



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA

---

---

---

**“ESTUDIO DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CaO  
SOPORTADO EN Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EN LA OBTENCIÓN DE  
BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE CÁRTAMO”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

VANIA NAYELI ENGUILO GONZAGA

ASESOR:

DRA. RUBÍ ROMERO ROMERO

ASESOR ADJUNTO:

DRA. REYNA NATIVIDAD RANGEL

TOLUCA, MÉXICO

2016



*Universidad Autónoma del Estado de México*  
*Facultad de Química*

---



## CONTENIDO

<b>RESUMEN</b> .....	VIII
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</b> .....	2
<b>1. ANTECEDENTES</b> .....	4
1.1 ENERGÍA.....	4
1.2 BIODIESEL.....	4
1.2.1 MARCO LEGAL DEL BIODIESEL .....	6
1.3 MOTORES DE COMBUSTIÓN.....	8
1.4 TRANSESTERIFICACIÓN .....	8
1.4.1. TRANSESTERIFICACIÓN CATALIZADA DE ACEITES VEGETALES .....	13
1.4.2 CATÁLISIS HOMOGÉNEA.....	14
1.4.3 CATÁLISIS HETEROGÉNEA .....	15
1.5 ÓXIDOS METÁLICOS.....	16
1.5.1 ÓXIDO DE CALCIO [CaO] .....	16
1.6 SOPORTES .....	17
1.6.1 ALÚMINA .....	18
1.6.2 ESTABILIZACIÓN DE LA ALÚMINA .....	20
1.7 MÉTODO DE IMPREGNACIÓN .....	21
1.8 MÉTODOS ANALÍTICOS .....	23
1.81 CROMATOGRAFÍA DE GASES .....	23
1.82 DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	24
1.83 ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA .....	26
<b>2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	29
2.1 EQUIPO, MATERIALES Y REACTIVOS .....	29
2.2 METODOLOGÍA PARA LA PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.....	30
2.21 ETAPA 1: OBTENCIÓN DE GAMMA-ALÚMINA .....	30
2.22 ETAPA 2: IMPREGNACIÓN.....	33
2.23 ETAPA 3: SECADO .....	40
2.24 ETAPA 4: ACTIVACIÓN.....	40
2.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA .....	40
2.31 RELACIÓN MOLAR ALCOHOL: ACEITE .....	43
2.32 TEMPERATURA Y AGITACIÓN.....	43
2.33 CANTIDAD DE CATALIZADOR .....	44
2.34 REACCIONES DE REFERENCIA CON CaO y Ca (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SIN SOPORTAR.....	44
2.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS .....	44
2.41 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR .....	44



2.411 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) .....	44
2.42 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	45
2.421 ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.....	45
2.422 CROMATOGRAFÍA DE GASES .....	47
<b>3. RESULTADOS.....</b>	<b>51</b>
3.1 EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO EN LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN UTILIZANDO CaO Y Ca (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> NO SOPORTADOS COMO CATALIZADORES. ....	51
3.2 EFECTO DE LA METODOLOGÍA DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR EN EL RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN .....	53
3.21 ETAPA 1: EFECTO CATALÍTICO DEL SOPORTE EN EL RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.....	53
3.22 ETAPA 2: EFECTO DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR EN EL RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN .....	55
3.23 EFECTO DEL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN EN EL PORCENTAJE DE CALCIO CARGADO .....	60
3.3 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR .....	61
3.31 DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	61
3.4 COMPARACIÓN DE LA EVALUACIÓN CATALÍTICA .....	65
<b>4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>67</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>69</b>
<b>ANEXO 2: DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR DEL ACEITE DE CÁRTAMO .....</b>	<b>76</b>
<b>ANEXO 3: DETALLE DE IMPREGNACIÓN SECUENCIAL EN MONOLITOS.....</b>	<b>77</b>



## RESUMEN

---

El principal objetivo del presente trabajo fue desarrollar una metodología detallada para soportar óxido de calcio (CaO) sobre Gamma Alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Posteriormente, el sistema catalítico resultante fue evaluado en la transesterificación de aceite de cártamo para la obtención de biodiesel.

Con la finalidad de identificar y evaluar los beneficios de soportar el CaO sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se realizaron reacciones de referencia haciendo uso de CaO y acetato de calcio ( $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ) grado reactivo como catalizador. Los resultados de la comparación demostraron que al soportar el CaO sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se obtiene un rendimiento competitivo frente al catalizador no soportado. Adicionalmente, una de las principales ventajas del catalizador soportado se observa en los pasos subsiguientes de separación, ya que debido a la menor cantidad de sólido presente en la mezcla de reacción se facilita la separación del mismo.

Las variables de estudio para la preparación del catalizador se establecieron con la meta de definir paso a paso la metodología para la elaboración del catalizador y asegurar la reproducibilidad del mismo. La variable de respuesta fue el rendimiento que alcanzó cada catalizador preparado. Se identificaron cuatro etapas esenciales, durante la primera etapa se demostró que el soporte seleccionado ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) no presenta actividad catalítica en la reacción. Se identificó que la boehmita precursora tipo Dispal 10F4 muestra mayor rendimiento como soporte alcanzando un 97.5% de conversión. En la segunda etapa se ensayaron cuatro procedimientos con la finalidad de depositar el CaO sobre el soporte: 1) precipitación, 2) impregnación húmeda, 3) impregnación seca, 4) impregnación húmeda secuencial y precipitación secuencial. Los resultados obtenidos muestran que el método adecuado para la preparación del catalizador es la precipitación secuencial ya que el catalizador obtiene un 99.9% de rendimiento en 4 horas de reacción. En la tercera y cuarta etapa se establecieron los parámetros de secado y activación del catalizador.

Durante la reacción se consideró la relación molar alcohol: aceite como variable de estudio, ya que tiene un efecto directo en el rendimiento que alcanza cada reacción. De acuerdo a la comparación de relaciones molares, se determinó que el rendimiento de la reacción disminuye al aumentar la relación molar alcohol:aceite esto debido al incremento de transferencia de masa. Se determinó que con la relación 1:6 se obtiene un mejor rendimiento de reacción.

Se caracterizaron los catalizadores preparados mediante difracción de rayos X (XRD), este análisis demostró que la formación de especies tales como carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) desactivan el catalizador reduciendo drásticamente la actividad catalítica del mismo.



## INTRODUCCIÓN

---

Debido a razones ecológicas, económicas y políticas el uso de nuevas fuentes energéticas alternativas al petróleo se alzan como solución importante en la búsqueda de la sustentabilidad. Dentro de estas fuentes alternativas de energía se encuentra el Biodiesel que es un combustible biodegradable y no tóxico que se produce principalmente a partir de aceites vegetales por medio de la reacción de transesterificación de los triglicéridos presentes en el aceite con metanol en presencia de un catalizador<sup>1</sup>. Sin embargo, siendo el biodiesel una alternativa prometedora, su elevado costo de producción con respecto a los combustibles derivados del petróleo limita su uso, no obstante, esto genera grandes áreas de oportunidad para la investigación, desarrollo y optimización de nuevos procesos para la producción de biodiesel.

En los procesos actuales de producción de biodiesel generalmente se utilizan catalizadores homogéneos que a pesar de ser muy eficientes presentan dificultades técnicas durante el proceso, ya que utilizan grandes cantidades de agua para remover el catalizador del producto final imposibilitando su recuperación<sup>2</sup>, lo cual da como resultado costos elevados de producción y un impacto agresivo al medio ambiente.

El uso de catalizadores heterogéneos tiene como propósito hacer frente a las dificultades técnicas, ambientales y económicas de los procesos homogéneos. Actualmente muchos tipos de catalizadores heterogéneos están siendo explorados, tales como óxidos alcalinos, alcalinotérreos, zeolitas, etc<sup>3</sup>.

Entre los catalizadores heterogéneos el CaO destaca por tener diversas ventajas tales como: ser menos tóxico, barato, presentar alta actividad catalítica y es reutilizable. Sin embargo, se ha observado que el CaO en la mezcla de reacción forma suspensiones que tienen como resultado un menor contacto de los reactivos con el catalizador<sup>4</sup>.

Los soportes para los catalizadores, como la alúmina, son una solución prometedora a los problemas antes mencionados, ya que además de aumentar el área superficial del catalizador facilita su recuperación, por lo que se espera que el CaO soportado en alúmina tenga mejor actividad catalítica y sea más fácil separarlo de los productos finales.



## HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### Hipótesis:

El rendimiento de la reacción de transesterificación de aceite de cártamo catalizada con CaO no soportado es comparable al obtenido con CaO soportado en  $Al_2O_3$ .

### Objetivo general

Preparar, caracterizar y evaluar catalíticamente  $CaO/Al_2O_3$  en la transesterificación de aceite de cártamo.

### Objetivos específicos:

1. Desarrollar una metodología para la preparación del catalizador.
2. Caracterización del catalizador mediante Difracción de Rayos X.
3. Determinar el efecto de las variables en la evaluación catalítica.

Para lograr los objetivos anteriores, el presente trabajo se ha dividido en 4 capítulos principales. En el primer capítulo se presentan los antecedentes y la importancia que ha tomado la producción de biodiesel; también, se resumen las principales investigaciones que reportan resultados de conversión en la reacción de transesterificación. Así mismo, se enlistan las principales características del método de impregnación y las propiedades de los materiales que se usarán.

El capítulo 2 describe el desarrollo experimental, se identifica cada uno de los reactivos, materiales y el equipo de laboratorio necesario para desarrollar los experimentos, así como, los pasos a seguir para la preparación del catalizador, los parámetros de evaluación, las condiciones de trabajo y la evaluación de la actividad catalítica del catalizador.

En el capítulo 3 de resultados se explica el diseño experimental mediante el cual se evaluó la actividad catalítica del CaO soportado en  $Al_2O_3$  y se describe el análisis de los efectos que tiene la preparación del catalizador sobre la actividad catalítica del mismo.

Finalmente, en el apartado de conclusiones se apunta de manera explícita la magnitud del efecto de cada una de las variables estudiadas, lo que permite validar el método de impregnación propuesto.



# Capítulo 1. Antecedentes

A decorative graphic consisting of several overlapping rectangular shapes in shades of gray and black, positioned to the right of the chapter title.



## 1. ANTECEDENTES

---

### 1.1 ENERGÍA

La energía desempeña un papel importante en el desarrollo humano, económico y en el bienestar de las sociedades, ya que es el motor de todas las actividades que realiza el hombre<sup>5</sup>. Esta energía puede ser renovable o no renovable, dentro de las fuentes renovables encontramos: la energía eólica, hidroeléctrica, energía solar, biomasa, biocombustibles, etc. Debido a las dificultades energéticas que se presentan actualmente el biodiesel está recibiendo especial atención ya que es una de las principales alternativas energéticas para los combustibles existentes.

El petróleo es sin duda la principal fuente de energía utilizada en la actualidad. Sin embargo, aunque se obtienen grandes beneficios de él, ha ocasionado numerosos problemas sociales, ambientales, económicos y políticos<sup>5</sup>.

Con el objetivo de disminuir la dependencia de los combustibles fósiles surge la necesidad de buscar fuentes alternativas de energía, estas nuevas alternativas deben considerar aspectos ambientales, oportunidades económicas, incrementar el desarrollo tanto científico como tecnológico y sin lugar a dudas promover el aprovechamiento adecuado de los recursos renovables con los que contamos.

### 1.2 BIODIESEL

El biodiesel es una de las fuentes de energía alternativas potenciales que cumplen con criterios de sustentabilidad, ya que es renovable y se produce a partir de los recursos disponibles, además de ser biodegradable y no tóxico<sup>2</sup>.

Químicamente, el biodiesel consiste en una mezcla de ácidos grasos de metil ésteres por sus siglas en inglés (FAME) obtenidos de recursos renovables, principalmente mediante la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales, seguido de la separación del glicerol (sub-producto).

Este biocombustible tiene una ventaja ecológica, en comparación con el diesel de origen fósil, ya que reduce las emisiones de gases que provocan el efecto invernadero. Así, por ejemplo, el uso de una tonelada de biodiesel, evita la producción de 2.5 toneladas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y sobre todo elimina, si se usa el biodiesel sólo en los motores, las emisiones de azufre (SO<sub>2</sub>) del diesel, evitando las lluvias ácidas; además, lo que es fundamental: es un combustible renovable y no finito como los hidrocarburos<sup>6</sup>.

En la figura 1 se muestran las principales ventajas del biodiesel en relación con el diesel.



Figura 1: Ventajas del biodiesel en relación con el diesel

### 1.2.1 MARCO LEGAL DEL BIODIESEL

Las normas le dan a la industria una herramienta valiosa, que garantiza la calidad y el comportamiento del biodiesel ya que establecen parámetros claramente definidos.

Según la Secretaría de Energía, México destaca a nivel mundial por ser uno de los países con las metas más ambiciosas en materia de generación mediante fuentes no fósiles. La Ley para el Aprovechamiento de las Energías Renovables y el Financiamiento de la Transición Energética, establece que para el año 2024 la participación de las fuentes no fósiles en la generación de electricidad será del 35%<sup>6</sup>.

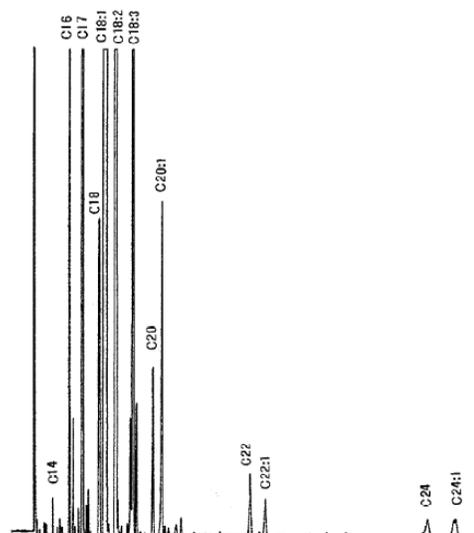
México se encuentra en un proceso de estandarización de normas de calidad de biodiesel y actualmente se apega a las especificaciones que se han implementado a través de la sociedad americana de pruebas y materiales (ASTM), y en Europa a través del Comité Europeo de Normalización (CEN).

- Norma Española UNE-EN-14103

El propósito de esta norma es determinar el contenido de los ésteres metílicos de los ácidos grasos (FAME) en el biodiesel destinado al uso como biocombustible puro o como un componente de mezclas destinadas a calefacción o a combustibles diesel<sup>7</sup>.

Permite verificar que el contenido de ésteres de los FAME sea superior al 90% (m/m) y que el contenido en el ácido linolénico este comprendido entre el 1% (m/m) y el 15% (m/m)<sup>7</sup>.

El método resulta adecuado para FAME's que contengan ésteres metílicos de longitud comprendida entre C<sub>14</sub> y C<sub>24</sub>. En la figura 2 se muestra el Cromatograma de ésteres metílicos de longitud comprendida entre C<sub>14</sub> y C<sub>24</sub>.



**Figura 2: Cromatograma de una mezcla de ésteres metílicos. UNE-EN-1403<sup>7</sup>**



---

C <sub>16</sub>	Ácido palmítico	C <sub>17</sub>	Ácido heptadecanoico	C <sub>18:1</sub>	Ácido oleico
C <sub>16:1</sub>	Ácido palmitoleico	C <sub>18</sub>	Ácido esteárico	C <sub>18:2</sub>	Ácido linoleico
C <sub>18:3</sub>	Ácido linolénico	C <sub>20</sub>	Ácido araquídico	C <sub>20:1</sub>	Ácido gadoleico
C <sub>22</sub>	Ácido behénico	C <sub>22:1</sub>	Ácido Erúcido	C <sub>24</sub>	Ácido lignocérico
C <sub>24:1</sub>	Ácido nervónico				

❖ Norma española EN-14538

El objetivo de esta norma es establecer los límites permitidos de elementos contaminantes que pueden presentarse como resultado de la transesterificación catalizada (sodio, potasio, calcio, magnesio, etc.) que son constituyentes de la materia prima, productos derivados del tipo de aceite y otras fuentes de contaminación. La presencia de estos elementos en el biodiesel o las mezclas de biodiesel presentan problemas para los motores ya que pueden afectar adversamente la calidad del combustible, partes del motor y emisiones<sup>8</sup>.

Los elementos tales como el calcio (Ca), magnesio (Mg), sodio (Na), y potasio (K) pueden formar sales duras y contribuir en el desgaste del motor, conectores de filtro y también se sabe que los estos elementos pueden llegar a formar jabones. Los límites máximos permitidos se enlistan en la tabla 1.

