adecuadamente una vez cumplen su vida útil [1]. Entre las alternativas existentes para una buena disposición final encontramos: reencauche, tratamientos mecánicos, tecnologías de reducción de tamaño, tecnología de regeneración y procesos de transformación termoquímica (combustión controlada y pirólisis) [4,5]. Siendo la pirólisis una opción promisoriosa para la valorización energética de este residuo.

El proceso de pirólisis consiste en una degradación térmica irreversible de los diferentes elastómeros presentes en el neumático a temperaturas entre los 400 y 800°C, en ausencia de oxígeno. Las reacciones que se llevan a cabo son: entrecruzamiento-ciclización, depolimerización y craqueo [6]. A partir de ellas es posible obtener simultáneamente una corriente gaseosa (10-20%p), de aceite (37-55%p) y un residuo carbonoso (35-37,5%p); los gases pueden ser usados en diferentes procesos por su alto poder calorífico y el aceite es una mezcla compleja de compuestos con alto potencial para su aprovechamiento energético; por último, la fracción sólida carbonosa puede ser usada como combustible sólido, como precursor de negro de carbono o como carbón activado [4,7,8]. Por lo tanto, dicho proceso se presenta como una excelente alternativa con gran potencial económico y alta viabilidad ambiental.

De los productos obtenidos en la pirólisis, el más importante por su valor económico es el aceite, el cual es rico en hidrocarburos aromáticos como: benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, entre otros. En la actualidad, el uso de estos compuestos aromáticos es indispensable para la síntesis química de plásticos, cauchos, pinturas, pigmentos, explosivos, pesticidas, detergentes, perfumes y fármacos. También se utilizan, principalmente, en forma de mezclas como disolventes y constituyentes de la gasolina en proporciones variables [9,10].

El compuesto de mayor concentración en el aceite pirolítico es el DL-limoneno (21 %p), producto de la reacción de depolimerización del caucho natural (cis-1,4-poliisopreno). Su formación se debe a una ciclización intramolecular y un corte de los radicales alílicos con respecto al doble enlace presente en la cadena del poliisopreno (Figura 1) [11–13].

Figura 1. Depolimerización del cis-1,4-poliisopreno, para la formación del DL-limoneno [12].

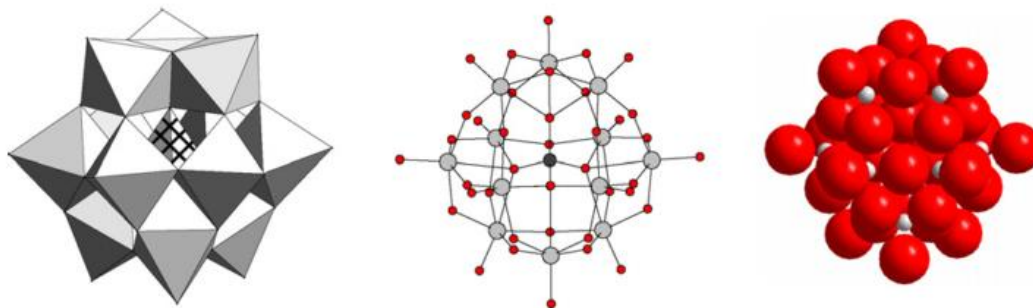


Dentro de las investigaciones realizadas para mejorar la obtención de aromáticos presentes en el aceite producto de la pirólisis de caucho de llanta, se han evaluado de manera alternativa el uso de catalizadores durante la reacción, demostrando que los catalizadores tipo zeolitas contribuyen al aumento del rendimiento de los hidrocarburos aromáticos presentes en el aceite, especialmente benceno, tolueno y xileno (BTX) [14,15]. Williams *et al.* [16], utilizaron dos tipos

diferentes de zeolitas (Y, ZSM-5) y observaron que la mayor producción de hidrocarburos aromáticos se debe a la zeolita más ácida en la superficie y con mayor tamaño de poro (zeolita tipo Y).

Teniendo en cuenta lo anterior, se han realizado investigaciones con el fin de obtener catalizadores ácidos, que permitan mejorar la selectividad hacia los compuestos aromáticos. Es así como el uso de los heteropoliácidos (HPAs) se ha planteado en ésta investigación como una opción promisoriosa. Este tipo de catalizador ha sido estudiado en reacciones como: la esterificación de ácido hexanoico, la transesterificación de propanoato de etilo y hexanoato de etilo, siendo en éstos comparado con los catalizadores ácidos convencionales (zeolitas: HY, H-Beta) y con ácidos como el H_2SO_4 encontrándose muy buenas conversiones debido principalmente a la estructura de keggin (de fórmula general $[\alpha-XM_{12}O_{40}]^{-m}$, (Figura 2) y la acidez elevada que poseen [17–19].

Figura 2. Estructura de keggin de los HPAs [20].



A pesar de ello, los HPA presentan desventajas importantes que dificultan su uso como lo son su inestabilidad térmica y su baja área superficial. Es por eso, que investigaciones recientes han estudiado la utilización de estos catalizadores sobre soportes que permiten mejorar estas características. La literatura reporta el uso en

soportes tipo en SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y materiales mesoporosos tipo MCM-41 (nanopartículas esféricas) y SBA-15 (nanopartículas hexagonales), para reacciones como la esterificación del ácido benzoico con metanol; la adsorción de 2-butanol y la esterificación de ácido oleico con metanol. De estos estudios se concluyó que, además de una mejora en la estabilidad térmica de estos materiales, éstos también presentan mayor número de sitios ácidos y mayor selectividad hacia los productos deseados [20–23].

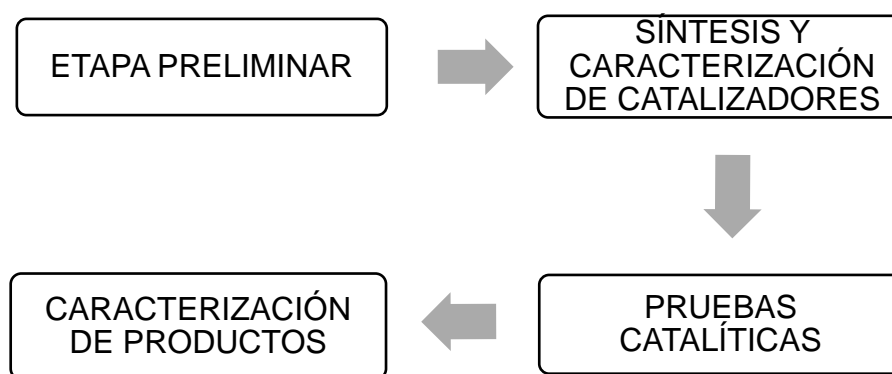
En un estudio previo realizado por Ferreira & Palencia [24] se utilizó por primera vez catalizadores heteropoliácidos (HPAs) soportados en sílice comercial (CARiACT Q-10) en pirólisis de caucho de llanta, encontrando un aumento en la producción de hidrocarburos aromáticos respecto a la pirólisis térmica y catalítica usando zeolitas. Este aumento conllevó a una disminución de la concentración del DL-limoneno indicando que aparentemente la producción de aromáticos se debe a su transformación química.

Con base en los estudios anteriormente realizados y con el objetivo de realizar un aporte a las alternativas existentes para el aprovechamiento de las llantas fuera de uso, se estudió en el presente trabajo la producción de aromáticos a partir de DL-limoneno, utilizado como molécula modelo, usando catalizadores HPAs. Además se estudió la influencia de la acidez del catalizador, el tipo de soporte y la influencia de la temperatura en la conversión de esta molécula y en la selectividad hacia compuestos aromáticos de alto valor industrial.

1. METODOLOGÍA

En este capítulo, se presentan y describen las diferentes etapas llevadas a cabo en el desarrollo de la investigación (Ver Figura 3).

Figura 3. Esquema general de la metodología.



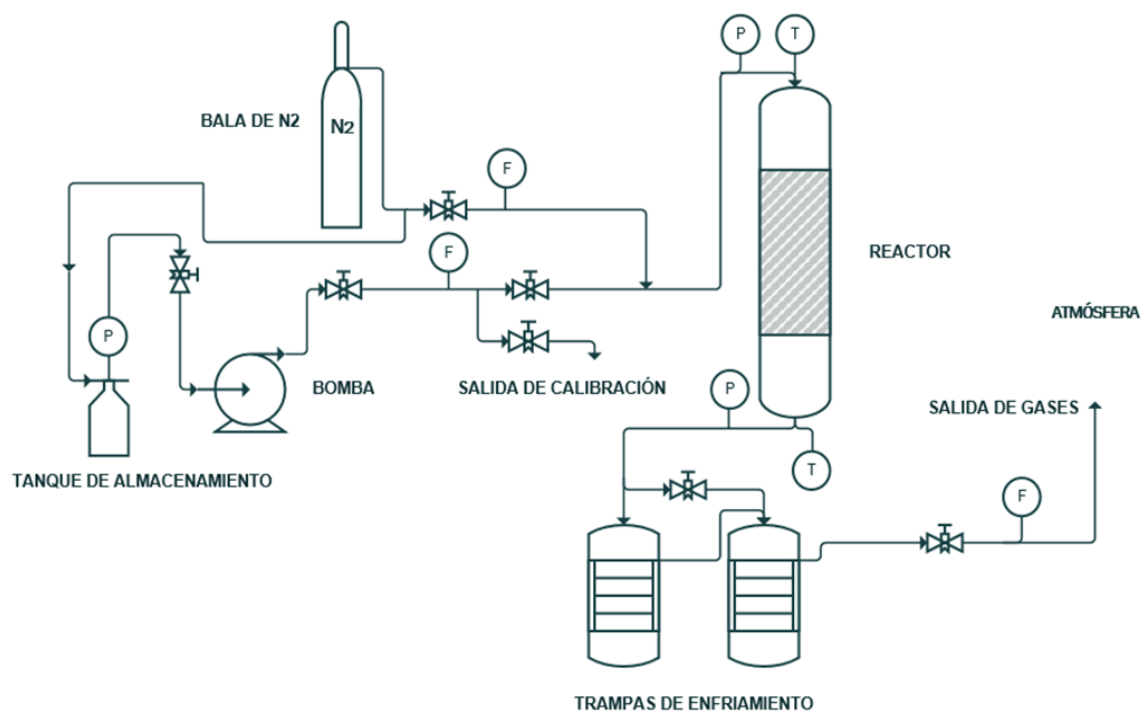
1.1. ETAPA PRELIMINAR

1.1.1. Descripción de la unidad piloto La unidad piloto (Figura 4) empleada está constituida por un reactor tubular vertical con una longitud de 30,5 cm elaborado en acero inoxidable 316, con diámetros interno y externo de 1,8 cm y 3,0 cm, respectivamente. El calentamiento del reactor es generado por un horno equipado con cuatro resistencias tubulares eléctricas, que tienen una potencia máxima de 2400 W a 220 V; la rampa de calentamiento es de 30°C/min.

El sistema adaptado a esta unidad cuenta con: un rotámetro para el monitoreo de la alimentación de gas inerte (N₂), un medidor de flujo volumétrico digital (Cole-

Parmer) para el control del flujo del gas de síntesis, dos manómetros para el control de la caída de presión a la entrada y salida del reactor, cuatro medidores de temperatura, uno en la zona de vaporización del DL-Limoneno, uno a la salida del reactor y dos en las resistencias eléctricas del horno.

Figura 4. Unidad piloto.



Para el desarrollo experimental, el ingreso del DL-limoneno (dipenteno mezcla racémica 1:1) al reactor se llevó a cabo en forma de vapor. La zona de alimentación y vaporización del D-L limoneno está compuesta por un sistema de bombeo y calentamiento, el cual cuenta con un tanque de almacenamiento en vidrio con una capacidad de 400 ml, un manómetro marca Cole-Parmer con un sistema de medición en bares o psi, una bomba marca Cole-Parmer modelo 75211-10, un rotámetro para el monitoreo del flujo del DL-limoneno y un cordón de

calentamiento que recubre la tubería desde la salida del rotámetro hasta la entrada del reactor.

El reactor cuenta con dos zonas de calentamiento independientes; el catalizador fue ubicado en la zona inferior en una cama de lana de vidrio, mientras que la zona superior contuvo sólo lana de vidrio, esto con el fin de garantizar la vaporización del DL-limoneno antes de entrar en contacto con el HPAs. Los productos de la reacción y el reactivo que no reaccionó, salen del reactor por una línea calentada aproximadamente a 210°C hacia la zona de condensación. Esta zona está compuesta por dos trampas de enfriamiento, la primera refrigerada con hielo seco y la segunda con hielo normal. Finalmente, los productos no condensables salen a la atmósfera.

1.1.2. Calibración del flujo de DL-limoneno Con el fin de determinar el flujo del DL-limoneno que ingresa al sistema, se calibró el rotámetro y la bomba. Para la bomba se realizaron calibraciones a diferentes revoluciones y se seleccionó la más favorable para el proceso.

Para la calibración del rotámetro, se utilizó la bomba a la revolución seleccionada como favorable, y con ayuda de una válvula de regulación fina, se realizaron una serie de pruebas en distintos periodos de tiempo definidos; variando la altura del flotador en diferentes valores de la escala presente en el flujómetro. Posteriormente, se pesó y midió el volumen del líquido bombeado.

1.1.3. Verificación de la unidad piloto Para la puesta en marcha de la unidad piloto se realizaron los protocolos de carga, periodo de fuga, arranque, parada y descarga del reactor, establecidos en el ANEXO B. Los protocolos fueron estudiados y probados mediante una serie de pruebas preliminares con el fin de verificar el correcto funcionamiento de la unidad, la vaporización del limoneno y el cierre de balance. Estas pruebas preliminares se realizaron sin catalizador, con el reactor cargado de lana de vidrio. Los cierres de balance obtenidos fueron superiores al 90%, por lo cual la unidad se consideró apta para el desarrollo de las pruebas experimentales. Las condiciones de operación utilizadas son presentadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de operación.

Tiempo [min]	5
Flujo Nitrógeno [Nml/min [*]]	155
Presión [bar]	0,5
Temperatura zona de vaporización [°C]	280
Temperatura del reactor [°C]	250
Velocidad espacial, PPH [s ⁻¹]	0,4

* Flujo volumétrico medido a condiciones normales de temperatura y presión

1.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES HPAs

Para este estudio, la síntesis y caracterización de los catalizadores usados se realizaron en la Unidad de Catálisis y Química de Sólidos (UCCS, por sus siglas en francés) de la Universidad de Lille (Francia) en el marco de la tesis doctoral de

la ingeniera Claudia Patricia Tavera Ruiz, la cual se desarrolla bajo un convenio de doble titulación.

Los catalizadores se sintetizaron utilizando como fase activa dos HPAs [ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) y ácido fosfovanadomolibdico ($H_4PMo_{11}VO_{40}$)]; estas fases se seleccionaron teniendo en cuenta los resultados obtenidos por Ferreira & Palencia. [24], debido a que presentaron mejores rendimientos en la producción de compuestos aromáticos.

El ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) utilizado fue un producto comercial adquirido a Sigma Aldrich y el ácido fosfovanadomolibdico ($H_4PMo_{11}VO_{40}$) se sintetizó siguiendo el protocolo mencionado por Ressler *et al.* [25]. Las fases activas fueron soportadas al 20% en peso, mediante el método de impregnación húmeda, en tres tipos de soportes mesoporosos: sílice comercial CARIACT Q-10 (Fuji Silysia Chemical), MCM-41 y SBA-15. Los soportes MCM-41 y SBA-15 son materiales mesoporosos que poseen una estructura hexagonal y sus poros forman canales; estos soportes fueron sintetizados de acuerdo a protocolos reportados por Grün *et al.* [26] y Pirez *et al.* [27], respectivamente.

El $H_4PMo_{11}VO_{40}$ sintetizado fue caracterizado mediante rayos X y espectroscopía RAMAN, para comprobar la obtención del heteropolianion, los resultados se muestran en el ANEXO C. Las características texturales de los catalizadores fueron determinadas por adsorción-desorción de N_2 ; cada catalizador fue desgasificado a 150 °C bajo vacío durante 4 h y las isotermas fueron calculadas a 77,35 K en un equipo Micromeritics Tristar II.

La acidez total fue determinada por TPD (desorción de NH_3). Las pruebas fueron realizadas usando 100 mg de catalizador calcinado. Para ello, se realizó un pretratamiento inicial de secado a 150 °C y posteriormente, una adsorción a temperatura ambiente haciendo pasar durante 30 min un flujo de 40 ml/min de una

mezcla al 10 %vol de amoniaco en helio de alta pureza. Seguidamente, se efectuó una purga de flujo de helio (50 ml/min) para remover la fisisorción de amoniaco. Finalmente, el análisis TPD se realizó desde temperatura ambiente hasta 400 °C (10 °C/min) en atmósfera de helio (30 ml/min).

Los tipos y número de sitios ácidos fueron determinados por la técnica de adsorción de piridina acoplado a FTIR. Para este análisis, fueron fabricadas tabletas de 10-20 mg de catalizador calcinado. Cada tableta fue cargada en la celda IR y desgasificada bajo vacío durante 10 min. Después se realizó un pretratamiento de limpieza a 350 °C durante 3 h. La adsorción de piridina fue realizada a 25 °C durante 10 min (Py equilibrio 1.2 Torr) y ésta fue desorbida por tratamiento térmico a 150, 250 y 350 °C, bajo vacío. El espectro IR fue tomado a cada temperatura con un detector MCT y resolución 4 cm⁻¹.

La identificación de los tipos de sitios ácidos fue realizada utilizando la banda 1545 cm⁻¹ para sitios ácidos de Brönsted y de 1455 cm⁻¹ para sitios ácidos de Lewis. El número de cada tipo de sitios ácidos fue calculado usando la Ecuación 1.

$$\eta = A * S * \epsilon * m \quad \text{Ecuación 1.}$$

Donde A es el área del pico, S área superficial de la pastilla, ϵ coeficiente de extinción molar y m la masa de la pastilla. El factor ϵ usado fue el reportado por Tamura *et al.* [28].

1.3. PRUEBAS CATALÍTICAS

El DL-limoneno fue alimentado en estado líquido a la zona de calentamiento con una presión relativa de 0,5 bar y un flujo másico estándar de 6,3854 ± 0,253

g/min. A esta zona se conecta una alimentación de gas inerte (N₂) con la misma presión y un flujo volumétrico de 155 Nml/min, permitiendo así el arrastre del vapor de DL-limoneno hacia el reactor. El flujo de gas inerte se estableció con base al estudio realizado por Sánchez *et al.* [10], quienes reportaron la condición más favorable de flujo de gas de arrastre (N₂) para la obtención del mayor rendimiento de hidrocarburos aromáticos en el proceso de pirólisis de caucho de llanta.

Se realizaron 4 pruebas con diferentes catalizadores y 2 a diferentes temperatura. Teniendo en cuenta que la vaporización del DL-limoneno se obtiene a 176 °C y sabiendo que los HPAs comienzan a descomponerse a temperaturas alrededor de los 350 °C, este estudio se realizó a temperaturas de 180, 250 y 350°C, cada una con su correspondiente duplicado, para un total de 12 pruebas. Las pruebas se llevaron acabo de acuerdo a la Tabla 2.

Tabla 2. Clasificación de los objetivos.

Catalizador	Objetivo
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /Q-10 H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ /Q-10	Seleccionar la mejor fase activa (250°C)
H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ /Q-10 H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ /MCM-41 H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ /SBA-15	Seleccionar el mejor soporte (250°C)
H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ /SBA-15 (180°C) H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ /SBA-15 (250°C) H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ /SBA-15 (350°C)	Influencia de la temperatura

Las dos primeras pruebas corresponden al estudio de la influencia de la fase activa en la transformación del DL- limoneno, para ello se utilizaron dos fases activas diferentes ($H_3PMo_{12}O_{40}$ y $H_4PMo_{11}VO_{40}$ /Q-10) soportadas en el soporte comercial (Q-10). Con estas pruebas se seleccionó la mejor fase activa para la conversión. Seguidamente, se realizó el estudio de la influencia del soporte. En esta etapa se evaluó la mejor fase activa seleccionada en las pruebas anteriores, soportada sobre 3 soportes diferentes: Q-10, MCM-41 y SBA-15. En esta etapa se evaluó tanto la conversión del DL- limoneno, como la selectividad hacia compuestos aromáticos. Una vez seleccionados la mejor fase activa y el mejor soporte, se realizaron pruebas a diferentes temperaturas, con el fin de evaluar la influencia de la temperatura en la conversión y selectividad hacia aromáticos.

1.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

La identificación de los compuestos obtenidos se realizó mediante cromatografía de gases acoplada a masas (GC/MS) y la cuantificación mediante cromatografía de gases acoplada a un detector de ionización de llama (GC/FID). En los dos casos se utilizó una columna HP-5 (30 m * 0,320 mm de diámetro * 0,25 μ m). Cada muestra se preparó al 50% p/p diluida en n-hexano, y se inyectó empleando un Split 1:20 en GC-MS y un split de 1:100 en GC-FID, utilizando en los dos casos el mismo método: temperatura de inyección de 270 °C, temperatura de detector de 300 °C y temperatura de horno desde 50°C hasta 290 °C con una rampa de 5 °C/min.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Para mayor facilidad a la hora de presentar los resultados, cada muestra esta nombrada con base a la composición del HPAs (fase activa) y su soporte. El detalle de la nomenclatura utilizada se encuentra en la Tabla 3.

Tabla 3. Nomenclatura utilizada para la identificación de los diferentes HPA usados en este estudio.

Nomenclatura	Composición del catalizador
HPMo/Q ₁₀	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ soportado en CARiACT Q-10
HPMoV/Q ₁₀	H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ soportado en CARiACT Q-10
HPMoV/SBA-15	H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ soportado en SBA-15
HPMoV/MCM-41	H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀ soportado en MCM-41

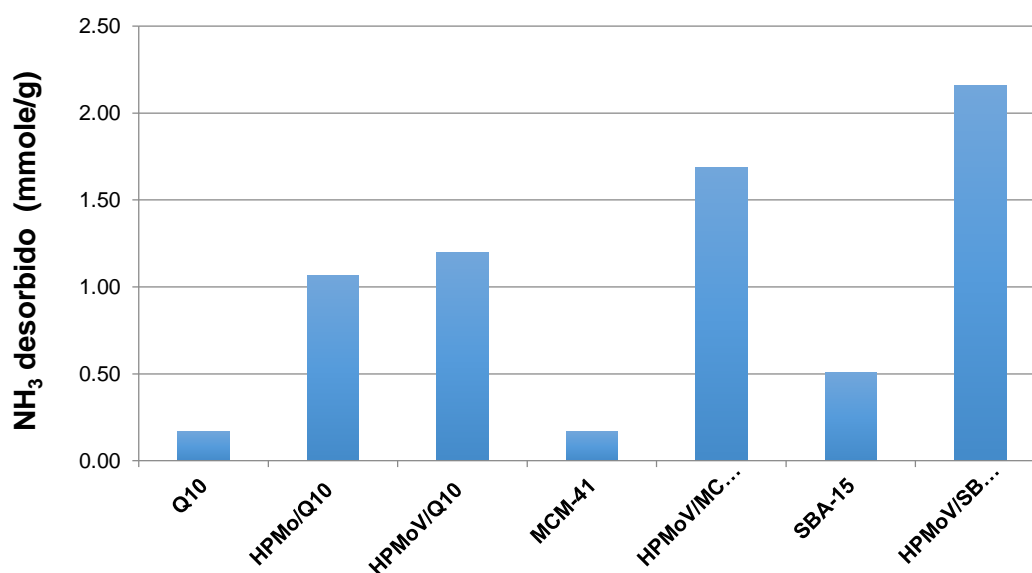
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

3.1.1. Caracterización del H₄PMo₁₁VO₄₀ sintetizado Con los resultados de la caracterización realizada al H₄PMo₁₁VO₄₀ sintetizado se pudo concluir que se obtuvo correctamente el heteropolianion puro. El difractograma DRX y el espectro RAMAN obtenidos son mostrados en el anexo C.