**Tabla 1: Límites máximos permitidos de elementos contaminantes para biodiesel<sup>8</sup>.**

Límites Máximos permitidos
Ca y Mg, combinados 5 ppm (µg/g)
Na and K, combinados 5 ppm (µg/g)
P 0.0010 %masa (10 ppm)

El análisis de los elementos se lleva a cabo mediante ICP-OES<sup>8</sup> pues es una técnica efectiva para la cuantificación de metales en el biodiesel.

La importancia de la normatividad para la determinación de la calidad del biodiesel, así como, la estandarización de sus propiedades como producto final radica en el uso que se le da posteriormente. La principal intención de los biocombustibles tales como el biodiesel es sustituir de la mejor manera a los combustibles actuales evitando la menor cantidad de desventajas que se pudieran tener en los motores de combustión.



### 1.3 MOTORES DE COMBUSTIÓN

El uso directo de aceite vegetal como combustible en motores de combustión interna es causante de diversos problemas, por ejemplo, incrustaciones en el inyector, taponamiento de filtros, líneas e inyectores, excesivo desgaste del motor, degradación del aceite lubricante por polimerización, acumulación de barniz en las paredes de los cilindros, etc. La mayoría de estos problemas están asociados con la alta viscosidad de los aceites vegetales<sup>9</sup>. La viscosidad por lo tanto es una propiedad crítica del biodiesel ya que afecta directamente la operación del equipo de inyección particularmente a bajas temperaturas<sup>2</sup>. Por lo tanto, es una de las características más importantes que determinan la calidad de los combustibles diesel en términos de la capacidad de ser atomizados e inyectados al motor<sup>10</sup>.

Con respecto al medio ambiente, el biodiesel tiene el potencial para reducir emisiones de gases contaminantes generados en el sector transporte, el cual es el mayor usuario de combustibles fósiles líquidos, se ha demostrado que las emisiones netas de CO<sub>2</sub> son menores tomando en cuenta que el biodiesel tiene un origen vegetal. Otras emisiones tóxicas como CO, SO<sub>x</sub>, hidrocarburos sin quemar son también reducidas considerablemente. Otra ventaja importante del biodiesel es que tiene buenas propiedades de lubricación lo que genera una mayor vida del motor, tiene un alto número de cetano y alto punto de inflamabilidad<sup>1</sup>.

La búsqueda de procesos más eficientes, limpios y sustentables para la obtención de biodiesel de calidad ha tomado especial importancia debido a los problemas sociales a los que nos hemos enfrentado. Durante los últimos años se han experimentado diferentes procesos con el objetivo de reducir costos, optimizar el proceso y tener un menor impacto en el medio ambiente, siempre con la finalidad de obtener biodiesel de buena calidad.

### 1.4 TRANSESTERIFICACIÓN

Hoy en día, existen varios procesos para realizar modificaciones a las propiedades químicas de los aceites y así poderlos convertir en biodiesel tales como: pirólisis, micro emulsificación dilución, transesterificación etc<sup>11</sup>. Actualmente el biodiesel es comercialmente producido por la reacción de transesterificación también conocida como alcoholisis, este proceso se lleva a cabo a partir de la interacción de aceites vegetales con un alcohol y el principal propósito de esta reacción es la reducción de la viscosidad del aceite.

Como se muestra en la figura 3, durante esta reacción consecutiva y reversible, un mol de triglicéridos que se encuentran en el aceite actúa con un mol de alcohol para formar un mol de éster metílico (FAME) en cada etapa en ausencia o presencia de un catalizador. Por lo tanto, según la estequiometría de la reacción, por cada mol de triglicérido se necesitan tres moles de metanol y se obtienen tres moles de ésteres metílicos y un mol de glicerina (subproducto).

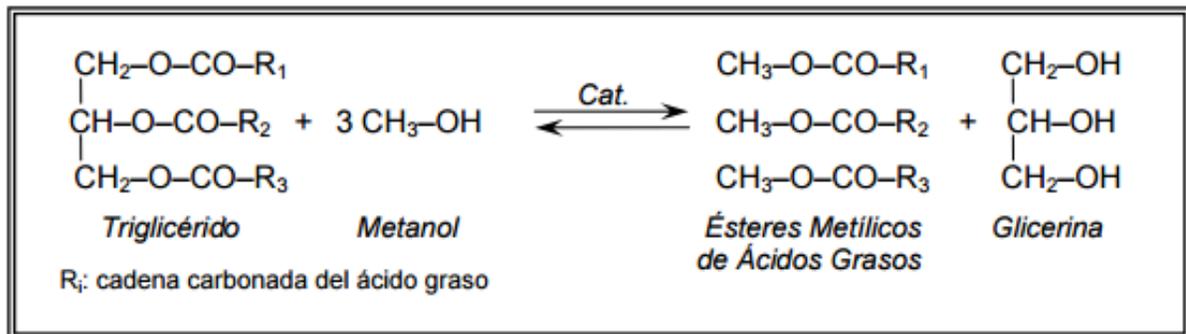


Figura 3: Reacción de transesterificación<sup>12</sup>

La reacción de transesterificación de los triglicéridos de ácidos grasos es una reacción relativamente lenta que requiere un ácido o base fuerte para ser catalizada. Se han usado diferentes sistemas de catalizadores para promover estas reacciones y permitir trabajar bajo condiciones de temperatura menores<sup>13</sup>.

Los resultados obtenidos de los estudios sobre la transesterificación de aceites vegetales para la obtención de biodiesel se muestran en la tabla 2. En esta tabla se resumen los principales parámetros de reacción que se han estudiado.



Tabla 2: Resumen de las condiciones de reacción de la transesterificación catalizada con CaO

Autor año	Tipo de Catalizador	Reactor	Tipo de aceite	Alcohol	Relación Aceite:alcohol	Porcentaje en peso (%wt ) Catalizador	T (°C)	Tiempo [horas]	Rendimiento (%)
Verziu <sup>12</sup> 2011	CaO	Autoclave	Aceite de girasol	Metanol	1:4	20%	75°C	5	97%
Xuejun <sup>14</sup> 2008	CaO	Batch	soya	Metanol	1:12	8%	65°C	3	95%
Zhu <sup>15</sup> 2006	CaO Carbonato de amonio	Batch	Jatropa curcas	Metanol	1:9	1.5%	70°C	2.5	93%
Ying <sup>16</sup> 2013	CaO Bromooctane	Batch	soya	Metanol	1:15	-	65°C	3	99.5%
Vujcic <sup>10</sup> 2010	CaO	Reactor de alta presión	Aceite de girasol	Metanol	1:6	1%	80°C	5.5	91%
Dermibas <sup>2</sup> 2006	CaO	Autoclave	Aceite de girasol	Metanol	1:41	3%	252° C	0.5	98.9%
Granados <sup>1</sup> 2007	CaO Activada	Batch	Aceite de girasol	Metanol	1:13	3%	60°C	1.5	94%
Zabeti <sup>17</sup> 2009	CaO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Batch	palma	Metanol	1:12	6%	65°C	5	94%
Tonetto <sup>18</sup> 2010	CaCl <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Batch	soya	Metanol	1:32	1%	120° C	6	94.7%
Martínez <sup>19</sup> 2010	CaO nano partículas NaX	Batch	Aceite de girasol	Metanol	1:6	10%	60°C	6	93.5%
Wenlei <sup>20</sup> 2013	CaO/ SnO <sub>2</sub>	Batch	soya	Metanol	1:12	8%	70°C	6	89.3%
Chanatip <sup>21</sup> 2010	CaO /Mesoporous silica	Batch	soya	Metanol	1:16	5%	60°C	8	95.2%



Shuli <sup>4</sup> 2008	Ca/ MgO	Batch	Aceite de reuso	Metanol	1:18	2%	65°C	3.5	92%
	Ca/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Batch	Aceite de reuso	Metanol	1:18	2%	64.5° C	6	23%
	Ca/SiO <sub>2</sub>	Batch	Aceite de reuso	Metanol	1:18	2%	64.5° C	6	60%
Verziu <sup>13</sup> 2009	KF/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Autoclave	soya	Metanol	1:4	15%	72°C	2	70%
D'cruz <sup>22</sup> 2007	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Batch	canola	Metanol	1:12	3.16%	60°C	2	96.3%
Chen <sup>23</sup> 2011	K	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	soya	Metanol	1:24	10.6%	60°C	1	96%



A partir de los datos de conversión reportados es notorio que los catalizadores heterogéneos que utilizan CaO tiene un gran potencial para aplicaciones a gran escala. Sin embargo, se aprecia una mejora considerable en la conversión cuando el CaO se somete a algún tratamiento previo, ya sea térmico o alguna modificación en su estructura.

Como se mencionó anteriormente es importante monitorear el calcio lixiviado del catalizador en la mezcla de reacción, ya que a ciertas concentraciones presenta efectos adversos en la calidad final del biodiesel. Uno de los objetivos de soportar el óxido de calcio es anclar los iones de tal manera que se disminuya la lixiviación y se incrementen los sitios activos.

También podemos observar que en todos los casos el alcohol seleccionado para la reacción de transesterificación es el metanol y la relación alcohol: aceite que se utiliza es mayor a la que corresponde según la estequiometría. Los tiempos de reacción reportados van desde 2 hasta 8 horas con rendimientos que alcanzan hasta el 99.5%

De la tabla 2 podemos identificar parámetros críticos en la reacción de transesterificación, mismos que tiene un efecto directo en el rendimiento alcanzado. Las variables consideradas de mayor impacto en la reacción de transesterificación son:

❖ **Materia prima**

Aceite: las características químicas de los ácidos grasos dependen del tipo de aceite que se empleó durante la reacción y están directamente relacionadas con el número de carbón y el grado de insaturación de dichos aceites. Estas características tienen un efecto en la reactividad de la transesterificación ya que las propiedades del biodiesel tales como: número cetano, calor de combustión y, viscosidad incrementan con el número de carbonos y el grado de insaturación del aceite<sup>11</sup>.

El aceite de cártamo monoinsaturado es una buena opción para probar la reacción de transesterificación debido a su disponibilidad y buena calidad, también es importante mencionar que este aceite contiene una buena cantidad de ácido oleico cuya estructura química facilita la reacción de transesterificación siendo más fácil poder llegar al grupo carbonilo para poder atacarlo<sup>24</sup>. Como se puede observar en la tabla 2 los aceites que se han utilizado con mayor frecuencia en la investigación son el aceite de girasol, soya y palma.

Alcohol: Entre los alcoholes usados en este proceso, el metanol y el etanol destacan por sus características físicas y químicas. No obstante, como podemos observar en la tabla 2 el alcohol más utilizado es el metanol debido a su bajo costo y sus ventajas físico-químicas, ya que puede reaccionar a bajas temperaturas y con rapidez con los triglicéridos<sup>25</sup>.

❖ **Relación molar alcohol: aceite**

Una de las variables más importantes que influyen en el rendimiento de la reacción de



transesterificación es la relación molar alcohol: aceite, como se puede observar en la figura 3 según la estequiometría, la reacción de transesterificación requiere 3 moles de un alcohol y 1 mol de triglicéridos para dar 3 moles de éster mono alquílico de ácido graso y 1 mol de glicerina. Sin embargo, considerando que la reacción de transesterificación es un equilibrio químico, se puede conseguir un desplazamiento del mismo a la derecha utilizando relaciones metanol:aceite superiores a la estequiometría.

La presencia de alcohol suficiente durante la reacción es crucial para romper el enlace del ácido graso de la glicerina, y aunque es cierto que se necesita una mayor relación molar alcohol: aceite para obtener un buen rendimiento llega a un punto en el que es insignificante el aumento de rendimiento<sup>26</sup> y en lugar de beneficiar el equilibrio el incremento de alcohol en la mezcla de reacción intensifica la resistencia a la transferencia de masa. Por esta razón, es importante hacer una optimización de las condiciones de reacción e identificar las relaciones adecuadas.

Como se puede observar en la tabla 2 las anteriores investigaciones fueron realizadas utilizando relaciones aceite: alcohol desde 1:4 hasta 1:41 la relación depende en gran medida tanto del tipo de reactor utilizado, como de las condiciones de presión y temperatura.

#### ❖ Temperatura de la reacción

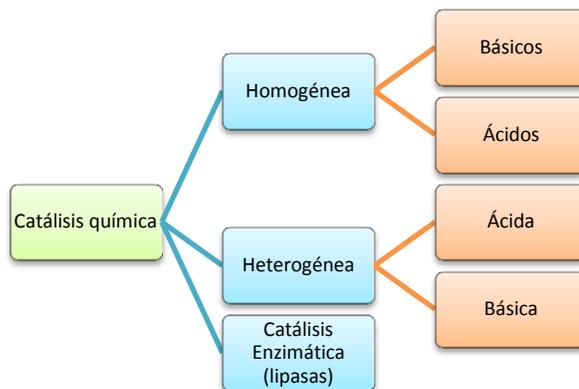
La transesterificación se lleva a cabo a diferentes temperaturas dependiendo el tipo de aceite que se va a usar<sup>26</sup>. Es muy importante considerar el punto de ebullición del alcohol, puesto que, al aumentar la temperatura del medio de reacción, se produce un aumento de la solubilidad de la mezcla metanol - aceite, originando una mayor velocidad de reacción. Para el metanol el punto de ebullición es de 64.7°C<sup>27</sup>. Una temperatura de reacción mayor causaría la evaporación del alcohol y formaría burbujas que inhiben la reacción aumentando la transferencia de masa y reduciendo el rendimiento de FAME<sup>25</sup>.

En la tabla 2 se puede ver que la temperatura de reacción se encuentra en un rango de 60 a 70°C cuando la reacción de transesterificación se lleva a cabo en un reactor tipo Batch.

La catálisis de reacciones ha brindado una herramienta valiosa a los procesos permitiéndoles ser más eficientes, selectivos, limpios, etc. La reacción de transesterificación no es la excepción pues una forma de mejorar el proceso de obtención de biodiesel es utilizando un catalizador que mejore las condiciones de reacción utilizadas.

#### 1.4.1. TRANSESTERIFICACIÓN CATALIZADA DE ACEITES VEGETALES

La reacción de transesterificación requiere la presencia de un catalizador adecuado para que pueda transcurrir a una velocidad aceptable. La catálisis de reacciones puede proceder de dos maneras dependiendo en gran medida del resultado que se desee obtener, se clasifica en: homogénea o heterogénea y los catalizadores habitualmente utilizados son los siguientes:



**Figura 4: División de catalizadores para la reacción de transesterificación**

- **Homogéneos Básicos** ( $\text{NaOH}^{25,26,28}$ ,  $\text{KOH}^{29,30}$ , etc). Son los más comunes pues proporcionan mejores rendimientos y el biodiesel presenta mejor calidad final. Sin embargo, son más difíciles de recuperar o separar y provocan la aparición de jabón con la presencia de agua en la mezcla de reacción.
- **Homogéneos Ácidos:** ( $\text{H}_2\text{SO}_4^{31}$ , sulfónico). Estos catalizadores proporcionan altos rendimientos, pero la reacción es más lenta y requieren temperaturas superiores.
- **Heterogéneos Básicos** ( $\text{CaO}^{1,2,3,10,14,15,32}$   $\text{MgO}^{4,33}$   $\text{K}^{23,33}$ ) Con la utilización de estos catalizadores, se pretende reducir los problemas relacionados con la separación del catalizador y con la formación de jabón.
- **Catálisis Enzimática (lipasas).** Los biocatalizadores están empezando a ser estudiados como alternativas a la catálisis homogénea y heterogénea. Potencialmente pueden ser buenos catalizadores y muy selectivos, pero presentan el problema de su separación y reutilización. Además, estos catalizadores son muy caros.

#### 1.4.2 CATÁLISIS HOMOGÉNEA

En la industria se utilizan los catalizadores homogéneos básicos, como hidróxido de potasio o de sodio. Estos catalizadores logran que la reacción se produzca en poco tiempo y en condiciones de temperatura y presión moderadas<sup>29,28</sup>. Sin embargo, la separación de estos catalizadores de los productos finales de reacción es técnicamente difícil y, tanto en la separación como en la limpieza de los catalizadores, se generan grandes cantidades de aguas residuales alcalinas que necesitan ser tratadas<sup>26, 29</sup>.