3.1.2. Determinación de la acidez total y tipos de sitios ácidos La Figura 6 muestra los resultados de la acidez total obtenida para cada catalizador soportado y para los soportes. Se puede observar que el soporte más ácido es el SBA-15 debido a que su síntesis se realizó en medio ácido y la acidez que éste presenta puede ser debida al ácido remanente. Sin embargo, en forma general los soportes no aportan una acidez significativa; siendo la fase activa la responsable mayoritariamente de la acidez de los catalizadores.

De acuerdo con la figura, la mayor acidez es observada para la fase activa HPMoV indicando que la presencia del Vanadio favorece la acidez del HPA. Esta fase presenta su mayor acidez cuando se encuentra soportada en SBA-15, en concordancia con los resultados de TPD NH_3 en el rango de temperatura evaluado (Ver Figura 6), obteniendo la mayor acidez entre 140 y 170°C. En el caso del HPMo, la mayor acidez se encuentra desplazada hacia temperaturas mayores; alrededor de 200°C.

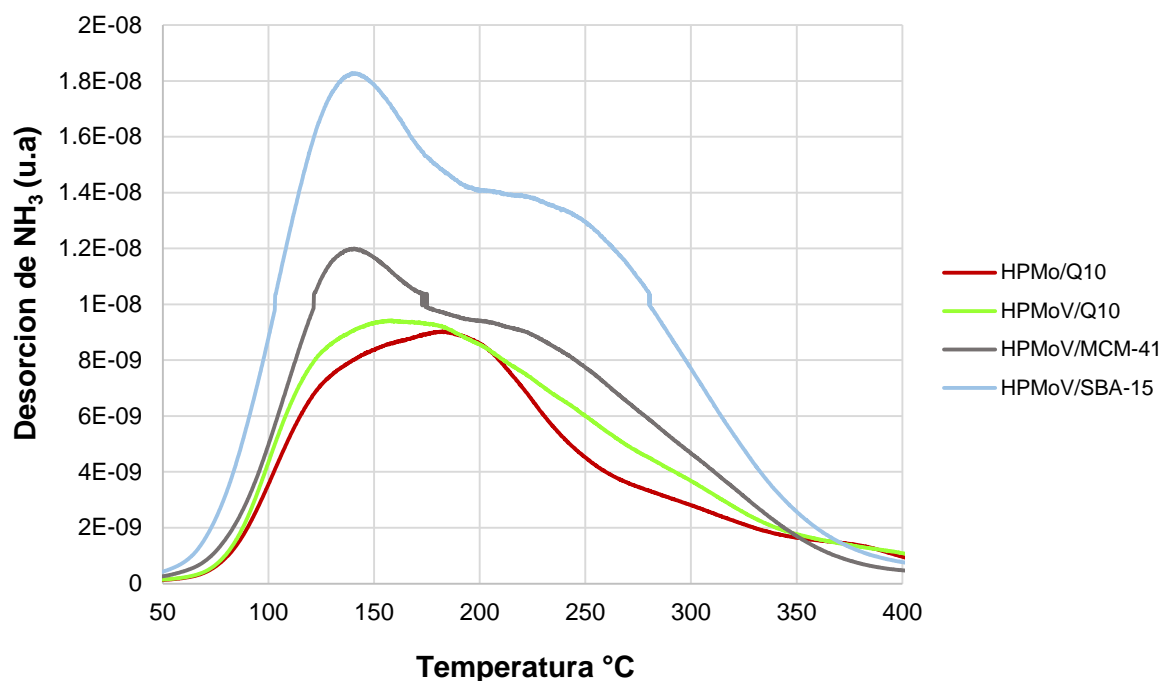
Figura 5. Acidez total determinada por TPD NH_3 para cada uno de los catalizadores soportados evaluados en este estudio.



La determinación de los tipos de ácidos presentes en los catalizadores, realizado a partir de adsorción de piridina/FTIR, muestra la presencia de sitios ácidos de tipo Brönsted y Lewis en los HPAS soportados (Ver Figura 7). Los resultados obtenidos en este análisis reportan que para todos los catalizadores predominan los sitios ácidos de tipo Lewis y su cantidad es más importante a bajas temperaturas (alrededor de 150°C); confirmando lo observado por TPD NH₃.

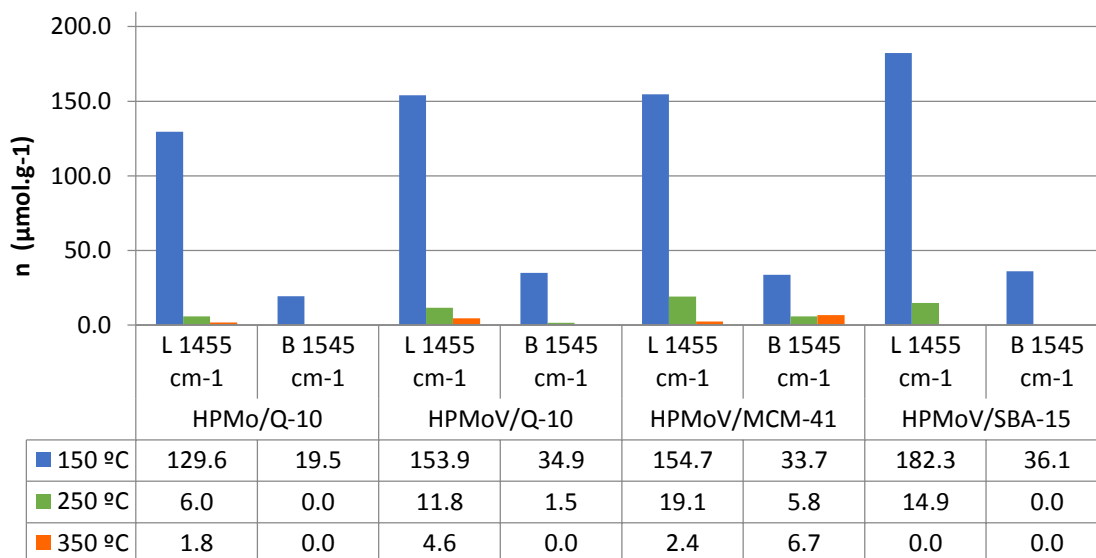
Se puede observar que el catalizador HPMoV/SBA-15 presenta el mayor número de sitios ácidos de Lewis, y el catalizador HPMo/Q-10 presenta el menor de número de sitios ácidos tanto de Lewis como de Brönsted. Por otro lado, si se

Figura 6. Acidez total de cada catalizador evaluado con respecto a la temperatura determinada por análisis TPD NH₃.



comparan todos los catalizadores que poseen la misma fase activa: HPMoV/Q-10, HPMoV/MCM-41 y HPMoV/SBA-15, se puede encontrar que los tres catalizadores presentan similar número de sitios ácidos de Brönsted. Comparando el HPMoV/Q-10 y HPMoV/MCM-41, los cuales poseen similar acidez en el soporte, se encuentra que presentan similar número de sitios ácidos de Lewis y Brönsted. El catalizador HPMoV/SBA-15 presenta mayor número de sitios ácidos de Lewis, considerando que SBA-15 es el soporte que presenta mayor acidez (Figura 5), se puede asumir que este incremento puede ser debido al aporte del soporte y que, por tanto, dicho soporte proporciona al catalizador exclusivamente sitios de Lewis. Por otro lado, comparando los catalizadores con diferente fase activa: HPMo/Q-10 y HPMoV/Q-10, se puede observar que el catalizador con HPMoV presenta aproximadamente el doble de sitios ácidos de Brönsted, además de mayores sitios ácidos de Lewis, confirmando que la presencia de vanadio en la estructura del HPA favorece la acidez del catalizador.

Figura 7. Tipo y número de sitios ácidos determinados por Adsorción de piridina-FTIR.



Finalmente, observando el comportamiento de cada catalizador a diferentes temperaturas se puede concluir que los sitios ácidos varían con respecto a la temperatura, obteniendo la mayor presencia de sitios ácidos tanto de Lewis como de Brönsted a temperaturas bajas, concordante con lo observado por TPD NH₃ (Figura 6). Dichos sitios disminuyen considerablemente a medida que aumenta la temperatura, indicando que se trata de sitios de acidez débil.

3.1.3. Características texturales Las isotermas obtenidas para cada catalizador son presentadas en el ANEXO D. Estas isotermas son de tipo IV, características de materiales mesoporosos. Los resultados obtenidos en la determinación del área superficial, el volumen y el tamaño de poro de los soportes se presentan en la Tabla 4. Como se puede observar, los soportes son de tipo mesoporoso (poro con diámetro entre 2 y 50 nm) y presentan gran diferencia entre sus propiedades (tamaño de poro, área superficial y volumen de poro). Estas características texturales concuerdan con lo reportado en la literatura [22,29,30].

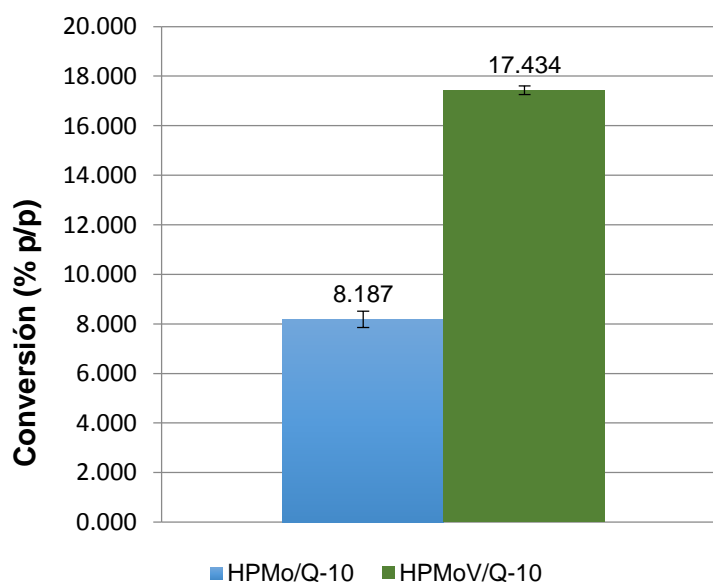
Tabla 4. Características texturales de los catalizadores.

	Q₁₀	SBA-15	MCM-41
BET (m²/g)	274,231	960,1208	1423,904
Volumen del poro (ml/g)	1,1733	1,0268	0,7028
Tamaño del poro (nm)	15,36 a 13,41	4,77 a 4,99	2,28 a 2,42

3.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA FASE ACTIVA EN LA TRANSFORMACIÓN DE DL-LIMONENO

Las conversiones del DL-limoneno obtenidas con los catalizadores HPAs soportados en Q₁₀ se presentan en la Figura 8. Como se puede observar, la mayor conversión se obtiene con el catalizador HPMoV/Q₁₀. Si relacionamos la conversión con la acidez total (Figura 5), se puede concluir que a mayor acidez se obtiene una mayor conversión del DL-limoneno. Algunas investigaciones han demostrado que además de la fuerza ácida de los catalizadores, el tipo de sitios ácidos también tiene una influencia importante en las conversiones y rendimientos catalíticos, independiente del tipo de reacción. Un caso es la investigación para la producción sostenible de acroleína realizada por Chai *et al.* [31], quienes utilizaron catalizadores heteropoliácidos, encontrando que los sitios ácidos de Brönsted y Lewis no siguen el mismo camino de reacción.

Figura 8. Conversiones del DL-limoneno obtenidas utilizando HPAs de tipo HPMo y HPMoV soportados en Q₁₀.



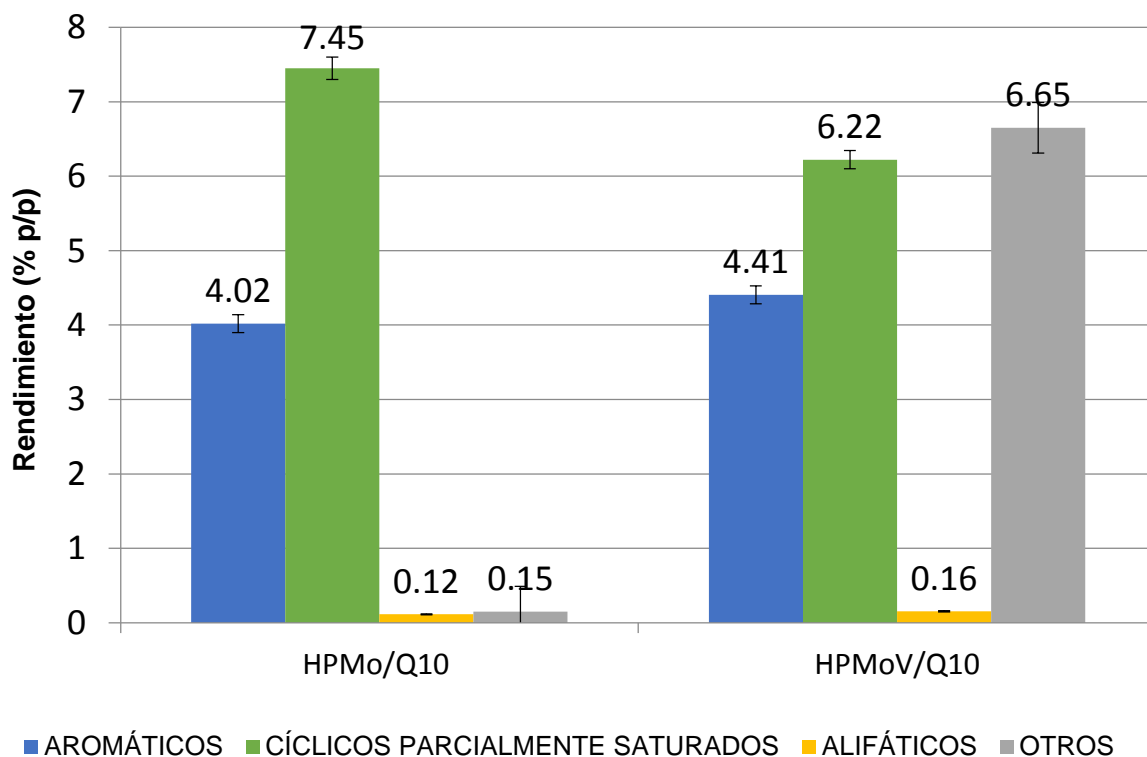
Comparando las conversiones con el tipo de sitios ácidos presentes en los catalizadores HPMo/Q-10 y HPMoV/Q-10 (Figura 7), se puede observar que la conversión es obtenida con la menor relación de Lewis y Brönsted, la cual es de 6,64 y 4,41, respectivamente. Esto lleva a inferir que la transformación del DL-limoneno es favorecida por la presencia de sitios de Brönsted y menos por los sitios de Lewis.

De acuerdo a la caracterización de productos realizada, se pudo encontrar que los grupos de compuestos que predominan en la composición son aromáticos, cíclicos parcialmente saturados, alifáticos y otros. Se aclara que los compuestos clasificados como otros, corresponden a compuestos no identificados, debido a la limitación de la base de datos del GC-MS. Los rendimientos de compuestos son presentados en la Figura 9; los compuestos encontrados en mayor concentración fueron: p-cimeno, α -felandreno, γ -terpineno, mentadieno, p-menteno, cumeno, xilenos, etilbenceno y estireno. La lista completa de compuestos identificados se presenta en el ANEXO E.

Con la identificación y cuantificación se ratifica lo reportado por Ferreira & Palencia. [24], quienes muestran un aumento en los aromáticos y una disminución del DL-limoneno con el uso de los catalizadores HPAs en el reformado de vapores de pirólisis de caucho de llanta. Du *et al.* [32] encontraron como producto mayoritario el p-cimeno en la deshidrogenación catalítica y cracking de dipenteno industrial con zinc soportado en SBA-15; confirmando lo encontrado en este estudio. Este autor menciona que la producción de p-cimeno se debe a la isomerización del limoneno a terpinenos y su posterior deshidrogenación; además menciona que la acidez de Lewis es responsable de reacciones de deshidrogenación que conllevan a la formación de anillos aromáticos, lo cual es ratificado por Philip *et al.* [33], quienes estudiaron la producción de tolueno a partir de furanos derivados de la biomasa.

Observando la Figura 9, se comprueba lo dicho por estos autores y se concluye que efectivamente es necesaria la acidez de Lewis para la producción de aromáticos. De hecho, aunque la conversión del DL-limoneno se ve favorecida a baja relación de sitios de Lewis y Brönsted (Figura 8), los resultados observados en la Figura 9 muestran que dicha conversión no sucede hacia los productos deseados. Por lo que se puede inferir que la selectividad hacia aromáticos es favorecida por los sitios de Lewis y menos por los sitios de Brönsted, dado seguramente por reacciones de aromatización de los compuestos cíclicos parcialmente saturados.

Figura 9. Rendimiento de los grupos de compuestos identificados.



Varios autores han estudiado el mecanismo de transformación de limoneno [32,34,35] concluyendo que existen dos mecanismos de reacción: la deshidrogenación de los terpenos a p-cimeno, o la desproporción del limoneno a p-menteno y p-cimeno. Un aporte adicional es dado por Buhl *et al.* [34] quién menciona que la producción de mentadienos a partir de limoneno se debe a la isomerización de dobles enlaces debido a una acidez débil.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente y a los resultados obtenidos en este estudio, se puede sugerir que el mecanismo de reacción consiste en la isomerización del limoneno a terpenos y otros compuestos, seguido por una deshidrogenación a p-cimeno y, finalmente, una aromatización debida a la acidez de Lewis.

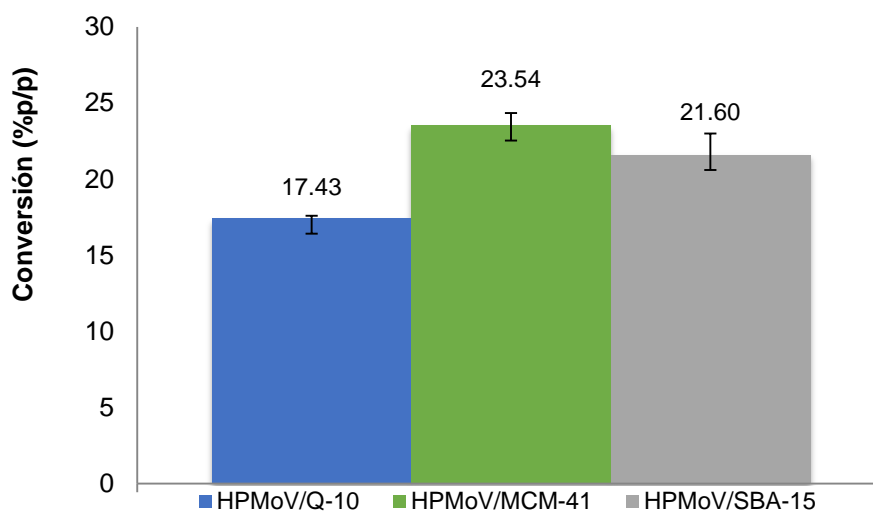
3.3. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL SOPORTE EN LA PRODUCCIÓN DE AROMÁTICOS

Con el fin de maximizar la conversión del DL-limoneno y la selectividad hacia los compuestos aromáticos; y con base a los resultados obtenidos con el uso del soporte CARiACT Q-10, se seleccionó la mejor fase activa (HPMoV) y se soportó en MCM-41 y SBA-15, con el objetivo de identificar el comportamiento de las características texturales (Tabla 5) que permitan obtener la mayor conversión del DL-limoneno, y además la mayor selectividad hacia compuestos aromáticos. La variación de la conversión del DL-limoneno para los tres soportes se muestra en la Figura 10.

Comparando los catalizadores que presentan la misma cantidad de sitios de Lewis y de Brönsted; los soportados en Q-10 y MCM-41 (Figura 7), se observa que la mayor conversión fue obtenida con el segundo soporte, el cual posee la mayor área superficial (tamaño de poro más pequeño). Estos resultados permiten inferir

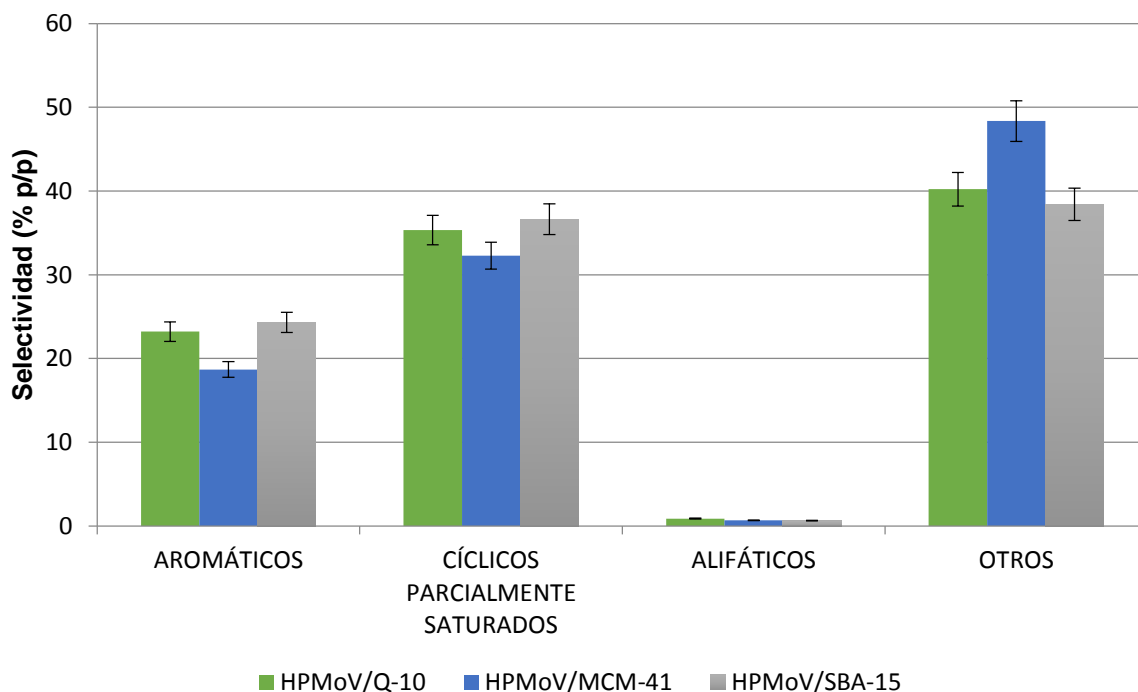
que la conversión se ve favorecida por un aumento del área superficial, obteniéndose que entre mayor sea ésta, y menor sea el diámetro de poro, mayor será la conversión.

Figura 10. Comportamiento de los tres soportes con la mejor fase activa en la conversión del DL-limoneno a 250°C.



La determinación de la selectividad hacia los compuestos aromáticos con el uso de la fase activa HPMoV, soportada en Q-10, MCM-41 y SBA-15, se presenta en la Figura 11. Comparando una vez los catalizadores soportados en Q-10 y MCM-41, se observa que el primer soporte es más selectivo hacia compuestos aromáticos y parcialmente saturados. Además, se observa que, aunque con el soporte MCM-41 presenta mayor conversión, su selectividad hacia aromáticos es menor, presentando una alta selectividad hacia otros compuestos que no son de interés en este estudio. Estos resultados permiten suponer que la selectividad hacia aromáticos se ve favorecida por un diámetro de poro mayor.