Además de todos los problemas relacionados con la limpieza de los productos de reacción, la materia prima, que se vaya a emplear para obtener el biodiesel, debe ser purificada para que no contenga ácidos libres y el alcohol que se utilice debe ser anhidro (contenido en agua < 0,3 %) <sup>3,29</sup>.

Esto se debe a que el catalizador básico neutraliza los ácidos grasos libres, siendo propenso a provocar la formación de jabones, que pueden promover la formación de emulsiones estables. Estas emulsiones impiden la separación del biodiesel y la glicerina, dando lugar a pérdida de producto y problemas que afectan la separación y purificación de los ésteres<sup>26</sup>.

Otra desventaja de estos catalizadores es que la glicerina contendrá sales de la neutralización del catalizador, aumentando el costo de la purificación de este producto secundario. Además, tanto la formación de jabones como las reacciones de transesterificación consumen el catalizador, encareciendo el proceso<sup>34</sup>.

### 1.4.3 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

El incremento paulatino en el consumo de nuevos biocombustibles tales como el biodiesel requiere procesos más eficientes que permitan altas capacidades de producción, operaciones simplificadas, altos rendimientos de reacción, ausencia de requerimientos químicos especiales, eliminación de aguas residuales, etc. Por esta razón el reto de los catalizadores heterogéneos es hacer frente a las complicaciones de los procesos homogéneos actuales.

La catálisis heterogénea es capaz de disminuir las desventajas económicas y ambientales de un proceso homogéneo, simplificando los procesos de la producción y de la purificación. En la figura 5 se presentan las principales ventajas del uso de catalizadores heterogéneos.

**Figura 5: Ventajas de los catalizadores heterogéneos en la reacción de transesterificación.**





Los catalizadores sólidos que usualmente se utilizan para la transesterificación se dividen en seis categorías<sup>10</sup>.

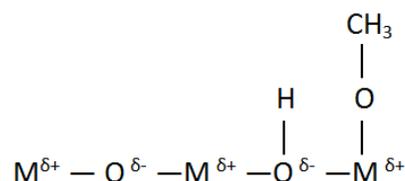
1. Óxidos metálicos
2. Óxidos metálicos mezclados
3. Zeolitas
4. Metales alcalino térreos, metales alcalino térreos soportados
5. Arcillas
6. Bases sólidas orgánicas

Los catalizadores de cada categoría tiene una actividad catalítica aceptable y siguen reglas de diseño específicas, aunado a esto cada catalizador tiene limitaciones específicas debido a sus propiedades y estructura<sup>11</sup>.

### 1.5 ÓXIDOS METÁLICOS

Se han estudiado a detalle algunos óxidos incluidos óxidos alcalinos térreos y óxidos de metales de transición. Como se muestra en la figura 6. La estructura de los óxidos de metal se forma por iones positivos del metal (cationes) que poseen un ácido de Lewis y iones de oxígeno negativo (aniones) que poseen bases de Brønsted. Durante la transesterificación este tipo de óxidos provee suficientes sitios activos para el metanol, en el cual los enlaces O-H del alcohol se convierten en metóxidos y cationes de hidrógeno<sup>3</sup>.

Figura 6: Estructura de óxidos de metal <sup>3</sup>



La velocidad de reacción de los óxidos metálicos depende directamente de la basicidad del óxido, especialmente de la fuerza básica de los sitios<sup>11</sup>.

#### 1.5.1 ÓXIDO DE CALCIO [CaO]

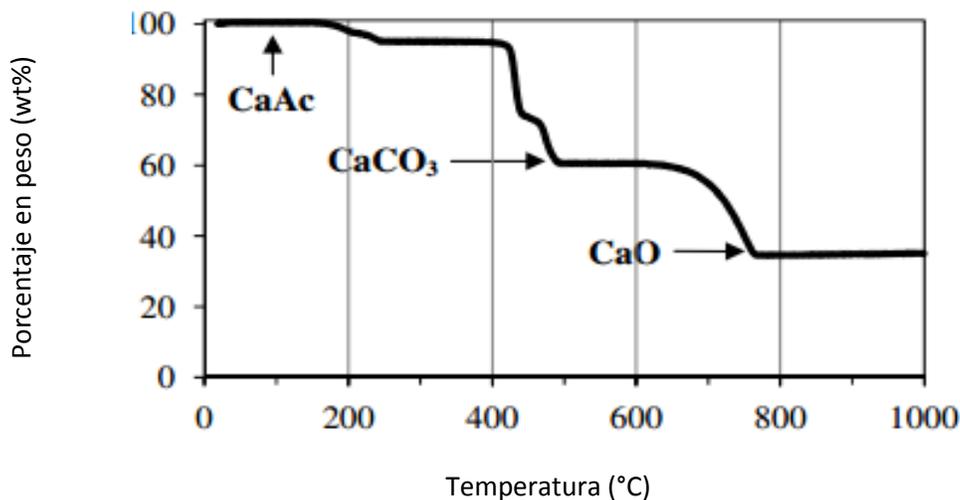
Entre los óxidos de metales destacan el MgO y el CaO por su buena actividad catalítica. Se sabe que el CaO es uno de los óxidos comúnmente usados como catalizador para la reacción de transesterificación esto debido a su relativamente alta basicidad, buena solubilidad y bajo costo<sup>1,10,14,15,32,3</sup>. Sin embargo, el CaO puede ser envenenado fácilmente por dióxido de carbono y agua para formar una capa de carbonato de calcio e hidróxido de calcio en la superficie en tan solo

unos minutos expuesto al aire, debido a esto el CaO comercial debe ser calcinado a altas temperaturas para remover estas capas<sup>35</sup>. La importancia de remover capas de hidróxido y carbonatos radica en que son especies que no muestran actividad catalítica en la producción de biodiesel<sup>10</sup>.

Los catalizadores sólidos tienen gran potencial para ser usados durante largos periodos de tiempo permitiendo un proceso continuo que mejore la economía del proceso de producción y debido a que el catalizador no se consume en la reacción puede ser separado de los productos finales con facilidad reduciendo considerablemente los costos de producción<sup>3,17</sup>.

### Acetato de calcio

El acetato de calcio  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  es un excelente precursor de CaO. En la figura 7 se muestra un estudio realizado sobre la descomposición térmica del acetato hasta llegar al CaO<sup>36</sup>.



**Figura 7: Descomposición térmica de acetato de calcio<sup>36</sup> completa a 800°C usando una rampa de 20°C min<sup>-1</sup>**

El análisis termogravimétrico (TGA) de la descomposición de acetato de calcio sugiere que la velocidad de calentamiento afecta significativamente la temperatura de formación del CaO, a velocidades de calentamiento bajas (2°C min<sup>-1</sup>) se alcanza una completa conversión a 700°C; a velocidades altas (20°C min<sup>-1</sup>) se alcanza a una temperatura menor de 800°C.

### 1.6 SOPORTES

Comparado con el proceso homogéneo, el proceso heterogéneo procede de una forma relativamente más lenta ya que el proceso heterogéneo se ve limitado por la transferencia de masa (aceite/metanol/catalizador)<sup>35</sup>. Por esta razón, la reacción de transesterificación catalizada

por un sólido siempre requiere una gran cantidad de relación entre el aceite y el alcohol, que se convierte en una dificultad en los pasos de separación subsecuentes.

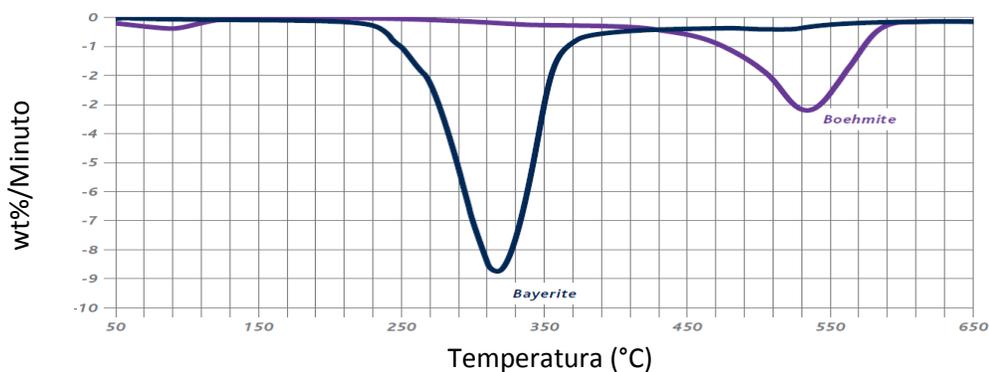
Una forma de encarar las limitaciones de transferencia de masa asociada con la catálisis heterogénea es usar estructuras promotoras o catalizadores soportados que provean de mayor área superficial y poros para las especies activas donde estas especies pueden anclarse y reaccionar con las grandes moléculas de los triglicéridos<sup>3</sup>.

Una forma de hacer frente a las limitaciones de transferencia de masa asociada con la catálisis heterogénea es usar estructuras promotoras o catalizadores soportados que provean de mayor área superficial y poros para las especies activas donde estas especies pueden anclarse y reaccionar con las grandes moléculas de los triglicéridos<sup>3</sup>.

### 1.6.1 ALÚMINA

El óxido de aluminio también conocido como alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es uno de los materiales cerámicos más interesantes debido a sus numerosas aplicaciones y variadas propiedades físicas. Entre sus principales usos destaca como soporte catalítico.

La alúmina tiene la particularidad de existir en diversas estructuras meta estables también llamadas alúminas de transición cuyas fases cristalinas y características físicas dependen del tratamiento previo que se les dé<sup>37</sup>. La fase cristalina final depende en gran medida de las propiedades de la estructura inicial, así como de la temperatura de calcinación<sup>38,39</sup>. Las alúminas se encuentran inicialmente en la estructura de boehmita o bayeritas y siguen la deshidratación tal como se muestra en la figura 8.



**Figura 8: Análisis termogravimétrico (TGA) de muestras de boehmita y bayerita<sup>39,38</sup> a una velocidad de calentamiento de 10°C/min**

Las propiedades físicas tales como, área superficial y porosidad se ven alteradas significativamente por la variación del tiempo y temperatura de calcinación. Las temperaturas típicas de calcinación se encuentran en un rango de 600°C y 1000°C<sup>38,39</sup>.

### Fases de la alúmina

La alúmina se presenta en una gran variedad de estructuras polimorfas llamadas alúminas de transición, en la figura 9 se pueden observar las diferentes fases de transición de la alúmina; cada fase resultante, estable en cierto intervalo de temperatura.

Las distintas fases se designan con las letras griegas  $\gamma$ ,  $\theta$ ,  $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $\Omega$ , entre otras. El intervalo de temperatura en el que cada fase es estable, depende de su cristalinidad, las impurezas del material primario y los tratamientos térmicos<sup>37</sup>.

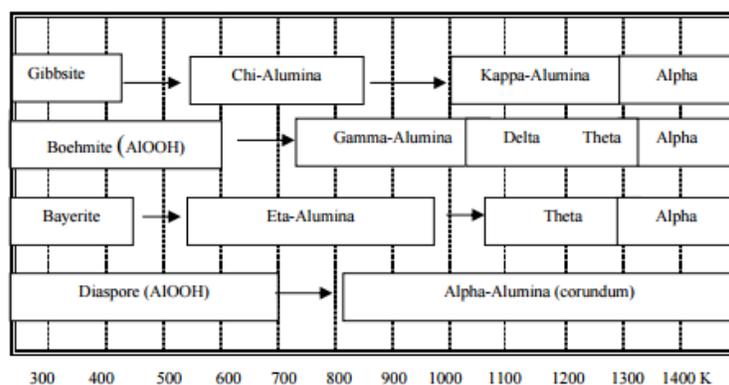


Figura 9: Diagrama térmico de las fases de transición de la alúmina<sup>37</sup>

#### Alfa Alúmina ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ )

Alfa alúmina o corundum, es la fase termodinámicamente más estable y la que más ha sido estudiada experimental y teóricamente. Por su estabilidad no se considera alúmina de transición y es la más común en la naturaleza.

#### Gamma-Alúmina ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ )

Una de las alúminas de transición de mayor uso es la  $\gamma$ - $Al_2O_3$  ya que es un excelente soporte para catalizadores pues combina tanto la elevada área superficial como la estabilidad térmica, el área superficial de la  $\gamma$ - $Al_2O_3$  se encuentra en el rango de  $100$  a  $300\text{m}^2\text{g}^{-1}$  mientras que la fase  $\alpha$ -alúmina  $5$  a  $10\text{m}^2\text{g}^{-1}$ <sup>38,39</sup>.

La boehmita es el principal precursor en la producción de  $\gamma$ - $Al_2O_3$  mediante la calcinación a diferentes temperaturas se obtienen las diferentes fases cristalinas.

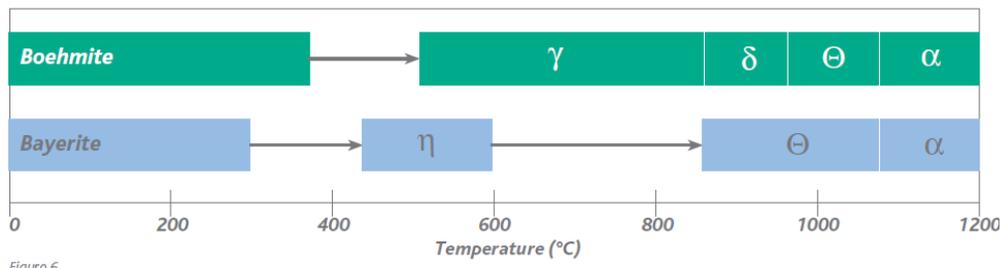


Figura 10: Transición de fases de la alúmina (SASOL)<sup>39</sup>

La fase gamma de la alúmina es la forma más porosa y se transforma a fase alfa cuando la temperatura de calcinación es mayor a 1000°C<sup>3,17</sup>.

### 1.6.2 ESTABILIZACIÓN DE LA ALÚMINA

La fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiende a perder área superficial cuando alcanza temperaturas elevadas (>1000°C), ya que se cierran los microporos existentes en la alúmina debido a la transición de la fase gamma a la fase más estable alfa<sup>37</sup>. Este proceso de sinterización provoca un reordenamiento de los átomos en la estructura cristalina de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disminuyendo irreversiblemente el área superficial y por consecuencia reduciendo los sitios activos de la superficie del soporte. El incremento de área permite depositar mayor cantidad de las especies catalíticas activas, incrementa la reactividad entre las especies catalíticas y los reactantes y en general lo hace un catalizador más eficiente.

Un problema particular con los soportes envuelve las altas temperaturas a las que son expuestos, esta temperatura deteriora la integridad estructural del soporte resultando en una pérdida de área superficial.

En este sentido el proceso de estabilización de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un punto importante a considerar para la metodología de la preparación del catalizador ya que se conoce que los estabilizadores tales como óxidos de metales polivalentes (ejemplo bario y calcio) y los elementos de la serie de lantánidos pueden estabilizar los soportes con el objetivo de retrasar la pérdida estructural por la exposición a altas temperaturas.

Los estabilizadores que son útiles en el procedimiento de estabilización incluyen:

- Salas solubles en agua con cationes metálicos polivalentes de la familia IIA y IIB de la tabla periódica;
- Los óxidos de dichos metales;
- Compuestos que contienen metales de los Grupos IIA y IIB de la tabla periódica que hidrolizan soluciones acuosas para producir sales solubles en agua de cationes polivalentes de metales y / u óxidos de dichos metales;
- Mezclas de los mismos.



Los ejemplos de estabilizadores adecuados incluyen nitrato de calcio, acetato de calcio, acetato de estroncio, nitrato de estroncio, acetato de bario, nitrato de lantano, nitrato de magnesio, etc.<sup>40</sup>

El proceso de estabilización de la fase  $\gamma$ - $Al_2O_3$  utilizado en este trabajo se basa en el descrito por Mc Laughlin<sup>40</sup> y consiste en preparar una dispersión de  $\gamma$ - $Al_2O_3$  y acetato de calcio que es el precursor de Oxido de calcio (CaO). La dispersión debe mantenerse agitada durante cierto tiempo a una temperatura de 70°C.

La  $\gamma$ - $Al_2O_3$  estabilizada obtenida de esta forma cuenta con una mayor resistencia térmica a la degradación estructural a temperaturas superiores a los 1400°C<sup>37</sup>.