Figura 11. Influencia del soporte en la selectividad hacia compuestos aromáticos.



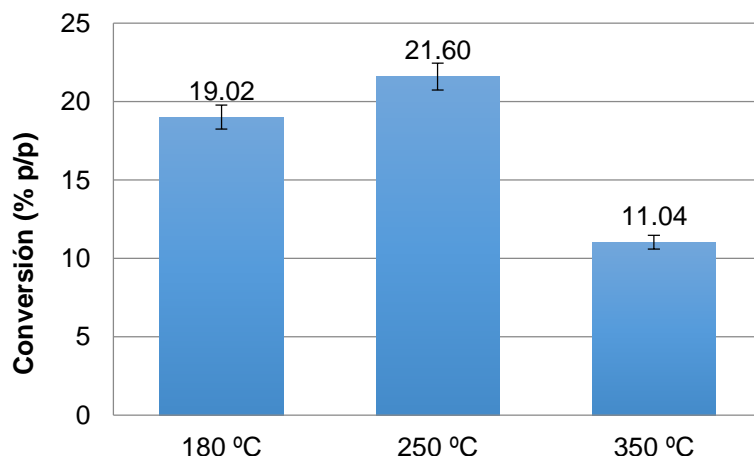
Por otro lado, si se tiene en cuenta que los soportes MCM-41 y SBA-15, los cuales tienen diámetro de poro muy cercanos pero áreas superficiales diferentes, siendo la del primero mayor en aproximadamente un 48%, se observa que la influencia de la acidez del soporte es más importante en la selectividad hacia aromáticos; muy por encima de la posible influencia que el área superficial puede ofrecer.

3.4. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA PRODUCCIÓN DE AROMÁTICOS

Según los resultados anteriores, la acidez, el tipo de sitios ácidos y además las características del soporte afectan la conversión del DL-limonero y el rendimiento de los aromáticos. A continuación, se presenta la influencia de la temperatura

sobre la mejor fase activa soportada en los dos mejores soportes MCM-41 y SBA-15, con el fin de observar la variación en la conversión del DL-limoneno y la selectividad hacia aromáticos. Las conversiones del DL-limonenos a diferentes temperaturas, se presentan en la Figura 12.

Figura 12. Influencia de la temperatura en la conversión del DL-limoneno utilizando HPMoV soportado en SBA-15.



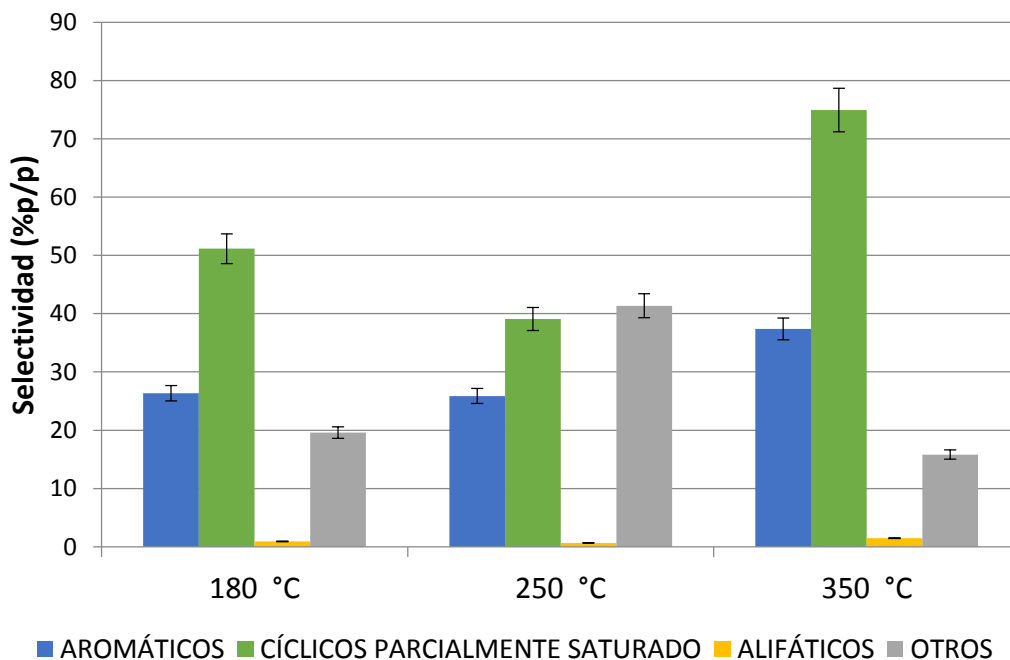
La mayor conversión se obtuvo a una temperatura de 250 °C, lo que concuerda con el efecto de la temperatura sobre la acidez de los catalizadores según el análisis TPD NH₃ realizado (Figura 6) y la necesidad de sitios ácidos para el proceso de transformación del DL-limoneno. Se observa que, a las temperaturas de mayor conversión (180 y 250 °C) el catalizador HPMoV/SBA-15 presenta la acidez máxima, y a la temperatura de menor conversión (350 °C) la acidez llega a su mínimo valor.

La selectividad hacia los compuestos aromáticos, a diferentes temperaturas se presenta en la Figura 13. Se observa que la mayor selectividad se obtiene con una

temperatura de 350°C; temperatura asociada a acidez fuerte. Aunque la conversión a 350 °C es menor que a 250 °C y 180 °C, la selectividad a esta temperatura es mayor, indicando que la formación de aromáticos necesita de sitios ácidos fuertes mayoritariamente. Sin embargo, para obtener la mayor conversión la temperatura más favorable es 250 °C y debido a que las conversiones a 180 °C y 250 °C son muy cercanas, se considera en este estudio que la temperatura más favorable es 180 °C, ya que puede representar una disminución en el consumo energético trabajar a más baja temperatura de reacción.

Además, teniendo en cuenta que la mayor selectividad hacia aromáticos y compuestos cíclicos parcialmente saturados se presenta a 180 °C, se concluye que la temperatura más favorable es 180 °C para obtener un equilibrio en conversión/selectividad hacia compuestos de interés.

Figura 13. Influencia de la temperatura en la selectividad del soporte SBA-15.



4. CONCLUSIONES

El uso de catalizadores HPAs soportados para la conversión del DL-limoneno, favoreció la producción de compuestos aromáticos de valor industrial, tales como p-cimeno, cumeno, xileno, etilbenceno y estireno, obteniéndose el p-cimeno como compuesto mayoritario en todos los casos.

La acidez tipo Lewis favorece la selectividad a compuestos aromáticos, obteniéndose los mejores resultados con la fase activa fosfovanadomolibdico ($H_4PMo_{11}VO_{40}$). Por el contrario, la conversión del DL-limoneno parece estar favorecida por la presencia de sitios de Brönsted.

En cuanto a la influencia de las propiedades estructurales del soporte, se pudo observar que el área superficial favorece la conversión, mientras que la selectividad se ve favorecida por una alta porosidad. En todos los casos, el efecto de la acidez de catalizador puede considerarse como la propiedad que tiene mayor influencia en la conversión y selectividad de los catalizadores, por encima de los efectos observados de las propiedades estructurales de dichos catalizadores.

La temperatura tiene una influencia en la conversión del DL-limoneno y la selectividad hacia los compuestos aromáticos. Este estudio permite concluir que la temperatura más favorable para la transformación del DL-limoneno en aromáticos es 180 °C; temperatura que permite obtener un equilibrio en conversión/selectividad hacia los compuestos de interés.

5. RECOMENDACIONES

Realizar un estudio con diferentes WHSV, variando la cantidad de catalizador con el fin de evaluar su influencia en la conversión del DL-limoneno y en la selectividad hacia los compuestos aromáticos.

Con el fin de comprobar la influencia del tamaño de poro a valor de acidez igual, se recomienda evaluar el catalizador HPMoV soportado en SBA-15 con diferentes tamaños de poro.

Se recomienda hacer una identificación de compuestos mediante GC-MS, utilizando una base de datos más completa que permita la identificación de otros compuestos, debido a que actualmente se presenta una limitación para realizar esta identificación, lo cual puede implicar errores en la cuantificación de los grupos de compuestos obtenido.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL DE COLOMBIA, Resolución 1457. Julio 29, 2010. Por la cual se establecen los Sistemas de Recolección Selectiva y Gestión Ambiental de Llantas Usadas y se adoptan otras disposiciones. Diario oficial. Bogota, D.C. Consultado el 26 de julio de 2016. Disponible en: https://www.arsura.com/images/stories/documentos/res1457_2010.pdf
- [2] ACOSTA R., *et al.* Production of Oil and Char by Intermediate Pyrolysis of Scrap Tyres: Influence on Yield and Product Characteristics. *Int. J. Chem. React. Eng*, vol. 13 (2), p. 189–200, 2015.
- [3] WILLIAMS P., Besler S. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. *Fuel*, vol. 74, p. 1277–1283, 1995.
- [4] Valorización material y energética de neumáticos fuera de uso. España 2008. Consultado el 26 de Julio de 2016. Disponible en: https://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/publicacion/doc/VT/VT10_valorizacion-energetica-neumaticos.pdf.
- [5] Emisiones al Aire de la Combustión de Llantas Usadas, México 1997. Consultado el 27 de Julio de 2016. Disponible en: https://www3.epa.gov/ttn/catc/dir1/tire_esp.pdf.

- [6] CELY Y. Modelo matemático de la pirólisis intermedia de caucho de llantas en un reactor a lecho fijo. Tesis de maestría, Universidad Industrial de Santander, 2015.
- [7] WILLIAMS P., Besler S., Taylor D. The pyrolysis of scrap automotive tyres. The influence of temperature and heating rate on product composition. *Fuel*, vol. 69, p.1474–1482, 1990.
- [8] KAR Y. Catalytic pyrolysis of car tire waste using expanded perlite. *Waste Manag*, vol. 31, p. 1772–1782, 2011.
- [9] Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Madrid, España 1998. Consultado el 29 de julio de 2016. Disponible en: http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo4/104_07.pdf
- [10] SÁNCHEZ Y., Villamizar D. Estudio experimental de la pirólisis intermedia de caucho de llanta usada para producción de combustibles líquidos. Tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, 2014.
- [11] DANON B., *et al.* A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 112, p.1–13, 2015.
- [12] MKHIZE N.M., *et al.* Effect of temperature and heating rate on limonene

production from waste tyre pyrolysis. J. Anal. Appl. Pyrolysis, vol. 120, p. 314–320, 2016.

- [13] PAKDEL H., Pantea D., Roy C. Production of dl -limonene by vacuum pyrolysis of used tires. J. Anal. Appl. Pyrolysis, vol. 57, p. 91–107, 2001.
- [14] ARABIOURRUTIA M., *et al.* HZSM-5 and HY Zeolite Catalyst Performance in the Pyrolysis of Tires in a Conical Spouted Bed Reactor. Ind. Eng. Chem, vol. 47, p. 7600–7609, 2008.
- [15] SHEN B., *et al.* Pyrolysis of scrap tyres with zeolite USY. J. Hazard. Mater, vol. B137, p.1065–1073, 2006.
- [16] WILLIAMS P., Brindle A. Catalytic pyrolysis of tyres : influence of catalyst temperature. Fuel, vol. 81, p. 2425–2434, 2002.
- [17] ALSALME A., Kozhevnikova E., Kozhevnikov I. Heteropoly acids as catalysts for liquid-phase esterification and transesterification. Appl. Catal. A Gen, VOL. 349, p. 170–176, 2008.
- [18] IKOZHEVNIKOV I.V. Heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids : Approaches to catalyst. J. Mol. Catal. A Chem, vol. 305, p. 104–111, 2009.