La cantidad de estabilizador incorporado en el soporte durante el proceso deberá proveer una cantidad efectiva del óxido metálico una vez que se lleve a cabo el proceso de calcinación. En general la cantidad de estabilizador incorporada debe generar un contenido de ente 0.5 y 20% en peso del óxido en base a la combinación en peso del estabilizador y la alúmina.

El nivel de estabilizador (óxido metálico) debe ser determinado de acuerdo a la ecuación 1.

$$\%M_xO_y = 100 \times \frac{g M_xO_y}{g M_xO_y + g Al_2O_3} \quad \text{Ecuación 1}^{40}$$

Donde:

M    Es un metal catiónico polivalente de la familia IIA y IIIB de la tabla periódica,

X, Y    Números que satisfacen la valencia de M,

## 1.7 MÉTODO DE IMPREGNACIÓN

La preparación de catalizadores sólidos ha sido considerada por muchos años como un arte y para un catalizador determinado se pueden especificar procedimientos detallados que son necesarios para lograr las propiedades deseadas y su reproducibilidad.

Los catalizadores heterogéneos se producen principalmente por los procesos convencionales de: mezclado, impregnación o precipitación<sup>41</sup>. Estos tres métodos son muy similares; sin embargo, la mayor diferencia está en la secuencia de los pasos a seguir.

1. Proceso de mezclado: El material catalítico se mezcla directamente con el soporte; de esta manera, si la sal catalítica está en la solución esta se arrastra dentro de los poros del soporte por medio de fuerzas capilares muy grandes<sup>41</sup>.



2. Proceso de impregnación seca o húmeda:

Impregnación seca: la solución impregnante se absorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar.

Impregnación húmeda: El volumen del poro del soporte se satura con solvente, usualmente agua, antes de la impregnación y el soluto se trasfiere hacia el interior de los poros solamente por medio de difusión.

El proceso de impregnación tanto húmeda como seca se divide en tres etapas:

- a) Impregnación: se permite el contacto del soporte con la solución impregnante por un cierto periodo de tiempo.
  - b) Secado: el soporte se somete a una etapa de secado para remover el líquido que permanece en el interior de los poros. Usualmente se realiza a temperaturas entre 50 y 200°C.
  - c) Activación: La activación se realiza mediante la calcinación, durante esta etapa el precursor catalítico se convierte en su forma activa.
3. Proceso de precipitación: los catalizadores se preparan por precipitación mezclando una disolución con otra disolución o suspensión. El precipitado se lava, se filtra y se seca. Posteriormente se calcina.
- Generalmente los líquidos de los lavados pueden contener altas concentraciones de metales y por ello es necesario dispositivos de almacenamiento que deben incluirse en el costo final de la manufactura del catalizador

Si la reacción es limitada por la transferencia de masa, como es el caso de la reacción de transesterificación, es deseable tener a los constituyentes catalíticos lo más cercanos posible a la superficie externa<sup>41</sup>.

Existen cuatro parámetros importantes en la preparación de catalizadores que afectan directamente a las propiedades finales del catalizador:

- a) Punto isoeléctrico
- b) El pH de la solución impregnante
- c) Carga del ion que será absorbido
- d) Tiempo de impregnación

Una partícula de un óxido mineral en suspensión en una solución acuosa tiende a polarizarse y a estar eléctricamente cargada, existe un valor de pH al cual la partícula no está cargada, este valor, que es característico de cada óxido corresponde al punto cero de carga o punto isoeléctrico.

La mayoría de los óxidos son anfóteros y cuando son inmersos en soluciones con un pH por debajo de su punto isoeléctrico, su superficie tiende a polarizarse positivamente y absorben aniones de la



solución para compensar su carga superficial. En soluciones con un pH superior al punto isoeléctrico, la superficie del óxido tiende a polarizarse negativamente y absorbe cationes de la solución<sup>41</sup>.

Una vez conocido el punto isoeléctrico de un óxido, se puede estimar la capacidad de adsorción (aniónica o catiónica) del óxido y el intervalo de pH (ácido o básico) de la solución de impregnación. La alúmina tiene su punto isoeléctrico cercano a pH 8, así para la adsorción de calcio sobre alúmina se debe trabajar con un valor de pH mayor.

En la tabla 3 se resumen los principales hallazgos de la preparación de catalizadores heterogéneos para la reacción de transesterificación<sup>41</sup>.

**Tabla 3: Tabla comparativa de metodologías de preparación de catalizadores.**

Autor	Precursor de Calcio	Soporte	*wt% de Ca impregnado	Impregnación	Secado	Activación
Zabeti <sup>17</sup> 2010	Acetato de calcio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10%	4 horas	100°C por una noche	718°C por 5 horas con aire
Tonetto <sup>18</sup> 2010	CaCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8%	2 horas	120°C por una noche	600°C por 17 horas con aire
Martínez <sup>19</sup> 2010	CaO	NaX	16%	15 min en ultrasonido	120°C por una noche	550°C por 3 horas
Yanhong <sup>32</sup> 2011	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Óxido de grafito	8%	2 horas	80°C por una noche	1073°C por 6 horas con flujo de argón
Wenlei <sup>20</sup> 2013	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sn(OH) <sub>4</sub>	8%	6 horas	120°C por una noche	800°C por 6 horas
Chanatip <sup>21</sup> 2010	CaO	Silica Plutonic P123	15%	4 horas	100°C por 6 horas	600°C por 6 horas

\*%wt impregnado teóricamente

Los métodos analíticos son particularmente importantes, ya que nos proporcionan un conocimiento más profundo sobre la composición tanto física como química de la materia, con ello es posible comprender su interacción y el efecto que esta tiene en un sistema. A continuación se describe el fundamento teórico de los métodos analíticos usados en el presente trabajo.

## 1.8 MÉTODOS ANALÍTICOS

### 1.8.1 CROMATOGRAFÍA DE GASES

La cromatografía incluye un conjunto importante y diverso de métodos que facilitan la separación, identificación y determinación de componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas; muchas de dichas separaciones son imposibles por otros medios<sup>42</sup>.

En todas las separaciones cromatográficas la muestra se disuelve con una *fase móvil* que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico la cual se hace pasar a través de una *fase estacionaria* inmisible fija en una columna o en una superficie sólida. Las dos fases se eligen de tal forma que los componentes de la muestra se distribuyen en grados distintos entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente *retenidos* por la fase estacionaria se mueven con mucha lentitud con el flujo de la fase móvil. En cambio, los componentes unidos débilmente a la fase estacionaria se mueven con rapidez. Como consecuencia de las distintas velocidades de migración, los componentes de la muestra se separan en *bandas* o *zonas* distintas que se pueden analizar en forma cualitativa y cuantitativa.

En cromatografía de gases los componentes de una muestra vaporizada se separan como consecuencia de que se reparten entre una fase gaseosa y una fase estacionaria contenida en una columna. Al efectuar una separación cromatográfico de gases, la muestra se vaporiza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfico. La elución se lleva a cabo mediante el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de la mayoría de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interactúa con las moléculas del analito; su única función es transportar este último a través de la columna.

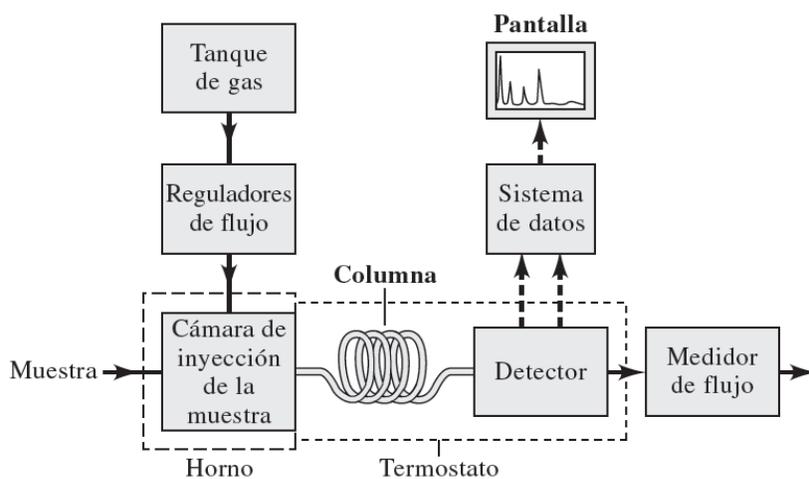


Figura 11: Diagrama de bloques de un cromatógrafo de gases<sup>42</sup>

## 1.82 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X ha proporcionado un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. El método de difracción de rayos X en general y en particular de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa

sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, puede compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química.<sup>43</sup>

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente  $10^{-6}$  nm hasta 10 nm, sin embargo la espectroscopía de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.01 nm a 2.5 nm<sup>42</sup>.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$  una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, como se muestra en la figura 12.

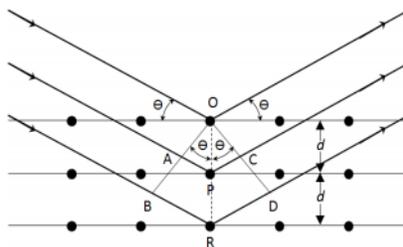


Figura 12: Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material<sup>42</sup>

Esta técnica es no destructiva y proporciona información estructural a escala atómica de la muestra analizada, su uso principal es para identificar los componentes de una muestra, comparándolos con los difractogramas que se tienen de las distintas fases cristalinas.

Cada sustancia cristalina tiene un patrón único y en una mezcla de sustancias cada una produce su patrón independientemente. Además de ser una técnica cualitativa, el área bajo cada pico se relaciona directamente con la cantidad de cada fase cristalina presente en la muestra, por lo que



es posible llevar un análisis cualitativo de las muestras.

### 1.83 ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectrometría de absorción atómica es una técnica para determinar la concentración de un elemento metálico determinado en una muestra. Puede utilizarse para analizar la concentración de más de 62 metales diferentes en una solución<sup>43</sup>.

Para analizar los constituyentes atómicos de una muestra es necesario atomizarla. La muestra debe ser iluminada por luz, la luz es transmitida y medida por un detector. Con el fin de reducir el efecto de emisión del atomizador o del ambiente, normalmente se usa un espectrómetro entre el atomizador y el detector.

Para atomizar la muestra normalmente se usa una llama, pero también pueden usarse otros atomizadores como el horno de grafito o los plasmas, principalmente los plasmas de acoplamiento inductivo.

En un atomizador de llama, una solución de la muestra se *nebuliza* mediante un flujo de oxidante gaseoso mezclado con un combustible también gaseoso y se lleva hacia una llama donde ocurre la atomización. Como se ilustra en la figura 13 en la llama ocurre un conjunto complejo de procesos interconectados.

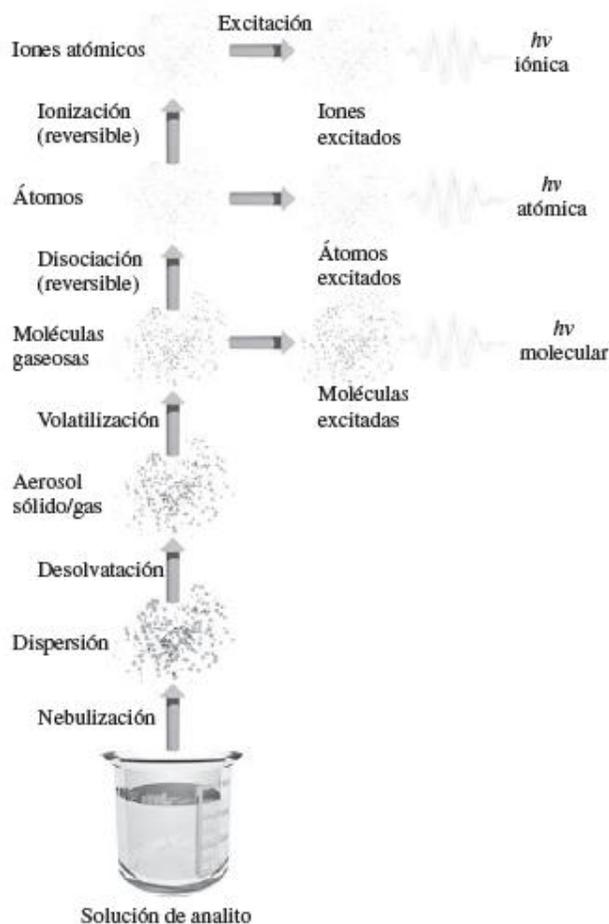


Figura 13: Procesos que ocurren durante la atomización<sup>42</sup>

El primero es la *desolvatación*, en la que el disolvente se evapora para producir un aerosol molecular finamente dividido. Luego, este se *volatiliza* para formar moléculas de gas. La *disociación* de la mayor parte de dichas moléculas produce un gas atómico.

Algunos de los átomos del gas se ionizan para formar cationes y electrones. Otras moléculas y átomos se producen en la llama como resultado de las interacciones del combustible con el oxidante y con las distintas especies de la muestra. Como se indica en la figura 13, una fracción de las moléculas, átomos e iones se excita también por el calor de la llama para producir espectros de emisión atómicos, iónicos y moleculares. Con tantos procesos complejos que ocurren, no es sorprendente que la atomización sea el paso más decisivo en la espectroscopia de llama y el único que limita la precisión de tales métodos<sup>42</sup>.



## Capítulo 2. Desarrollo Experimental



## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 EQUIPO, MATERIALES Y REACTIVOS

Para llevar a cabo los experimentos descritos en esta sección, se utilizó el material, equipo y reactivos enlistados en las tablas 4 y 5.

**Tabla 4: Equipo y materiales utilizados durante la experimentación.**

Equipo	
Parrilla con agitación magnética Thermolyne	Horno tubular felisa
Balanza Boeco BBI-31 (230 g)	Cromatografo de gases Varian CP-3800
Mufla Thermolyne 62700 (1200°C)	Sistema de recirculación SEV
Centrifuga BOECO M-240	Absorción Atómica Varian AA24FS
Reactor de cristal tipo batch	
Materiales	
Termómetro (250°C)	Eppendorf
Micro pipeta	Espátula
Crisol	Agitador magnético
Matraz de 100mL	Pipeta 5mL
Vidrio de reloj	Vasos de precipitado

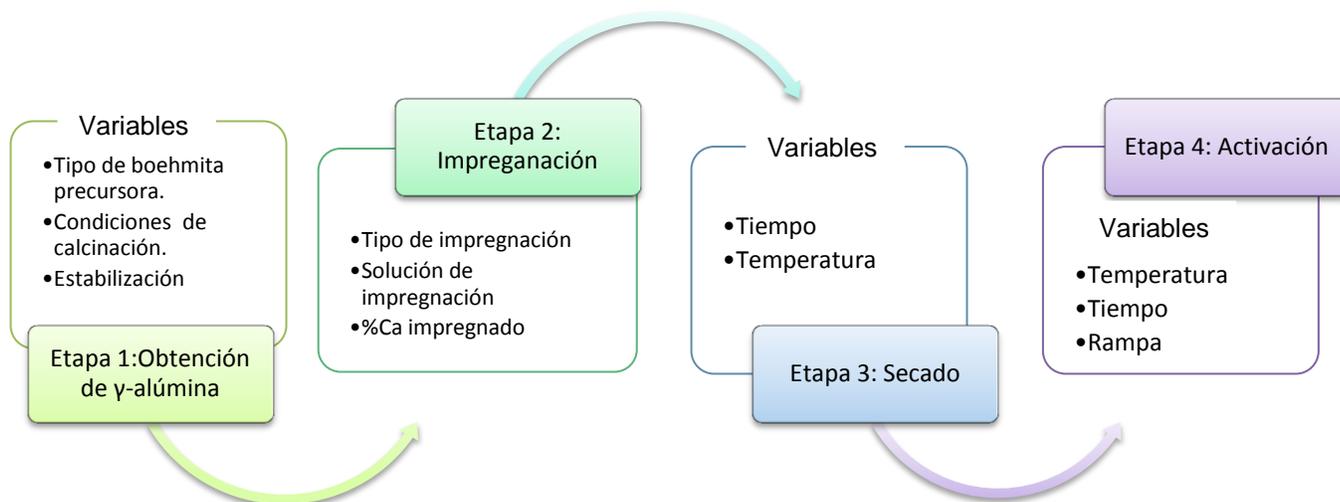
**Tabla 5: Características de los reactivos utilizados**

Reactivos				
Nombre	Proveedor	Fórmula	No.	CAS
Óxido de calcio [99.9%]	Sigma aldrich	CaO	208159-25G	1305-78-8
Estándar de calcio [1000 ppm]	Soectro pure	-	4809444	-
Ácido nítrico [70%]	Fermont	HNO <sub>3</sub>	01415	7697-37-2
Urea 99%	J.T Baker	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	4111	57-13-6
Acetato de calcio	Fermont	Ca(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	11251	5743-26-0
Agua desionizada	HYCEL	H <sub>2</sub> O	-	7732-18-5
Metanol HPLC	Fermont	CH <sub>3</sub> OH	H6122	67-56-1
Heptano HPLC	Fermont	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	H6462	142-82-5
Heptadecanoato de metilo		C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	51633-5G	1731-92-6
Monolitos de Alúmina	-	-	-	-
Dispal18N4-80 [80.0%] (Pseudoboehmita)	SASOL	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80358261	1318-23-6
Dispal 18HT [72.0%] (Pseudoboehmita)			N/A	1318-23-6
Dispal 10F4 [83.0%5] (Pseudoboehmita)			80349995	1318-23-6

## 2.2 METODOLOGÍA PARA LA PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

El propósito principal, fue desarrollar una metodología detallada para soportar el CaO sobre alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), dicho catalizador fue evaluado en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel a partir del aceite de cártamo.