- [19] TIMOFEEVA M.N. Acid catalysis by heteropoly acids. *Appl. Catal. A Gen*, vol. 256, p. 19–35, 2003.
- [20] KOZHEVNIKOV I.V. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. *J. Mol. Catal. A Chem*, vol. 262, p. 86–92, 2007.
- [21] CHEN Y., *et al.* Mesoporous solid acid catalysts of 12-tungstosilicic acid anchored to SBA-15: Characterization and catalytic properties for esterification of oleic acid with methanol. *J. of The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 000, p.1–7, 2015.
- [22] CARRIAZO D., *et al.* PMo or PW heteropoly acids supported on MCM-41 silica nanoparticles : Characterisation and FT-IR study of the adsorption of 2-butanol. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, p. 2046–2057, 2008.
- [23] SAZO V., *et al.* Síntesis y caracterización de catalizadores HPW/AISBA-15, y su evaluación en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol. *Av. En Ciencias E Ing*, vol. 3, p. 1–10, 2012.
- [24] FERREIRA D., Palencia C. Utilización de catalizadores heteropoliácidos para el mejoramiento de la producción de aromáticos a partir de pirólisis de llanta usada. Tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, 2015.
- [25] RESSLER T., *et al.* Structure and properties of PVMo 11 O 40

heteropolyoxomolybdate supported on silica SBA-15 as selective oxidation catalyst. *J. Catal.*, vol. 275, p. 1–10, 2010.

- [26] GRÜN M., *et al.* Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials : control of porosity and morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 27, p. 207–216, 1999.
- [27] PIREZ C., *et al.* Tunable KIT-6 Mesoporous Sulfonic Acid Catalysts for Fatty Acid Esterification. *ACS Catalysis*, vol. 2, p. 1607-1614, 2012.
- [28] TAMURA M., Shimizu K., Satsuma A. Comprehensive IR study on acid / base properties of metal oxides. *Applied Catal. A, Gen*, vol. 433-434, p. 135–145, 2012.
- [29] SAWANT D.P., *et al.* Tungstophosphoric acid supported over zirconia in mesoporous channels of MCM-41 as catalyst in veratrole acetylation. *Journal of Molecular Catalysis A*, vol. 262, p. 98–108, 2007.
- [30] BERRICHI Z.EL., *et al.* Ga doped SBA-15 as an active and stable catalyst for Friedel – Crafts liquid-phase acylation. *Applied Catalysis A*, vol. 298, p. 194–202, 2006.
- [31] CHAI S-H., *et al.* Sustainable production of acrolein : investigation of solid acid-base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. *Green Chemistry*,

vol. 2, p. 1130–1136, 2007.

- [32] DU J., *et al.* Catalytic dehydrogenation and cracking of industrial dipentene over M / SBA-15 (M = Al , Zn) catalysts. *Applied Catalysis A*, vol. 296, p. 186–193, 2005.
- [33] WIJAYA P Y., *et al.* Production of renewable toluene from biomass-derived furans via Diels-Alder and dehydration reactions : A comparative study of Lewis acid catalysts. *Fuel*, vol. 182, p. 588–596, 2016.
- [34] BUHL D., Roberge D.M., Hölderich W.F. Production of p -cymene from α -limonene over silica supported Pd catalysts. *Applied Catalysis A*, vol. 188, p. 287–299, 1999.
- [35] MARTIN-LUENGO M.A., *et al.* Sustainable p -cymene and hydrogen from limonene. *Applied Catalysis A*, vol. 387, p. 141–146, 2010.

BIBLIOGRAFIA

ACOSTA Rolando, MONCADA Silvia, GAUTHIER Paola, NABARLATZ Debora. Production of Oil and Char by Intermediate Pyrolysis of Scrap Tyres: Influence on Yield and Product Characteristics. *Int. J. Chem. React. Eng.*, [online] vol. 13 (2), p. 189–200, 2015.

ALSALME Ali, KOZHEVNIKOVA Elena, KOZHEVNIKOV Ivan. Heteropoly acids as catalysts for liquid-phase esterification and transesterification. *Appl. Catal. A Gen.*, [online] Vol. 349, p. 170–176, 2008.

ARABIOURRUTIA Miriam, OLAZAR Martin, AGUADO Roberto, LÓPEZ Gartzén, BARONA Astrid and BILBAO Javier. HZSM-5 and HY Zeolite Catalyst Performance in the Pyrolysis of Tires in a Conical Spouted Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem.*, [online] vol. 47, p. 7600–7609, 2008.

BERRICHI Zora, CHERIF Leila, ORSEN O, FRAISSARD J, TESSONNIER Jean-Philippe, VANHAECKE Estelle, LOUIS Benoit, LEDOUX Marc-Jacques, PHAM-HUU Cuong. Ga doped SBA-15 as an active and stable catalyst for Friedel – Crafts liquid-phase acylation. *Applied Catalysis A*, [online] vol. 298, p. 194–202, 2006.

BUHL D, ROBERGE D.M, HÖLDERICH W.F. Production of p-cymene from α - limonene over silica supported Pd catalysts. *Applied Catalysis A*, [online] vol. 188, p. 287–299, 1999.

CARRIAZO Daniel, DOMINGO Concepción, MARTÍN Cristina, RIVES Vicente. PMo or PW heteropoly acids supported on MCM-41 silica nanoparticles: Characterisation and FT-IR study of the adsorption of 2-butanol. *Journal of Solid State Chemistry*, [online] vol. 181, p. 2046–2057, 2008.

CELY Yeniffer. Modelo matemático de la pirólisis intermedia de caucho de llantas en un reactor a lecho fijo. Tesis de maestría, Universidad Industrial de Santander, 2015.

CHAI Song-Hai, WANG Hao-Peng, LIANG Yu and XU Bo-Qing. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid-base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. *Green Chemistry*, [online] vol. 2, p. 1130–1136, 2007.

CHEN Ya, CAO Yuan, SUO Yang, ZHENG Guang-Ping, GUAN Xin-Xin, ZHENG Xiu-Cheng. Mesoporous solid acid catalysts of 12-tungstosilicic acid anchored to SBA-15: Characterization and catalytic properties for esterification of oleic acid with methanol. *J. of The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, [online] vol. 000, p.1–7, 2015.

DANON B, VAN DER GRYP P, SCHWARZ C.E, GÖRGENS J.F. A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, [online] vol. 112, p.1–13, 2015.

DU Junming, XU Hualong, SHEN Jiang, HUANG Jingjing, SHEN Wei, ZHAO

Dongyuan. Catalytic dehydrogenation and cracking of industrial dipentene over M / SBA-15 (M = Al , Zn) catalysts. Applied Catalysis A, [online] vol. 296, p. 186–193, 2005.

FERREIRA Deyanira, PALENCIA Cristian. Utilización de catalizadores heteropoliácidos para el mejoramiento de la producción de aromáticos a partir de pirólisis de llanta usada. Tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, 2015.

GRÜN Michael, UNGER K Klaus, MATSUMOTO Akihiko, TSUTSUMI Kazuo. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials : control of porosity and morphology. Microporous and Mesoporous Materials, [online] vol. 27, p. 207–216, 1999.

KAR Y. Catalytic pyrolysis of car tire waste using expanded perlite. Waste Manag, [online] vol. 31, p. 1772–1782, 2011.

KOZHEVNIKOV I.V. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. J. Mol. Catal. A Chem, [online] vol. 262, p. 86–92, 2007.

MARTIN-LUENGO M.A, YATES M, ROJO E. Saez, ARRIBAS D. Huerta, AGUILAR D, HITZKY E. Ruiz. Sustainable p-cymene and hydrogen from limonene. Applied Catalysis A, [online] vol. 387, p. 141–146, 2010

MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL DE COLOMBIA, Resolución 1457. Julio 29, 2010. Por la cual se establecen los Sistemas de Recolección Selectiva y Gestión Ambiental de Llantas Usadas y se adoptan otras disposiciones. Diario oficial. Bogota, D.C. Disponible en: https://www.arsura.com/images/stories/documentos/res1457_2010.pdf.

MKHIZE N.M, VAN DER GRYP P, DANON B, GÖRGENS J.F. Effect of temperature and heating rate on limonene production from waste tyre pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, [online] vol. 120, p. 314–320, 2016.

PAKDEL Hooshang., PANTEA Dana Magdalena., ROY Christian. Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, [online] vol. 57,p. 91-07, 2001.

PIREZ Cyril, CADERON Jean-Michel, DACQUIN Jean-Philippe,. LEE Adam F and WILSON Karen. Tunable KIT-6 Mesoporous Sulfonic Acid Catalysts for Fatty Acid Esterification. *ACS Catalysis*, [online] vol. 2, p. 1607-1614, 2012.

RESSLER T, DORN U, WALTER A, SCHWARZ S, HAHN A.H.P. Structure and properties of PVMo 11 O 40 heteropolyoxomolybdate supported on silica SBA-15 as selective oxidation catalyst. *J. Catal*, [online] vol. 275, p. 1–10, 2010.

SÁNCHEZ Yenny, Villamizar Diego. Estudio experimental de la pirólisis intermedia de caucho de llanta usada para producción de combustibles líquidos. Tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, 2014.

SAZO Virginia, LÓPEZ Carmen M, Goldwasser Mireya R, FELIU Jaime, PÉREZ Pedro. Síntesis y caracterización de catalizadores HPW/AISBA-15, y su evaluación en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol. Av. En Ciencias E Ing, [online] vol. 3, p. 1–10, 2012.

SAWANT Dhanashri P, VINU A, LEFEBVRE F, HALLIGUDI S.B. Tungstophosphoric acid supported over zirconia in mesoporous channels of MCM-41 as catalyst in veratrole acetylation. Journal of Molecular Catalysis A, [online] vol. 262, p. 98–108, 2007.

SHEN Boxiong, WU Chunfei, WANG Rui, GUO Binbin, LIANG Cai. Pyrolysis of scrap tyres with zeolite USY. J. Hazard. Mater, [online] vol. B137, p.1065–1073, 2006.

TAMURA Masazumi, Shimizu Ken-ichi, Satsuma Atsushi. Comprehensive IR study on acid / base properties of metal oxides. Applied Catal. A, Gen, [online] vol. 433-434, p. 135–145, 2012.

TIMOFEEVA M.N. Acid catalysis by heteropoly acids. Appl. Catal. A Gen, [online] vol. 256, p. 19–35, 2003.

WIJAYA Yanuar Philip, KRISTIANTO Ivan , LEE Hyunjoo, JAE Jungho. Production of renewable toluene from biomass-derived furans via Diels-Alder and dehydration reactions : A comparative study of Lewis acid catalysts. Fuel, [online] vol. 182, p. 588–596, 2016

WILLIAMS Paul T, BESLER Serpil. Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. Fuel, [online] vol. 74, p. 1277–1283, 1995.

WILLIAMS Paul T, BESLER Serpil, TAYLOR David T. The pyrolysis of scrap automotive tyres. The influence of temperature and heating rate on product composition. Fuel, [online] vol. 69, p.1474–1482, 1990.

WILLIAMS Paul T, Brindle Alexander J. Catalytic pyrolysis of tyres : influence of catalyst temperature. Fuel, [online] vol. 81, p. 2425–2434, 2002.

ANEXOS

ANEXO A. FORMATO BITÁCORA EXPERIMENTAL.

BITÁCORA EXPERIMENTAL			
FECHA:		PRUEBA:	
HORA INICIO:		HORA FIN:	
TIEMPO DE RX:			
P DE FUGA:			

CONDICIONES DE OPERACIÓN				
FLUJO N2:		FLUJOMETRO		
PRESION	TZ SUPERIOR	TZ INFERIOR	TC1	TC2

PESOS INICIALES (g)				
TRAMPA 1	TRAMPA 2	EMPAQUE 1	EMPAQUE 2	TK
LANA INFERIOR	LANA 1 CT	LANA 2 CT	PESO CT	
TAPA SUPERIOR	TAPA INFERIOR			

PESOS FINALES (g)				
TRAMPA 1	TRAMPA 2	EMPAQUE 1	EMPAQUE 2	TK
LANA INFERIOR	LANA 1 CT	LANA 2 CT	PESO CT	
TAPA SUPERIOR	TAPA INFERIOR			

PERDIDA DE MASA			
------------------------	--	--	--

OBSERVACIONES:

ANEXO B. PROTOCOLOS

PROTOCOLO DE CARGA DEL REACTOR

Para realizar la carga del reactor se siguen los siguientes pasos:

- 1) Llenar el tanque de almacenamiento de DL-Limoneno y registrar su peso.
- 2) Cortar, pesar y registrar la lana de vidrio a emplear como soporte de las zonas superior e inferior del lecho, considerando que el reactor está dividido en tres secciones, las cuales son: soporte superior (15 cm), lecho de catalizador (2,415 gr aprox.) envuelto en lana de vidrio (10 cm) y soporte inferior (10 cm).