Durante el desarrollo de la metodología se consideraron cuatro etapas esenciales resumidas en la figura 14 y cada una de ellas cuenta con variables que pueden tener un efecto considerable en la actividad catalítica final del catalizador:



**Figura 14: Proceso de impregnación húmeda y variables críticas de cada etapa**

### 2.21 ETAPA 1: OBTENCIÓN DE GAMMA-ALÚMINA

Durante esta etapa se tuvo como meta verificar que el soporte seleccionado ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) no presenta actividad catalítica por sí solo en la reacción de transesterificación, se definió la alúmina precursora y se validaron las condiciones de calcinación propuestas por SASOL el proveedor de las boehmitas.

- ❖ Selección del tipo de boehmita precursora para la obtención de gamma de la alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Se seleccionó la fase gamma de la alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) como soporte debido a que es la fase más porosa de las estructuras y presenta una excelente estabilidad térmica. La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se puede obtener de manera comercial pero también es posible obtenerla mediante la calcinación de la boehmita, precursor del óxido.



Con el fin de evaluar y definir el mejor precursor de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se evaluó el efecto de la obtención de la fase gamma partiendo de tres boehmitas con diferentes propiedades.

En la tabla 6 se presentan las principales propiedades de los tres tipos de boehmita disponibles.

**Tabla 6: Características físicas de las diferentes boehmitas utilizadas**

Propiedades físicas	Catapal	Dispal	
	18HT	18N4-80	10F4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	<u>72</u>	<u>80</u>	<u>83</u>
NO <sub>3</sub> (%)	-	1.1	-
H <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (%)	-	-	0.25
Densidad del polvo (g/l)	670-750	870	550
Tamaño de partícula (μm)	60	50	30
Área superficial* (m <sup>2</sup> /g)	250	180	100
Volumen de poro* (mL/g)	0.5	0.5	0.8
Tamaño de cristal (nm)	4.5	15	40
Tamaño de partícula en dispersión (nm)	-	110	240

\* Después de la activación a 550 °C por 5 horas (condiciones proporcionadas por SASOL, el proveedor<sup>38,39</sup>).

La diferencia en las propiedades de las boehmitas precursoras juega un papel importante, ya que fue el motivo de la evaluación para seleccionar el mejor soporte, pues están relacionadas con la actividad del catalizador.

### BOEHMITA CATAPAL 18HT

Esta familia de boehmitas tiene como fase inicial la estructura de alúmina monohidratada AlOOH y es posible aumentar ligeramente el área superficial mediante la calcinación<sup>39</sup>. Son ampliamente usadas como material de soporte para catalizadores debido a su habilidad de pectización en presencia de un ácido orgánico, con esta característica especial de las alúminas tipo Catapal es posible incrementar su área superficial en mayor medida disolviendo la alúmina en un medio ácido para posteriormente precipitar el gel mediante ajuste de pH<sup>37</sup>.

### BOEHMITAS DISPAL 18N4-80 y 10F4

La principal característica de las Alúminas tipo DISPAL, es que tienen alta pureza, son altamente dispersables y su presentación es en forma de polvos coloidales de alúmina. Estas alúminas micronizadas en la fase dispersa, exhiben una combinación única de pureza, consistencia y dispersibilidad que las hacen materiales excepcionales para el uso de aplicaciones coloidales<sup>38</sup>.

Con el objetivo de comparar los tres tipos de boehmita disponibles e identificar si las propiedades físicas iniciales del soporte tienen efecto en el rendimiento final de la reacción, se realizaron tres reacciones de transesterificación manteniendo constantes, la relación molar alcohol:aceite (1:6), la temperatura de reacción (55°C), la velocidad de agitación (900 rpm), el tiempo de reacción (5



horas), el porcentaje de catalizador presente en la reacción (6%) y la cantidad de calcio teóricamente cargado en el soporte (20%) y variando únicamente el tipo de soporte (Catapal 18HT, Dispal 18N4-80 y 10F4). Las reacciones se realizaron bajo la misma metodología descrita en la sección 2.3.

❖ Condiciones de calcinación para la obtención de la  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Para obtener la fase gamma es necesario someter a la boehmita a un tratamiento térmico previo, tal como se menciona en los antecedentes.

La temperatura de calcinación es una variable importante ya que tiene un efecto directo en la estructura cristalina final. No obstante, las condiciones de calcinación ya son proporcionadas por el proveedor SASOL para obtener las propiedades físicas finales que se muestran en la tabla 6<sup>39,38</sup>.

La calcinación se ejecutó en un horno tubular, la boehmita se dejó calcinar durante 5 horas usando una rampa de 2°C/min hasta alcanzar una temperatura de 550°C.

❖ Verificación de la actividad catalítica de la boehmita

Se llevaron a cabo reacciones de transesterificación bajo parámetros de reacción idénticos haciendo uso de los tres tipos de boehmita disponibles. Durante esta prueba la boehmita que se utilizó como catalizador no se sometió a ningún tratamiento previo.

*Condiciones de reacción (constantes en las tres reacciones):*

- Porcentaje en peso del catalizador presente en la mezcla de reacción: 6%
- *Relación molar aceite-metanol: 1:6*
- *Temperatura: 55°C*
- *Tiempo de reacción: 5 horas*
- *Velocidad de agitación: 900 rpm*

Durante estas reacciones la única variable de estudio, fue el tipo de boehmita precursora (Catapal 18HT, Dispal 18N4-80 y 10F4) utilizada como soporte. Las reacciones se realizaron bajo la misma metodología descrita en la sección 2.3.

❖ Verificación de la actividad catalítica de la  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Los tres tipos de boehmita se sometieron a un tratamiento térmico previo de calcinación con el objetivo de obtener la fase cristalina gamma. Posteriormente, se realizó la reacción de transesterificación bajo parámetros de reacción idénticos, como a continuación se especifican:



Condiciones de reacción:	Condiciones de calcinación de la boehmita para la obtención de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Porcentaje en peso de catalizador presente en la mezcla de reacción: 6% Relación molar aceite: metanol: 1:6 Temperatura: 55°C Tiempo de reacción: 5 horas Velocidad de agitación: 900 rpm	Temperatura de calcinación: 550°C Tiempo de calcinación: 5 horas Rampa de calentamiento: 2°C/min

Una vez realizada la reacción se efectuó el análisis del rendimiento haciendo uso de cromatografía de gases, en la sección 2.422 se definen las características del método utilizado.

#### ❖ Alúmina estabilizada

Como se ha mencionado en el capítulo de antecedentes, la alúmina tiende a perder área superficial cuando se somete a altas temperaturas, este efecto no es deseable ya que nuestro objetivo es depositar la mayor cantidad de CaO posible para obtener un catalizador eficiente. En este sentido el proceso de estabilización de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un punto importante a considerar para la metodología de la preparación del catalizador, como se mencionó con anterioridad el acetato de calcio funciona como un estabilizador de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduciendo la pérdida estructural de la fase debido a la exposición a altas temperaturas<sup>40</sup>.

El proceso de estabilización de la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizado en este trabajo se basa en el descrito por Mc Laughlin<sup>40</sup> y consiste en preparar una dispersión de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y acetato de calcio que es el precursor de Óxido de calcio (CaO). La dispersión debe mantenerse agitada a una temperatura de 70°C.

### 2.22 ETAPA 2: IMPREGNACIÓN

La finalidad de la segunda etapa va de la mano con el objetivo principal del presente trabajo, definir el tipo de impregnación adecuado para la preparación del catalizador y así poder precisar a detalle la metodología. Una vez que se obtuvo la fase gamma de la alúmina y se evaluaron las boehmitas precursoras se procede con la etapa de impregnación.

Durante esta etapa se consideraron como variables de estudio, la solución de impregnación (precursor del CaO), el porcentaje en peso de calcio cargado teóricamente en el soporte, y método de preparación para dispersar la fase activa en el soporte como puntos de especial interés.

#### ❖ Preparación de la fase activa (Solución de impregnación)

Se seleccionó el Acetato de calcio Ca(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> como sal precursora del CaO debido a su disponibilidad y bajo costo. Como se explicó previamente a temperaturas superiores a 700°C el acetato de calcio se descompone a CaO.

Una de las principales ventajas del uso de acetato de calcio es que además de ser un excelente



precursor de CaO es un estabilizador de la alúmina que retarda la transición de la fase gamma a la fase más estable alfa, evitando la pérdida irreversible de área superficial.

La cantidad de acetato de calcio que se usa en cada solución de impregnación está relacionada con el porcentaje de calcio (%Ca) que se desee impregnar de manera teórica en el soporte. La cantidad de calcio soportado en cada catalizador se muestra en el anexo 1.

❖ Porcentaje teórico de calcio cargado en el soporte: Carga metálica

Para determinar el porcentaje en peso (%wt) de Ca que teóricamente se impregnará en la alúmina, se utilizó la siguiente forma de cálculo:

$$g \text{ Calcio} = (g \text{ sal precursora})(\%wt \text{ de Calcio presente en la sal}) \quad \text{Ecuación 2}$$

$$g \text{ CaO} = g \text{ Ca} \left( \frac{PM \text{ CaO}}{PM \text{ Ca}} \right) \quad \text{Ecuación 3}$$

$$\% \text{ Ca} = \frac{g \text{ Ca}}{(g \text{ Alúmina} + g \text{ CaO})} \times 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

g Ca	Gramos de calcio que teóricamente se impregnaran en la alúmina
g sal precursora	Gramos de acetato de calcio utilizados
%wt de Ca	Porcentaje en peso de Ca en el acetato de calcio
g CaO	Gramos de CaO que teóricamente se impregnaran
%Ca	Porcentaje en peso que teóricamente estará impregnado en la alúmina

❖ Método de preparación para dispersar la fase activa en el soporte

Se evaluó la influencia que tiene la variación del método de impregnación para la preparación del catalizador en el rendimiento de la reacción de transesterificación, se realizaron tres tipos de metodologías: precipitación, impregnación (húmeda y seca) y precipitación e impregnación secuencial.

### Precipitación

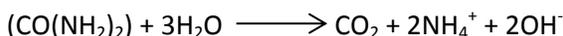
El método de precipitación consiste en añadir un agente precipitante a una disolución que contenga al soporte en suspensión<sup>41</sup>, ya que la reacción de transesterificación se ve limitada por la transferencia de masa. Con este método se tiene la ventaja de que el componente activo queda

sobre la superficie del soporte y la distribución es más homogénea.

Durante este método es importante que el soporte y el componente activo estén perfectamente homogeneizados durante la etapa de precipitación, con el fin de conseguir una distribución homogénea de las especies activas en el catalizador final.

El agente precipitante seleccionado fue la urea ya que es un reactivo especialmente útil para la precipitación homogénea de una sustancia cuya solubilidad es afectada por el pH. La urea se hidroliza lentamente generando amoníaco, elevando de esta manera el pH de forma gradual y uniforme.

El objetivo de este método es conseguir la precipitación de hidróxido de calcio a partir de la disociación de urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ). La disociación de la urea que se describe en la ecuación 5, produce un aumento de pH que favorece la precipitación del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  posteriormente el hidróxido de calcio se deposita sobre la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



Ecuación 5

En la figura 15 se resumen las etapas del proceso de precipitación



Figura 15: Proceso de Precipitación

- Dispersión alúmina-urea-acetato: se preparó una dispersión en 50 mL de agua desionizada de alúmina y acetato de calcio, las cantidades de alúmina y calcio están relacionadas con la cantidad de Ca que se desee impregnar (ecuación 2,3 y 4), en todas las ocasiones se utilizó 20.33% en peso de urea como agente precipitante. Una vez preparada la disolución se mantuvo en agitación constante a una temperatura de 70°C durante un periodo de 4 horas. La cantidad de urea y calcio que se utilizó en la preparación de cada catalizador se muestra detalladamente en el anexo 1.

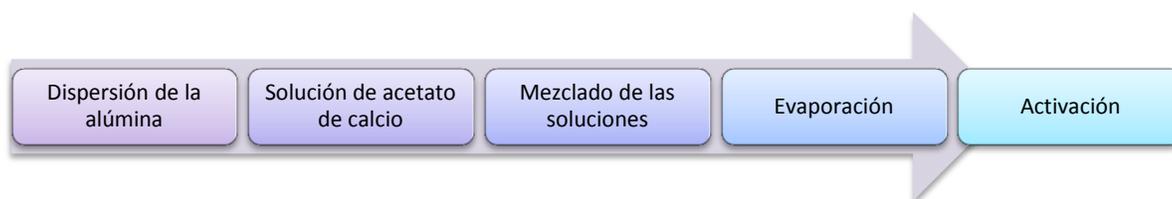


- Evaporación: para evaporar el agua de las soluciones se dejó en la estufa durante 7 días a una temperatura de 80°C.
- Activación del catalizador: finalmente la activación del catalizador se realizó mediante la calcinación en un horno tubular. La rampa de calentamiento utilizada fue de 2°C/min hasta alcanzar una temperatura de 800°C, para permanecer a esta temperatura por un periodo de 9 horas.

### Impregnación Húmeda

Como se mencionó anteriormente la impregnación húmeda consiste en saturar el volumen del poro del soporte con agua desionizada, una vez húmedo el soporte se agrega la solución de calcio para que éste se transfiera a los poros por medio de difusión.

En la figura 16 se resumen las etapas del proceso de impregnación húmeda.



**Figura 16: Proceso de impregnación húmeda**

- Dispersión de la alúmina: una vez que se obtuvo la fase gamma de la alúmina, se pesó la cantidad del polvo con el que se trabajó y se realizó la dispersión en 50 mL de agua desionizada (las cantidades que se utilizaron en la preparación de cada catalizador se muestran detalladamente en el anexo1), se dejó la solución en agitación constante a una temperatura de 70°C durante un periodo de 30 minutos.



- Solución de acetato de calcio: A la par se preparó una solución de acetato de calcio y se mantuvo en agitación magnética constante durante 30 minutos a una temperatura de 70°C, la cantidad de acetato está relacionada con la cantidad de Ca que se desee impregnar en la alúmina. (ecuación 2,3 y 4). El detalle de cada reacción se muestra en el anexo 1.

- Mezcla de las soluciones: pasados los 30 minutos se mezclaron las dos soluciones y se dejaron en agitación constante durante 4 horas a una temperatura de 70°C tal como lo indica el método de Mc Laughlin <sup>40</sup>.



- Evaporación: para evaporar el agua de las soluciones se dejó en la estufa durante 7 días a una temperatura de 80°C.
- Activación del catalizador: finalmente la activación del catalizador se realizó mediante la calcinación en un horno tubular. La rampa de calentamiento utilizada fue de 2°C/min hasta alcanzar una temperatura de 800°C, para permanecer a esta temperatura por un periodo de 9 horas.

### Impregnación Seca

En la Impregnación seca la solución de acetato de calcio se absorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar. En la figura 17, se resumen las etapas del proceso de impregnación seca.