- 3) Inicialmente, proceder a cargar la lana de vidrio del soporte inferior del reactor. Luego, ubicar la tapa del reactor para finalmente cerrar esta zona con un empaque de teflón-gráfico, con el fin de garantizar un cierre hermético para evitar las fugas de los gases.
- 4) posteriormente, introducir un pequeño soporte de lana de vidrio, que sirva como cama para el catalizador; este se introduce por la parte superior, así

como el catalizador que es previamente pesado. finalmente con la ayuda de una barra de acero inoxidable previamente esterilizada se introduce lentamente tanto la lana como el catalizador, hasta estar ubicado en la zona del calentamiento inferior del reactor.

- 5) Se carga la lana de vidrio del soporte superior (15 cm) y se cierra el reactor de igual forma que la zona inferior; sin embargo, para su cierre hermético se emplea un empaque de grafito, debido a las altas temperaturas que esta zona soportar.
- 6) Seguido, de la instalación del mismo al soporte del horno y a las conexiones de la entrada y salida del flujo de nitrógeno.
- 7) Finalmente, se pesan, se registran en la bitácora (Anexo A) y se montan las trampas de enfriamiento.

PROTOCOLO PRUEBA DE FUGAS

Con el fin de garantizar la eficiencia del proceso y evitar pérdidas de presión, una vez cargado e instalado el reactor se lleva a cabo el protocolo descrito a continuación, sin obviar ningún paso:

- 1) Abrir todas las válvulas del sistema, exceptuando la válvula de salida de los gases de síntesis.
- 2) Abrir la bala de nitrógeno (N_2) hasta que el sistema alcance una presión de 2 bar relativo (cuatro veces la presión de trabajo) dada por el flujometro de la salida de los gases. Una vez alcanzado este valor se cierra la válvula del flujometro que regula la entrada del gas inerte (N_2).

- 3) Aplicar sobre todas las uniones de la tubería, principalmente la conexión del reactor al sistema y en los empaques del mismo, una mezcla de agua-jabón y observar cuidadosamente la posible formación de burbujas.
- 4) Dejar el sistema presurizado durante un tiempo equivalente al doble del tiempo de la reacción. Una vez haya transcurrido este tiempo, se corrobora si la disminución en la presión es menor al 10%; si es así, se avala que la unidad piloto está libre de fugas.

PROTOCOLO DE ARRANQUE Y PARADA

Una vez establecidas las condiciones operacionales de la prueba y posterior a la prueba de fuga, se debe continuar con la siguiente secuencia para el arranque y parada de la unidad piloto:

- 1) Abrir la válvula de salida de los gases de síntesis (salida a la atmosfera), con el fin de despresurizar la unidad.
- 2) Ajustar la presión del nitrógeno, de tal manera que el manómetro de la entrada al reactor y del tanque de almacenamiento del DL-limoneno indique 0.5 bar relativo de presión, seguido de un ajuste del flujo del nitrógeno al valor determinado para la prueba. Pasado 5 minutos de estabilización, se toma el registro de este valor inicial.
- 3) Durante la estabilización del flujo de nitrógeno, se Cargar la trampa 1 con hielo seco y la trampa 2 con hielo normal; con el fin de garantizar un enfriamiento uniforme.

- 4) Se ajustan las 2 termocuplas, que se ubican en las zonas internas superior e inferior de la chaqueta de calentamiento que rodea al reactor (horno), seguido del cierre del mismo.
- 5) Una vez las trampas estén frías, proceder a la conexión eléctrica de los cordones de calentamiento ubicados en las líneas de conexión al reactor (zona superior e inferior).
- 6) Finalizado lo anterior, encender el horno (chaqueta de calentamiento) de la unidad piloto y fijar el set point de la presión y de las temperaturas a las que se realiza la prueba; ajustados esos valores, se da inicio a la revisión final de la temperatura de vaporización (280°C).
- 7) Abrir el programa de registro de datos que se encuentra instalado en el computador e iniciar el calentamiento del horno.
- 8) Abrir la válvula del tanque de almacenamiento de DL-Limoneno; encender la bomba y abrir la válvula de calibración para confirmación el flujo por minuto a bombear. Una vez terminada la calibración, se procede al cierre de esta y se abre la válvula que permite el ingreso del DL-limoneno al reactor (válvula del proceso).
- 9) Una vez el sistema se encuentre estable y las temperaturas y presión sean las correctas para el proceso, iniciar la reacción. Transcurridos 5 minutos (tiempo de reacción) apagar la bomba y cerrar la válvula del proceso.
- 10) Apagar el horno, desconectar los cordones de calentamiento y mantener el horno cerrado hasta que la temperatura indicada en el controlador sea menor a 100 °C.

- 11) Una vez alcanzados los 100 °C, abrir el horno, cerrar el suministro de nitrógeno y dejar enfriar hasta temperatura ambiente.

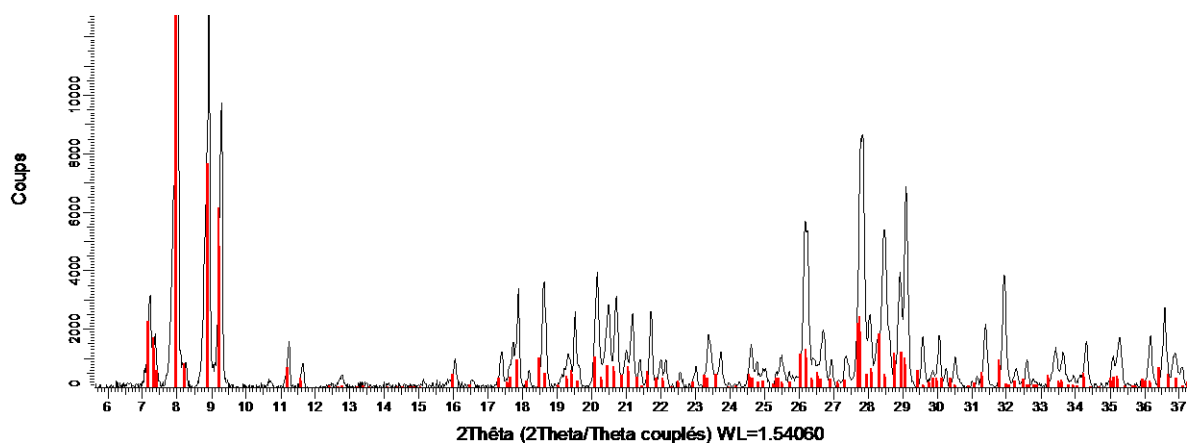
PROTOCOLO DE DESCARGA

La descarga del reactor se realiza cuando el horno se encuentre a una temperatura menor o igual a 30 °C. Se recomienda usar guantes, gafas y tapabocas una vez se dé inicio a este procedimiento.

- 1) Desmontar el reactor del soporte del horno, colocarlo en un soporte universal y abrirlo por la parte superior. Retirar, pesar y registrar las lanas de vidrio y el catalizador, tener en cuenta que esta lana está impregnada con DL-limoneno y productos de la reacción.
- 2) A continuación, Recolectar cuidadosamente el catalizador en un recipiente.
- 3) Teniendo en cuenta las medidas de seguridad correspondientes, proceder a: retirar las trampas de condensación y limpiar cuidadosamente con aire comprimido directamente sobre cada una de ella, con el fin de retirar líquidos retenidos en la tubería. Un vez se haya retirado la máxima cantidad de líquido, se procede a pesar cada una de las trampas y registra su peso.
- 4) Finalmente, Extraer, recolectar y guardar el líquido obtenido en la trampa 1, pesar y registrar el tanque de almacenamiento de DL-limoneno y realizar la Limpieza de las trampas y del reactor.

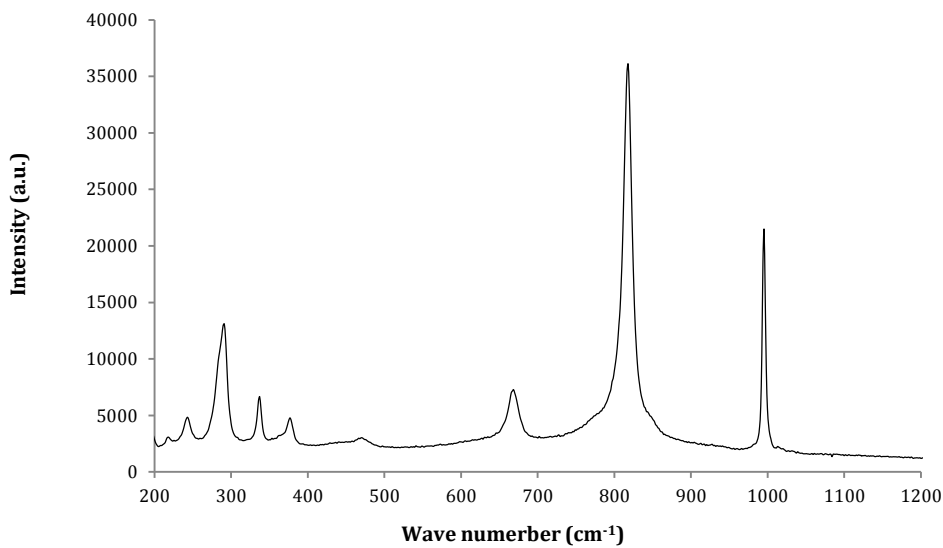
ANEXO C. RESULTADOS RAYOS X Y ESPECTROSCOPIA RAMAN DE $H_4PMo_{11}VO_{40}$ SINTETIZADO

ANEXO C.1. Difractograma DRX



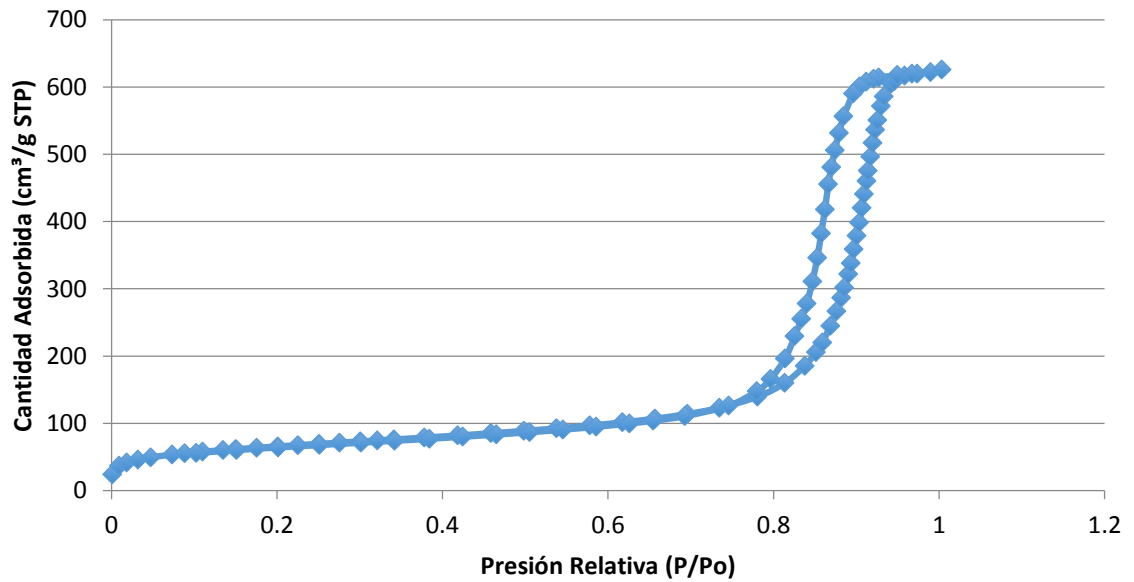
En rojo archivo de base de datos PDF-00-052-1117 de $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$.