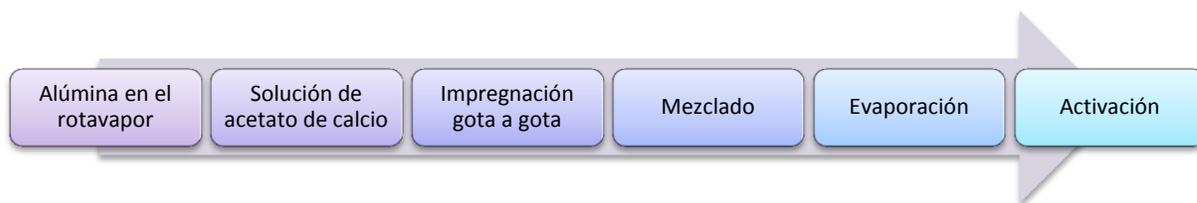


Figura 17: Proceso de impregnación seca

- Alúmina en el rotavapor: una vez que se obtuvo la fase gamma de la alúmina se dejó el polvo debidamente pesado al vacío en el rotavapor durante dos horas. (Ver anexo 1)

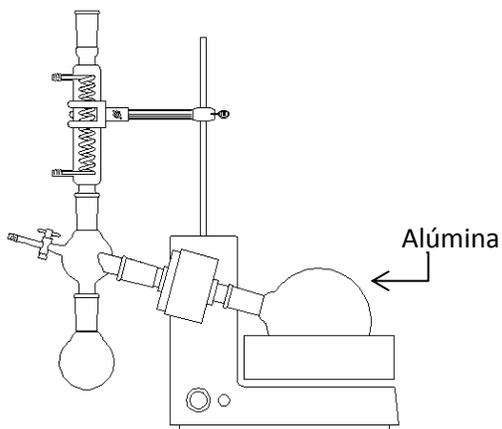
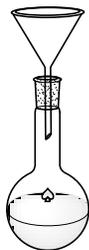


Figura 18: Esquema de rotavapor

- Solución de acetato de calcio: Durante las dos horas que se encuentra la alúmina al vacío se preparó una solución de acetato de calcio y se mantuvo en agitación constante, la cantidad de acetato está relacionada con la cantidad de calcio que se desee impregnar en la alúmina (ecuación 2,3 y 4). La cantidad de calcio que se utilizó en la preparación de cada catalizador se muestra detalladamente en el anexo 1.

Nota: la solución de acetato de calcio se debe preparar con agua desionizada.

- Impregnación gota a gota: Una vez transcurridas las dos horas se adiciono gota a gota la solución de impregnación agitando contantemente el polvo con el objetivo de humedecer la mayor cantidad de alúmina posible.



- Mezclado: Ya que se agregó toda la solución de impregnación se mezcló perfectamente el catalizador con la determinación de formar una pasta homogénea.
- Evaporación: Una vez que se formó la pasta se dejó en el rotavapor durante 2 horas a una temperatura de aproximadamente 60°C esto con el objetivo de eliminar el agua de la disolución.
- Activación del catalizador: finalmente la activación del catalizador se realizó mediante la calcinación en un horno tubular, La rampa de calentamiento utilizada fue de 2°C por minuto hasta alcanzar una temperatura de 800°C, para permanecer a esta temperatura por un periodo de 9 horas.



### **Impregnación secuencial en monolitos**

Por último, se probó la impregnación secuencial húmeda y la precipitación secuencial en monolitos de alúmina. Como soporte se cortaron cubos de monolito de aproximadamente  $1\text{cm}^3$ . Durante este experimento se pretende comparar las metodologías de preparación, así como, los beneficios que brinda la impregnación secuencial.

Para llevar a cabo la impregnación secuencial se realizaron cuatro ciclos en los que se permitió el contacto de los monolitos con la solución impregnante. El detalle de cada ciclo se muestra en el anexo 3.

Proceso de impregnación secuencial:

Ciclo 1

- ❖ Se registró el peso inicial de los cubos con el objetivo de evaluar el porcentaje en peso de la impregnación al final de los ciclos.
- ❖ Con la finalidad de incrementar el área superficial del soporte se calcinaron los cubos a  $800^\circ\text{C}$  durante 8 horas con una rampa de  $2^\circ\text{Cmin}^{-1}$
- ❖ Se registró el peso de los cubos.

Ciclo 2, 3 y 4

- ❖ Contacto del monolito con la solución impregnante (Impregnación húmeda y precipitación 1, 2 y 3): los cubos se sumergieron en la solución impregnante durante 4 horas.
- ❖ Secado: para evaporar el agua los cubos debidamente identificados se dejaron secar durante 7 días a  $80^\circ\text{C}$ .
- ❖ Pasado el tiempo de secado se registró el peso de cada cubo
- ❖ la activación de los cubos se llevó a cabo mediante la calcinación a  $800^\circ\text{C}$  durante 8 horas con una rampa de  $2^\circ\text{Cmin}^{-1}$ .
- ❖ Se registró el peso final de los cubos

Se realizaron los ciclos 2, 3 y 4 con la finalidad de incrementar el porcentaje en peso de calcio cargado teóricamente.

Una vez que los monolitos están secos, se puede determinar el porcentaje en peso de calcio depositado teóricamente en el soporte, conociendo el peso inicial del monolito  $W_0$  y el peso del monolito después de cada ciclo de impregnación, de acuerdo a la ecuación 3.

$$\% \frac{wt}{wt} = \frac{W_f - W_0}{W_0} * 100$$

**Ecuación 6**



Donde

$W_0$       Peso inicial del monolito

$W_f$       Peso del monolito después de los 4 ciclos de impregnación

% wt/wt    Porcentaje en peso impregnado en el monolito

### 2.23 ETAPA 3: SECADO

Cada uno de los catalizadores preparados en este trabajo fueron sometidos a una etapa de secado para remover la mayor cantidad de líquido que permanece en el interior de los poros, la temperatura de secado fue de 80°C a través de una estufa.

### 2.24 ETAPA 4: ACTIVACIÓN

La activación se realiza mediante la calcinación, durante esta etapa el precursor catalítico se convierte en su forma activa.

El nivel mínimo de temperatura de calcinación es de 600°C ya que por debajo de esta temperatura el catalizador se inactiva pues predominan especies como  $\text{CaCO}_3$  que como se mencionó en el marco teórico son especies que no presentan actividad catalítica<sup>3</sup>.

Por otra parte el nivel máximo de temperatura es de 1000°C pues la fase gamma de la alúmina que es altamente porosa comienza a cambiar a fase alfa y el aumento de temperatura provoca la disminución de área superficial.

#### ❖ Condiciones de activación

La rampa de calentamiento utilizada para todos los catalizadores preparados fue de 2°C por minuto hasta alcanzar una temperatura de 800°C, y de esta manera permanecer a esta temperatura por un periodo de 8 horas.

Para realizar la calcinación de las muestras se utilizó un horno tubular.

### 2.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

La actividad catalítica del  $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se evaluó mediante la reacción de transesterificación haciendo uso de un reactor tipo batch de 250 mL de capacidad montado en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM. El diagrama del sistema de reacción se muestra en la figura 19.

En todas las reacciones la adición de los materiales al reactor se realizó de la siguiente manera.

1. Una vez pesada la cantidad de metanol con la que se trabajaría y el catalizador, se mezclaron en el reactor tipo batch, se encendió la agitación y calentamiento hasta



alcanzar 55°C.

2. Se agrega lentamente al sistema de reacción el aceite de cártamo debidamente pesado. Es importante considerar que el aceite se debe encontrar a 55°C al momento de ser adicionado. En el anexo 1 se muestra las cantidades usadas en cada reacción.
3. Una vez que los tres elementos (aceite, metanol y catalizador) han sido mezclados se toma el tiempo para monitorear la reacción.

Nota: el sistema de recirculación debe estar encendido al momento de realizar la reacción.

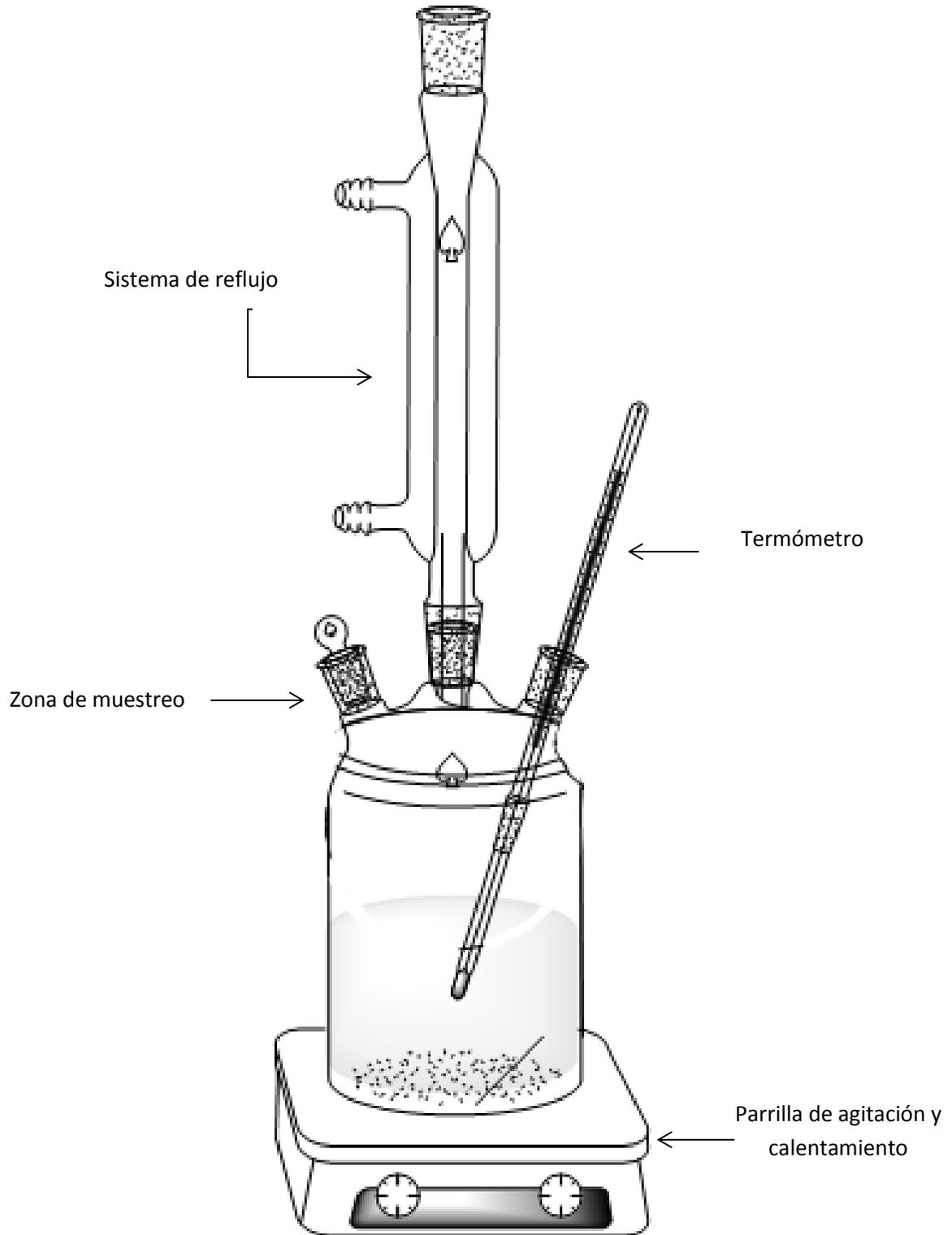


Figura 19: Diagrama del reactor tipo batch en el que se realizó la reacción de transesterificación



Los parámetros bajo los cuales se llevó a cabo la evaluación catalítica se enlistan a continuación:

### 2.31 RELACIÓN MOLAR ALCOHOL: ACEITE

Se ha seleccionado aceite de cártamo monoinsaturado por su disponibilidad y buena calidad, también es importante mencionar que este aceite contiene una buena cantidad de ácido oleico cuya estructura química facilita la reacción de transesterificación siendo más fácil poder llegar al grupo carbonilo para poder atacarlo. En la figura 25 localizada en el anexo 2 se muestra la estructura química de los ácidos grasos presentes en el aceite de cártamo.

Debido a la capacidad del reactor (250 mL), se determinó una masa de 80 gramos de aceite para llevar a cabo las reacciones.

Con la finalidad de obtener la relación molar alcohol: aceite se calculó el peso molecular del aceite de cártamo utilizado Ver anexo 2.

#### Ecuación 7

$$\text{Moles de aceite: } \frac{\text{Masa de aceite (g)}}{\text{PM aceite de cártamo } \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}$$

Una vez determinada la relación molar que se desea usar se calcularon los moles de alcohol (metanol HPLC):

#### Ecuación 8

$$\text{Moles de metanol: Moles de aceite (g/mol) } \left[ \frac{\text{mol metanol}}{\text{moles aceite}} \right]$$

El peso molecular del metanol es de: 32.04g/mol<sup>27</sup>

### 2.32 TEMPERATURA Y AGITACIÓN

En todos los casos la agitación se consideró de 900 rpm en la plancha y se mantuvo una temperatura en un rango de 55 a 57°C.

Con el objetivo de mejorar el mezclado en el interior del reactor se colocaron deflectores metálicos diseñados especialmente para el reactor usado.



### 2.33 CANTIDAD DE CATALIZADOR

La cantidad de catalizador adicionado se consideró con respecto a la masa de aceite. En la tabla 2 se puede observar que experimentalmente se han utilizado cantidades en un rango de 2-10%wt de masa de catalizador. En el anexo 1 se resume a detalle de la cantidad de catalizador utilizada en cada reacción.

### 2.34 REACCIONES DE REFERENCIA CON CaO y Ca (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> SIN SOPORTAR

Como referencia para la evaluación del rendimiento de la reacción de transesterificación usando CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se realizaron reacciones haciendo uso de CaO y Ca (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> grado reactivo como catalizadores con la finalidad de identificar los beneficios que brinda soportar el CaO sobre la alúmina.

Tanto el CaO como el Ca (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> se sometieron a un tratamiento térmico previo con la objetivo de eliminar las impurezas o humedad presente en los reactivos.

En todos los casos se consideró la temperatura de reacción (55°C), el tiempo de reacción (5 horas) y la velocidad de agitación (900 rpm) como parámetros constantes, y solo se modificó el porcentaje en peso de calcio presente en la mezcla de reacción y la relación molar alcohol:aceite ya que son los variables de estudio de mayor impacto en el rendimiento de la reacción.

Las reacciones se realizaron bajo la misma metodología descrita en la sección 2.3 y la evaluación del rendimiento se calculó siguiendo los parámetros de la norma UNE-EN 14103 que se describe a detalle en la sección 2.422 del presente trabajo.

## 2.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Se realizó la caracterización del catalizador mediante rayos X con el objetivo de conocer tanto física como químicamente el catalizador. También, con la finalidad de realizar un análisis cuantitativo de la cantidad de FAME's que se obtiene al final de la reacción y poder relacionarlos con el rendimiento se utilizó la cromatografía de gases. Con la técnica de espectrometría de absorción atómica se determinó la cantidad de calcio que realmente está presente en el catalizador.

### 2.41 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

#### 2.411 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Para determinar si la boehmita calcinada se encontraba en la fase gamma de la alúmina, se utilizó un instrumento de difracción de rayos X (DRX) modelo D8 Advance de la marca Bruker (ubicado en CCIQS UAEM-UNAM). Con las siguientes características:



1. La fuente de rayos X es un ánodo de Cu de 2.2 kW con un enfoque fino a un tubo de rayos X de cuarzo. Las condiciones de funcionamiento del tubo de rayos X son 35 kV y 35 mA.
2. Detector Linxeye (Bruker) es un detector unidimensional diseñado específicamente para la DXR en polvos.
3. La intensidad de la difracción fue medida entre 5 y 50° con un paso de 0.015° y un tiempo de conteo de 53 segundos.
4. Barrido continuo del goniómetro

## 2.42 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 2.421 ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Mediante espectrometría de absorción atómica se evaluó el porcentaje en peso de calcio impregnado realmente en el catalizador.

Con el objetivo de comparar la efectividad de los métodos de impregnación para la preparación del catalizador ( $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), se realizó la impregnación húmeda y seca cargando teóricamente la misma cantidad de calcio y posteriormente se realizaron las correspondientes reacciones de transesterificación bajo las mismas condiciones de reacción.

Anteriormente, en el marco teórico se mencionó la importancia de la cantidad de calcio lixiviada proveniente del catalizador en la mezcla de reacción ya que es un parámetro importante para determinar la calidad del biodiesel. Sin embargo, aunque es un parámetro relevante, la norma EN-14538<sup>8</sup> determina que el análisis de este elemento se debe llevar a cabo mediante ICP-OES pues es una técnica efectiva para la cuantificación de metales en el biodiesel, al no contar con la disponibilidad de este análisis (ICP-OES) se implementó un análisis alternativo mediante espectrometría de absorción atómica cuyo objetivo consistió en medir el porcentaje en peso de calcio presente en el catalizador antes y después de la reacción.

Se desarrolló un método haciendo uso del Software SPECTRAA para la lectura de calcio en las muestras. Los parámetros de este método se enlistan en la tabla 7.

**Tabla 7: Parámetros para desarrollar el método de lectura en el equipo de espectrometría de absorción**

SPECTRAA			
Método	tipo/modo	<b>Modo de muestreo</b>	<b>Manual</b>
		Tipo de llama	Óxido nitroso - acetileno
		Tipo Dulitor	No aplica
	Medida	Modo de medida	<b>Integración</b>
		Modo calibración	Concentración
		Sin SIPS	Medida:5 s
			Retardo:10 s
	Óptico	<b>Posición de Lámpara</b>	<b>4</b>



		Corriente	10 mA	
		Lámpara HC	No aplica	
		Longitud de onda	422.7 nm	
		Ancho	0.5 nm	
		Corrección de fondo	No aplica	
	*SIPS	Modo de Calibración	No aplica	
	patrones	Patrones	Patrón 1	1 ppm
			Patrón 2	2 ppm
			Patrón 3	3 ppm
			Patrón 4	4 ppm
			Patrón 5	5 ppm
		Concentración Válida inferior	1 ppm	
		Concentración Válida Superior	5 ppm	
		Unidades	mg/L = ppm	
	calibración	<b>Algoritmo de calibración</b>	<b>Lineal</b>	
	Muestreado	SIPS	No aplica	
	Recetario	Información del analíto		
		QCP	No aplica	

### Preparación de las muestras:

Debido a que la curva de calibración utiliza concentraciones relativamente bajas de Ca las soluciones realizadas con el catalizador deben diluirse para poder entrar en el rango de lectura.

A continuación se definen los pasos que se siguieron para la preparación de las muestras:

1. Se pesó la cantidad de catalizador en la que teóricamente se espera una concentración  $C_1$   
Donde  $C_1$  es una concentración mayor a la concentración válida superior del método de espectrometría de absorción atómica.
2. El catalizador se desintegro agregando un mililitro de ácido nítrico al 70%.
3. Haciendo uso de un matraz aforado de 100 mL, se enraso con agua desionizada.
4. Se toma una alícuota ( $V_1$ ) de la solución de concentración  $C_1$  con el objetivo de preparar una disolución con concentración  $C_2$ , que se encuentre dentro del rango de lectura de la curva de calibración.

Se utilizó la ecuación 9 para el cálculo de las alícuotas y concentraciones

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde:

$C_1$             Concentración inicial de Ca  
 $V_1$             Volumen de la alícuota

$C_2$  Concentración esperada de Ca  
 $V_2$  Volumen de aforo 2

## 2.422 CROMATOGRAFÍA DE GASES

Al final de cada reacción se tomó una muestra de aproximadamente 2.5 mL. Esta muestra se centrifugó para poder separar las fases tal como se muestra en la figura 20.



**Figura 20: Separación de fases de una muestra de reacción**

Haciendo uso de una micropipeta se extrajo la cantidad máxima posible de la fase de biodiesel.

Preparación de la solución de estándar

Disolución a 10 mg/mL: se pesan 500 mg de heptadecanoato metílico, se llevan a un matraz aforado de 50 mL, y se enrasa con heptano.

### ❖ Preparación de la muestra

Se pesan 250 mg de muestra de biodiesel y se introducen en un vial de 10 mL, a continuación se añaden 5 mL de la disolución de heptadecanoato metílico utilizando una pipeta.

### ❖ Análisis cromatográfico

Las condiciones cromatográficas deben ajustarse (cantidades inyectadas, temperatura del horno, presión del gas de transporte, y velocidad de flujo de inyección discriminada) de manera que se visualicen correctamente los picos de los ésteres metílicos de los ácidos lignocérico ( $C_{24}$ ) y nervónico ( $C_{24:1}$ )<sup>7</sup>.

La integración debe realizarse desde el pico del miristato metílico ( $C_{14}$ ) hasta el del éster metílico del  $C_{24:1}$ , considerando todos los picos, incluyendo los minoritarios

Resumen de las condiciones de análisis de los ésteres metílicos mediante cromatografía en fase gaseosa:



Columna capilar: DB-5HT

- Longitud: 15m;
- Diámetro interno: 0.230mm;
- Grosor de película: 0.10 µm;
- Longitud: 30 m;
- Diámetro interno: 0,32 mm;
- Grosor de película: 0,25 µm.

Inyector de flujo discriminado variable

- Velocidad de flujo discriminado: desde 20 mL/min hasta 100 mL/min;
- Temperatura: 250°C
- Velocidad de flujo discriminado: desde 20 mL/min hasta 100 mL/min;
- Temperatura: 250 °C.

Gas de transporte: helio

- Presión: desde 30 KPa hasta 100KPa;
- Presión: desde 30 kPa hasta 100 kPa;
- Velocidad de flujo: desde 1 mL/min hasta 2 mL/min (en función de las características de la columna)

Detector de ionización de llama

- Temperatura: 250°C

Horno

- Temperatura: 200°C
- ❖ Expresión de los resultados

El contenido de éster, C, expresado como fracción de masa en tanto por ciento, se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \cdot \frac{C_{EI} \cdot V_{EI}}{m} \cdot 100\% \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde

$\sum A$  es el área total de los picos desde el del éster metílico de  $C \sum A$

---



$\Sigma A$  es el área total de los picos desde el del éster metílico de  $C_{14}$  hasta el del  $C_{24:1}$

$A_{Ei}$  es el área del pico correspondiente al heptadecanoato metílico;

$C_{Ei}$  es la concentración de la disolución de de heptadecanoato metílico utilizada, en miligramos por mililitro;

$V_{Ei}$  es el volumen de la disolución de heptadecanoato metílico utilizada, en mililitros;

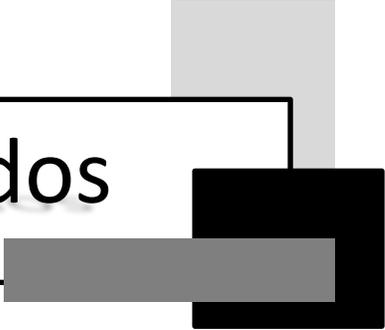
$M$  es la masa de la muestra, en miligramos

NOTA 1 – Para los aceites vegetales, se considera que el resultado de los cálculos basados en las áreas relativas representa el porcentaje en masa.

NOTA 2 – Si el promedio de dos determinaciones es mayor que 100,8%, dichos resultados se descartan y se verifican las condiciones experimentales, así como la pureza del patrón interno, mediante la aplicación del método para determinar el contenido de ésteres de una mezcla comercial o de una mezcla preparada



# Capítulo 3. Resultados

A decorative graphic consisting of a light gray vertical bar, a dark gray horizontal bar, and a black square overlapping the end of the horizontal bar, positioned to the right of the chapter title.



### 3. RESULTADOS

En el anexo 1 se describen a detalle las cantidades, parámetros y condiciones de cada reacción que se realizó durante la etapa de experimentación.

#### 3.1 EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO EN LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN UTILIZANDO CaO Y Ca (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> NO SOPORTADOS COMO CATALIZADORES.

Para realizar la comparación de la actividad catalítica del CaO/ $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y poder determinar si efectivamente soportar el CaO en la  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mejora la reacción de transesterificación, se realizaron reacciones utilizando CaO y Ca (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> grado reactivo como catalizadores en la reacción de transesterificación, tanto el CaO como el acetato de calcio se calcinaron previamente a 800°C durante 9 horas.

En la tabla 8 y 9, se enlista el resumen de las condiciones de reacción utilizadas así como el rendimiento de cada reacción.

##### ❖ Reacciones catalizadas con Óxido de calcio (CaO) no soportado

Analizando el rendimiento alcanzado por las reacciones 1, 2 y 3, el óxido de calcio por si solo ha demostrado ser un catalizador heterogéneo muy eficiente para la reacción de transesterificación, como se puede observar el rendimiento de la reacción obtiene un mejor resultado cuando se utiliza una relación molar aceite-alcohol 1:6 el doble de lo requerido por la estequiometría y baja el rendimiento cuando se incrementa la cantidad de metanol presente esto se debe a que al aumentar la cantidad de alcohol se intensifica la resistencia a la transferencia de masa.

**Tabla 8: Condiciones de reacción usando CaO como catalizador en la reacción de transesterificación**

RxN	catalizador	Relación molar	%wt catalizador	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)
1	CaO	1:6	3.4%	55°C	5h	99.0 %
2	CaO	1:9	3.4 %	55°C	5h	94.3%
3	CaO	1:12	3.4 %	55°C	5h	94.8%

##### ❖ Reacciones con acetato de calcio Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> no soportado

Se llevó a cabo la reacción 4, 5, 6 y 7 variando únicamente el %wt de catalizador presente en la mezcla de reacción, se observó que el rendimiento aumenta con el porcentaje de catalizador presente. Sin embargo, el rendimiento alcanzado por el acetato de calcio no es lo suficientemente bueno y no cumple con la norma EN-14103<sup>7</sup> que establece el porcentaje mínimo de ésteres



metálicos presentes en el biodiesel. Se realizaron reacciones con relación molar 1:6 y 1:9 que no presentan un rendimiento significativo en la reacción de transesterificación.

Se observó que al incrementar el porcentaje en peso de catalizador en la mezcla de reacción es posible experimentar dificultades técnicas en los pasos subsecuentes de separación del catalizador ya que se requirió más tiempo de centrifugación para poder separar las fases, por esta razón se consideraron porcentajes que no excedieran al 10% en peso de la mezcla.

**Tabla 9: Condiciones de reacción con  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$  no soportado como catalizador en la reacción de transesterificación**

RxN	Catalizador	Relación molar	%wt catalizador	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)
4	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$	1:12	3%	56°C	5h	0.5%
5	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$	1:12	6%	56°C	5h	1.1%
6	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$	1:12	9%	56°C	5h	10.4%
7	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$	1:12	35%	56°C	5h	45.1%

Como se mencionó anteriormente el acetato de calcio se transforma a CaO mediante la calcinación a una temperatura de 800°C<sup>36</sup>, bajo este entendido, se sometió el catalizador a un tratamiento térmico alcanzando una temperatura de 800°C durante 9 horas y se esperaba tener un buen rendimiento en la reacción. Sin embargo, se observó que el rendimiento no fue suficientemente bueno aun cuando la cantidad de catalizador fue de 35 %wt.

Durante la experimentación, una vez finalizado el tratamiento térmico el catalizador debería haber tenido una apariencia visual en forma de polvo blanco indicando que el acetato de calcio se había transformado por completo en CaO. Sin embargo, en las cuatro reacciones (4, 5, 6 y 7) el catalizador tenía un color gris en algunas partes lo que indicaba a que el acetato de calcio no se había transformado totalmente a CaO.

Con el objetivo de transformar la mayor parte del acetato a óxido de calcio las temperaturas de calcinación subsecuentes se realizaron a 900°C por un periodo de tiempo de 9 horas.

De lo anterior se puede concluir que las condiciones de calcinación del acetato de calcio no fueron las adecuadas para realizar la transformación, a pesar de haber empleado las condiciones reportadas en literatura<sup>36</sup>.



### 3.2 EFECTO DE LA METODOLOGÍA DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR EN EL RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN

#### 3.2.1 ETAPA 1: EFECTO CATALÍTICO DEL SOPORTE EN EL RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.

Con el objetivo de evaluar la actividad catalítica que presenta la boehmita por si sola se realizaron reacciones variando los tipos de boehmita disponibles (Catapal 18HT, Dispal 10F4 y Dispal 18N4-80).

❖ Verificación de la actividad catalítica de la boehmita

El rendimiento de las reacciones 8, 9 y 10 confirmaron que la boehmita sin ningún tratamiento previo presenta una actividad catalítica prácticamente nula, estas reacciones se realizaron bajo parámetros de reacción idénticos con el objetivo de ser comparadas entre sí.

**Tabla 10: Condiciones de reacción utilizando boehmita sin ningún tratamiento previo como catalizador en la reacción de transesterificación**

RxN	Tipo de Boehmita	Relación molar	%wt catalizador	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)
8	18HT	1:6	6%	55°C	5h	1.1%
9	18N4-80	1:6	6%	55°C	5h	1.2%
10	10F4	1:6	6%	55°C	5h	1.4%

Se puede concluir que aunque la boehmita tipo Dispal 10F4 demostró un rendimiento mayor no es significativo para la obtención de biodiesel.

❖ Verificación de la actividad catalítica de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Para llevar a cabo las reacciones 11, 12 y 13 se calcinaron los tres tipos de boehmita a 550 °C durante 5 horas<sup>39</sup>. De acuerdo con el proveedor, con estos parámetros de calcinación se obtiene el incremento de área superficial: Dispal 10F4 ( $100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ), Dispal 18N4-80( $180\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) y Catapal 18HT ( $250\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ).

Las reacciones se llevaron a cabo utilizando una relación molar 1:6 con el objetivo de reducir la resistencia a la transferencia de masa.

**Tabla 11: Condiciones de reacción utilizando boehmita con un tratamiento previo de calcinación en la reacción de transesterificación.**

RxN	Tipo de Boehmita	Relación molar	%wt catalizador	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)
11	18HT	1:6	6%	55°C	5h	1.2%
12	18N4-80	1:6	6%	55°C	5h	1.3%
13	10F4	1:6	6%	55°C	5h	2.6%

Analizando los bajos rendimientos obtenidos en la reacción 11, 12 y 13 se concluye que la alúmina no presenta actividad catalítica por si sola en la reacción de transesterificación y al hacer el soporte del CaO el rendimiento que se obtenga será debido a los sitios activos que se generan y no por la presencia de alúmina.

Por otro lado, como se puede observar en la figura 21 localizada en la sección 3.31, en el análisis de rayos X que se realizó a una muestra de boehmita calcinada a 550°C durante 5 horas<sup>39</sup>, no es posible identificar la fase gamma de la alúmina por lo cual se concluye que las condiciones de calcinación para la transformación no son las adecuadas a pesar de ser las que el proveedor proporciona.

Con la intención de transformar la boehmita precursora a su fase gamma y así poder aumentar el área superficial, se calcino boehmita a 800°C durante 9 horas y como se puede observar en la figura 22, 23 y 24 con estas condiciones es posible transformar la boehmita a su estructura cristalina en fase gamma.

Se concluye que la actividad catalítica tanto de la boehmita como de la gamma alúmina no es significativa en la reacción de transesterificación.

Por otro lado, se propone un cambio en las condiciones de calcinación propuestos por el proveedor ya que no se transforma a la fase gamma. Para la preparación de los siguientes catalizadores se utilizará una temperatura de 800°C durante 9 horas.

❖ Efecto del precursor de la  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el rendimiento de la reacción

Con el objetivo de identificar la mejor boehmita precursora de  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para el soporte del CaO se realizaron tres reacciones (14, 15 y 16). La preparación del catalizador se realizó bajo parámetros idénticos del método de impregnación húmeda (sección 2.22). Las reacciones de transesterificación se realizaron bajo las mismas condiciones de reacción variando únicamente el tipo de boehmita precursora. El catalizador se preparó cargando teóricamente 1.13 g de calcio en



las tres reacciones.

En la tabla 12, se observa el rendimiento que alcanzó cada reacción usando los diferentes tipos de boehmita como soporte después de 5 horas de reacción.

**Tabla 12: Efecto de la boehmita precursora como soporte del CaO en el rendimiento de la reacción de transesterificación**

RxN	Tipo de Boehmita precursora	Relación molar	*Gramos de calcio cargado	% wt catalizador	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
14	18HT	1:6	1.13g	6%	55°C	5h	92.8%
15	18N4-80	1:6	1.13g	6%	55°C	5h	90.5%
16	10F4	1:6	1.13g	6%	55°C	5h	97.5%

\*Cantidad de calcio cargada teóricamente (100% de carga)

El catalizador que se preparó haciendo uso de alúmina tipo Dispal 10F4 obtuvo el rendimiento más alto (97.5%), aunque esta alúmina tiene la menor área superficial de las tres ( $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) contiene el mayor porcentaje de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y también el mayor volumen de poro ( $0.8 \text{ mL/g}$ ) que como se puede observar impacta directamente en el rendimiento de la reacción.