ANEXO C.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

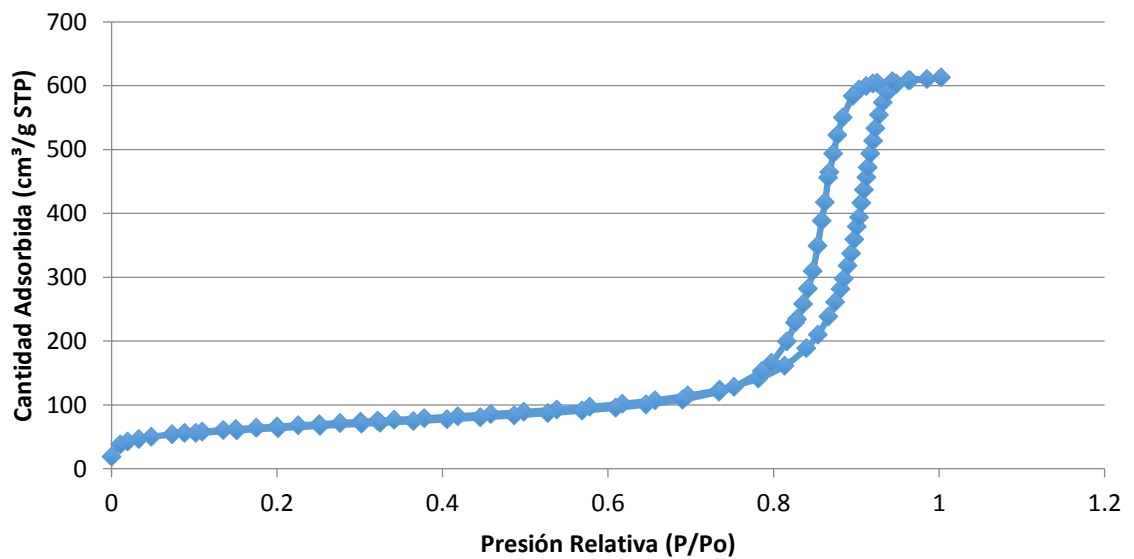


ANEXO D. ISOTERMAS ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE N₂

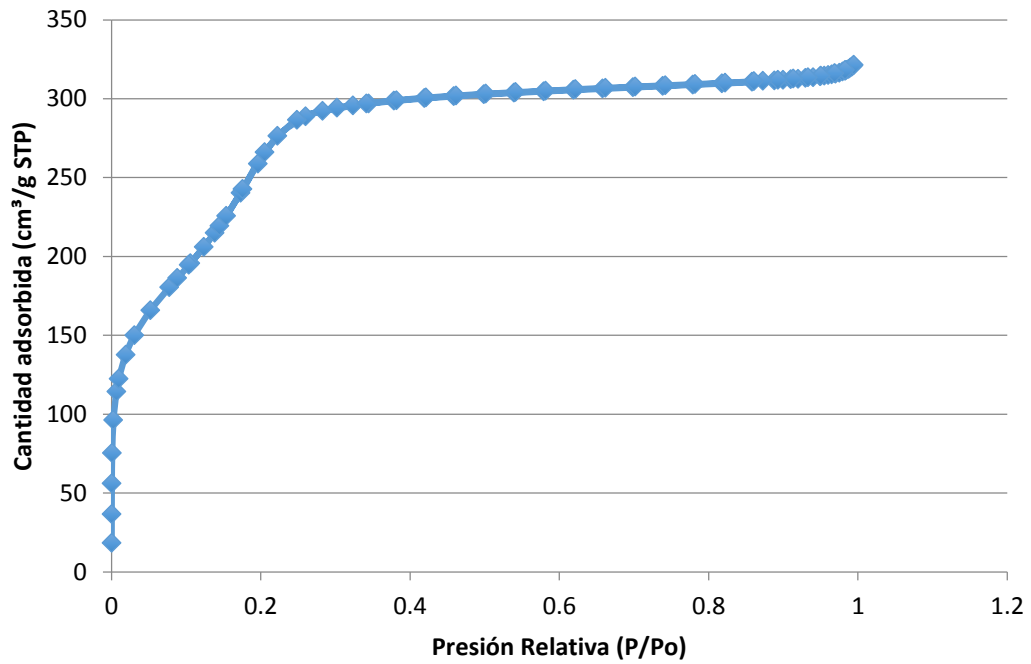
C.1. Isotermas para HPMo/Q-10



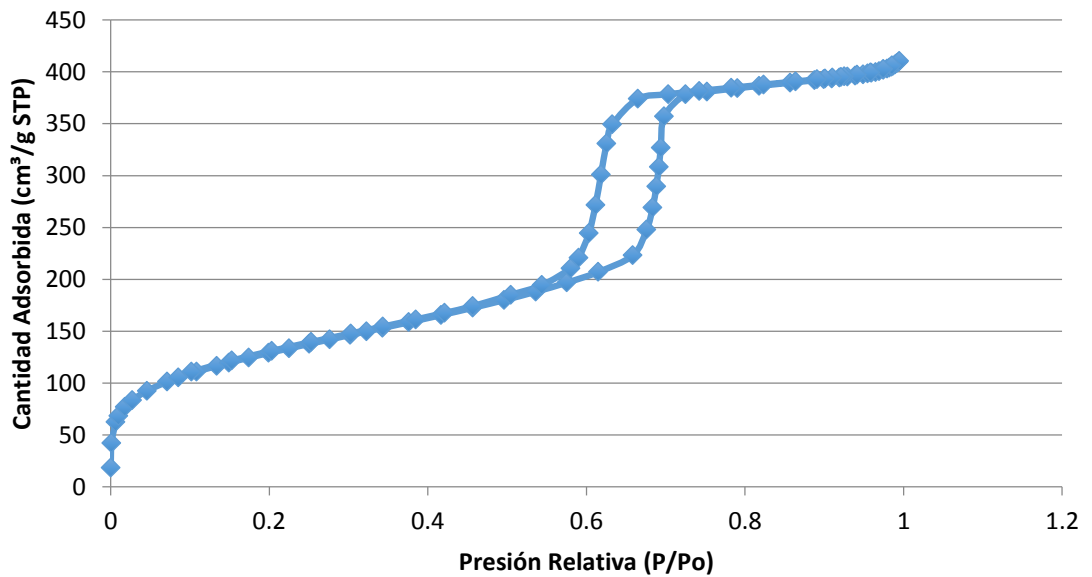
C.2. Isotermas para HPMo/Q-10



C.3. Isotermas para HPMoV/MCM-41

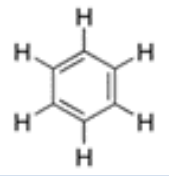
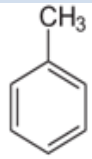
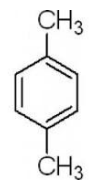
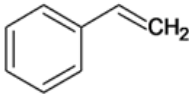
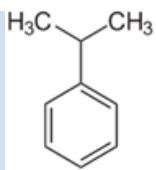
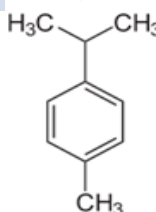
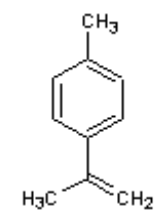


C.4. Isotermas para HPMoV/SBA-15

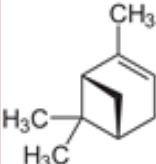
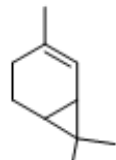
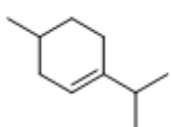
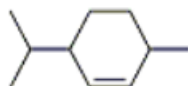
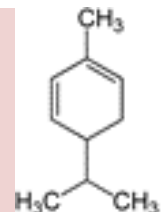
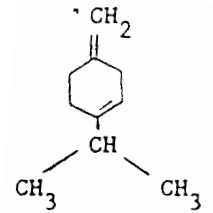
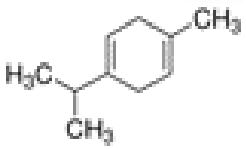
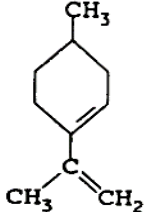


ANEXO E. LISTA DE COMPUESTOS IDENTIFICADOS

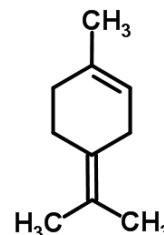
COMPUESTOS AROMÁTICOS

Compuesto	Estructura
Benceno	
Tolueno	
Xileno	
Estireno	
Cumeno	
Cimeno	
Alfa Dimetilestireno	

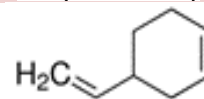
COMPUESTOS CÍCLICOS PARCIALMENTE SATURADOS

COMPUESTO	ESTRUCTURA
Alfa Pineno	
Careno	
3-Menteno	
2-Menteno	
Alfa Felandreno	
Beta Terpineno	
Gama Terpineno	
3,8-Mentadieno	

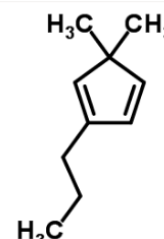
1,4,8-terpadieno



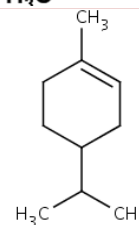
4-vinil-ciclohexano



5,5-dimetil-1-propil-1,1,3-ciclopentadieno



1-isopropenil-4-metil-ciclohexano

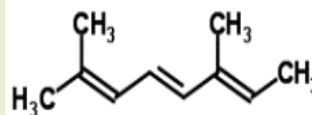


COMPUESTOS ALIFÁTICOS

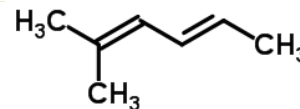
COMPUESTO

ESTRUCTURA

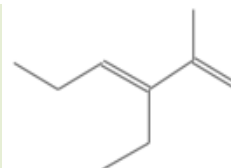
Neo-allo-cimeno



2-metil-2,4-hexadieno



3-etil-2-metil-1,3-hexadieno



ANEXO F. TABLA RRF COMPUETOS IDENTIFICADOS

COMPUESTO	FORMULA MOLECULAR	PESO MOLECULAR (g/mol)	ECN	RRF
Benceno	C6H6	78	6	0,91
Tolueno	C7H8	92	7	0,92
Xileno	C8H10	106	8	0,93
Estireno	C8H8	104	8	0,92
Cumeno	C9H12	120	9	0,93
Cimeno	C10H14	134	10	0,98
Alfa				
Dimetilestireno	C10H12	132	10	0,924
Alfa Pineno	C10H16	136	10	0,952
Careno	C10H16	136	10	0,952
3-Menteno	C10H18	138	10	0,966
2-Menteno	C10H18	138	10	0,966
Alfa Felandreno	C10H16	136	10	0,952
Beta Terpineno	C10H16	136	10	0,952
Gama Terpineno				
	C10H16	136	10	0,952
3,8-Mentadieno	C10H16	136	10	0,952
1,4,8-Terpadieno				
	C10H16	136	10	0,952
4-etenil-ciclohexano	C8H12	108	8	0,97
4-vinil-ciclohexano				
	C8H12	108	8	0,945
5,5-dimetil-1-propil-1,3-ciclopentadieno	C10H16	136	10	0,952
1-isopropenil-4-metil-ciclohexano	C10H18	138	10	0,966
Neo-allo-cimeno				
	C10H16	136	10	0,904
2-meil-2,4-hexadieno	C7H12	96	7	0,96
3-etil-2-metil-1,3-hexadieno	C9H16	124	9	0,916