En base a los resultados se concluye que la mejor boehmita precursora para la preparación del catalizador es la tipo DISPAL 10F4.

### 3.22 ETAPA 2: EFECTO DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR EN EL RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN

La intención del presente trabajo fue desarrollar una metodología detallada para la preparación del catalizador  $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sin duda alguna, el método para depositar el CaO sobre la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fue la variable de mayor impacto en el rendimiento de la reacción.

- ❖ Efecto del método de impregnación en el rendimiento de la reacción de transesterificación

Con el propósito de describir paso a paso la preparación del catalizador se evaluaron cuatro diferentes métodos: precipitación, impregnación húmeda y seca e impregnación secuencial húmeda.

#### Precipitación

Para evaluar el efecto en el rendimiento de la reacción al hacer uso del catalizador  $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparado mediante el método de precipitación se realizaron tres reacciones (17, 18 y 19)



haciendo uso de un solo tipo de bohemita precursora (Disp10F4). El agente precipitante seleccionado fue la urea debido a su disponibilidad, es importante aclarar que no se tiene presente el efecto catalítico que pudo tener la urea dentro del sistema de reacción.

En la tabla 13 se resumen las condiciones de reacción y el rendimiento alcanzado por cada catalizador. Con la reacción 17 y 18 se puede observar que el rendimiento incrementa al aumentar la cantidad de catalizador presente. Sin embargo, el rendimiento que se alcanza no es significativo para ser considerado como bueno.

La reacción 19 muestra una mejora significativa en el rendimiento al disminuir tanto el porcentaje en peso del catalizador presente en la mezcla de reacción como la relación molar alcohol aceite.

Con estas tres reacciones es evidente el efecto adverso del incremento excesivo de la reacción alcohol: aceite en la reacción, se puede observar que la resistencia a la transferencia de masa es un factor de suma importancia que tiene un efecto en el rendimiento final.

**Tabla 13: Condiciones de reacción utilizando  $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como catalizador preparado mediante el método de precipitación**

RxN	Tipo de Boehmita precursora	Gramos de Urea (g)	* Gramos de calcio (g)	Relación molar aceite:alcohol	% wt catalizador	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)
17	10F4	10.16g	1.36g	1:15	9%	55°C	5h	7.4%
18	10F4	10.16g	1.36g	1:15	12%	55°C	5h	9.6 %
19	10F4	10.16g	1.13g	1:6	6%	55°C	5h	23.2%

\*Cantidad de calcio cargada teóricamente (100% de carga)

En la figura 22 localizada en la sección 3.31, se observa el análisis de rayos X realizado al catalizador utilizado en la reacción 18, en este análisis se puede apreciar que a pesar de formarse la fase gamma y estar presente el CaO también se identifican dos especies más:  $\text{Na}_{1.44} \text{Si}_{136}$  y  $\text{NaCaAlSi}_2 \text{O}_7$  que como se puede observar tiene un efecto negativo en el rendimiento de la reacción.

El método de precipitación para la preparación del catalizador no muestra buenos rendimientos en la reacción de transesterificación por lo que no se puede considerar como el método indicado.

### **Impregnación Húmeda**

Se llevaron a cabo cuatro reacciones (14, 15, 16 y 20) con la intención de comparar parámetros del método de impregnación húmeda, así como, comparar el rendimiento obtenido al final de la reacción con el rendimiento alcanzado cuando se prepara el catalizador mediante el método de



impregnación seca y precipitación.

Las reacciones 14, 15 y 16 se realizaron bajo las mismas condiciones de reacción variando únicamente el tipo de bohemita precursora. La reacción 16 y 20 de nueva cuenta muestran el efecto que tiene el aumento de la relación molar en el rendimiento final alcanzado.

En la tabla 14, se muestra el rendimiento que alcanzó cada uno de los catalizadores preparados.

**Tabla 14: Condiciones de reacción utilizando  $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como catalizador preparado mediante el método impregnación húmeda**

RxN	Catalizador	Relación molar	*Gramos de calcio cargado (g)	wt % catalizador	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
14	18HT	1:6	1.13g	6%	55°C	5h	92.8%
15	18N4-80	1:6	1.13g	6%	55°C	5h	90.5%
16	10F4	1:6	1.13g	6%	55°C	5h	97.5%
20	10F4	1:12	1.13g	6%	55°C	5h	85%

\* Cantidad de calcio cargada teóricamente (100% de carga). .

El secado de la impregnación húmeda se realiza mediante una estufa a temperatura constante por cierto periodo de tiempo, se seleccionó el 20% de calcio cargado (1.13g) ya que si se incrementa el porcentaje se requiere mayor cantidad de agua para poder disolver completamente el acetato de calcio y por lo tanto se necesita un tiempo más prolongado de secado (más de 4 días) alargando considerablemente el periodo de preparación del catalizador.

En la figura 24 localizada en la sección 3.31, se puede observar el análisis de rayos X realizado al catalizador utilizado en la reacción 14, en este análisis se detectan especies que como se puede apreciar en el rendimiento tienen un efecto positivo en la actividad catalítica.

El método de impregnación húmeda alcanza altos rendimientos de conversión y es técnicamente más fácil de realizar.

### **Impregnación Seca**

Se realizaron cinco reacciones (21, 22, 23, 24, 25) haciendo uso del catalizador  $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparado mediante impregnación seca.

En la tabla 15, se enlistan los parámetros de reacción que se utilizaron durante la experimentación. Durante estas cinco reacciones el rendimiento que se obtiene al final de la reacción no es adecuado para considerar al método de impregnación seca como bueno para la



preparación del catalizador.

La reacción 21 y 22 contienen la misma cantidad de calcio cargado y se observa un aumento insignificante en el rendimiento al duplicar el porcentaje en peso de catalizador presente en la reacción, cabe señalar que estas dos reacciones se realizaron bajo una relación molar grande (1:15) que como se mencionó anteriormente tiene un efecto negativo en el rendimiento.

En la reacción 23 y 24 se redujo el porcentaje de calcio cargado y específicamente en la reacción 24 se incrementó la relación molar a 1:18, a pesar de las condiciones desfavorables para la reacción (mayor transferencia de masa y menor cantidad de calcio) el rendimiento alcanzado no supera el 5%.

La reacción 25 incrementa el rendimiento alcanzado al utilizar una relación molar 1:6 y cargar teóricamente 1.16 gramos de calcio.

**Tabla 15: Condiciones de reacción utilizando  $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como catalizador preparado mediante el método impregnación seca**

RxN	Catalizador	Relación molar	Gramos de calcio cargado (g)	wt % catalizador	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
21	18HT	1:15	1g	3%	55°C	5 h	3.9%
22	18N4-80	1:15	1g	6%	55°C	5 h	4.4%
23	10F4	1:15	0.5g	6%	55°C	5 h	3.4%
24	10F4	1:18	0.5g	7%	55°C	5 h	4.3%
25	10F4	1:6	1.16g	6%	55°C	5 h	10.7%

En la figura 23 localizada en la sección 3.31, se puede observar el análisis de rayos X realizado al catalizador utilizado en la reacción 25, los bajos rendimientos que alcanza la reacción de transesterificación al hacer uso de un catalizador preparado por este método se ven impactados por la formación de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) especie que no presenta actividad catalítica.

Debido a la formación de especies que inhiben la actividad catalítica se concluye que el método de impregnación seca no es adecuado para la preparación del catalizador.

### **Impregnación secuencial en monolitos**

Se llevó a cabo la impregnación secuencial húmeda y precipitación secuencial en monolitos de alúmina con el objetivo de incrementar la carga metálica y hacer más eficiente el catalizador. Se realizaron cuatro ciclos seguidos de impregnación, el detalle de cada ciclo se describe en el anexo 3.



Para conocer el porcentaje en peso del catalizador que se encuentra fuertemente adherido a la superficie del monolito una vez concluido el ciclo de impregnación, secado y activado se hizo pasar un flujo constante de aire a través del monolito con una presión de 1.5 atmosferas por un periodo de 5 minutos con el objetivo de eliminar el polvo que no se encontraba adherido al monolito. Al finalizar la impregnación secuencial se realizaron dos reacciones (26 y 27) haciendo uso de los monolitos previamente impregnados. En la tabla 16 se puede observar el porcentaje en peso cargado en cada monolito al finalizar los cuatro ciclos de impregnación y precipitación.

**Tabla 16: Efecto del método de preparación de catalizador en el porcentaje en peso impregnado en monolitos de alúmina.**

Crisol	Monolito	Alúmina	$W_0$ (g)	$W_f$ (g)	%wt/wt
Crisol 1	S	Impregnación húmeda secuencial	1.452	1.484	2.2%
	G		2.166	2.451	13.2%
Crisol 2	S		2.231	2.431	9.0%
	G		3.997	4.427	10.8%
<hr/>					
Crisol 3	S	Precipitación	1.279	1.540	20.4%
	G		4.277	4.684	9.5%
Crisol 4	S		1.797	2.654	47.7%
	G		2.387	3.013	26.2%

Donde

$W_0$  Peso inicial del monolito

$W_f$  Peso del monolito después de los 4 ciclos de impregnación

% wt/wt Porcentaje en peso impregnado en el monolito

Nota: la denominación S y G se realizó con el único objetivo de identificar los monolitos en cada crisol. S denotaba al más pequeño y G al más grande.

Al comparar el porcentaje en peso que es posible retener en la superficie del monolito después de la prueba de adhesión se observa que se obtiene un mayor porcentaje cuando se utiliza el método de preparación por precipitación secuencial. La urea permite una mayor impregnación en los monolitos, la cantidad de sólido cargada en el monolito después de cada ciclo de impregnación es visiblemente mayor. También es importante considerar que los monolitos más pequeños del crisol 3 y 4 permiten una mayor cantidad de carga lo que nos indica que el tamaño de los monolitos juega un papel importante en la impregnación.



Con la finalidad de comparar los métodos para soportar el CaO se evaluaron los monolitos en la reacción de transesterificación, únicamente se modificó el %wt de catalizador presente en la mezcla de reacción debido a que los monolitos tenían pesos diferentes. Una de las observaciones más importantes durante estas dos reacciones fue el tiempo de reacción, ya que para ambas reacciones el tiempo requerido para alcanzar el rendimiento reportado fue de 4 horas. En la tabla 17, se muestra el rendimiento alcanzado por cada reacción.

**Tabla 17: Condiciones de reacción utilizando CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador preparado mediante el método impregnación húmeda secuencial y precipitación secuencial.**

RxN	Preparación	Relación molar	wt % catalizador	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
26	Impregnación húmeda secuencial	1:6	13.5%	55	4	21.8%
27	Precipitación secuencial	1:6	15%	55	4	99.9%

El tiempo de reacción para ambos experimentos fue el mismo. Sin embargo, se alcanzó un mayor rendimiento en la reacción 27.

Aunque el porcentaje en peso de catalizador es ligeramente diferente se observa una diferencia notoria en el rendimiento alcanzado por cada reacción, identificando a la precipitación como mejor método de impregnación secuencial en monolitos.

Por otro lado, durante el desarrollo de las reacciones se observaron ventajas técnicas al hacer uso de catalizadores impregnados secuencialmente ya que el CaO al estar soportado en monolitos simplificaba los pasos subsiguientes de separación reduciendo el tiempo que se tenía que someter la mezcla para separar las fases presentes.

### 3.23 EFECTO DEL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN EN EL PORCENTAJE DE CALCIO CARGADO

Para realizar una comparación entre los métodos de impregnación húmeda y seca se realizó el análisis mediante absorción atómica para medir el calcio presente en cada catalizador. El catalizador, impregnado, secado y activado se pesó y se prepararon soluciones que a su vez se diluyeron tal como se indica en la sección 2.421

En la tabla 18 se muestran los resultados del análisis de espectrometría de absorción atómica.

**Tabla 18: comparación del efecto del método de impregnación húmeda y seca en el porcentaje de calcio cargado**

RXN	Método de impregnación	% de calcio impregnado realmente	Rendimiento (%)
25	seca	22.8%	10.7%
16	Húmeda	17.7%	97.5%

Comparando el porcentaje de calcio cargado en los catalizadores preparados por el método de impregnación seca y húmeda, se observa que aunque la impregnación seca retiene mayor cantidad de calcio el rendimiento final de la reacción no es significativo, como se explicó anteriormente esto se debe a que las especies que se forman no presentan actividad catalítica en la transesterificación.

### 3.3 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

#### 3.31 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Con el objetivo de verificar los parámetros de calcinación propuestos por SASOL para la obtención de gamma alúmina se calcino una muestra de boehmita a 500°C durante 5 horas; de acuerdo al análisis de la difracción mostrado en la figura 21, no es posible asegurar la existencia de esta fase en la muestra ya que la mayoría de las señales quedan traslapadas o a nivel de ruido mientras que la señal en 2theta 10 grados podría corresponder al porta muestra.

#### ❖ Verificación de los parámetros de calcinación proporcionados por SASOL

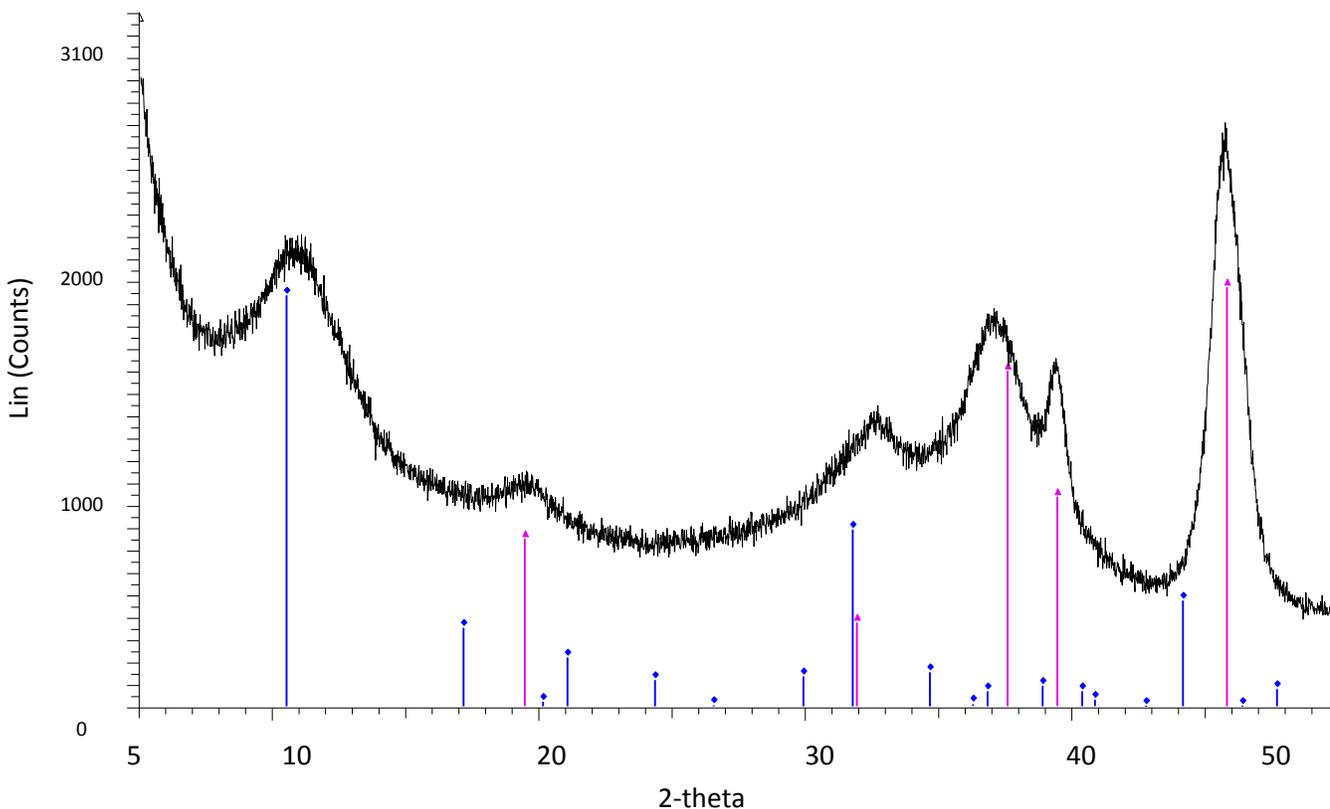


Figura 21: Patrón de difracción de rayos X boehmita calcinada a 550°C por 5 horas

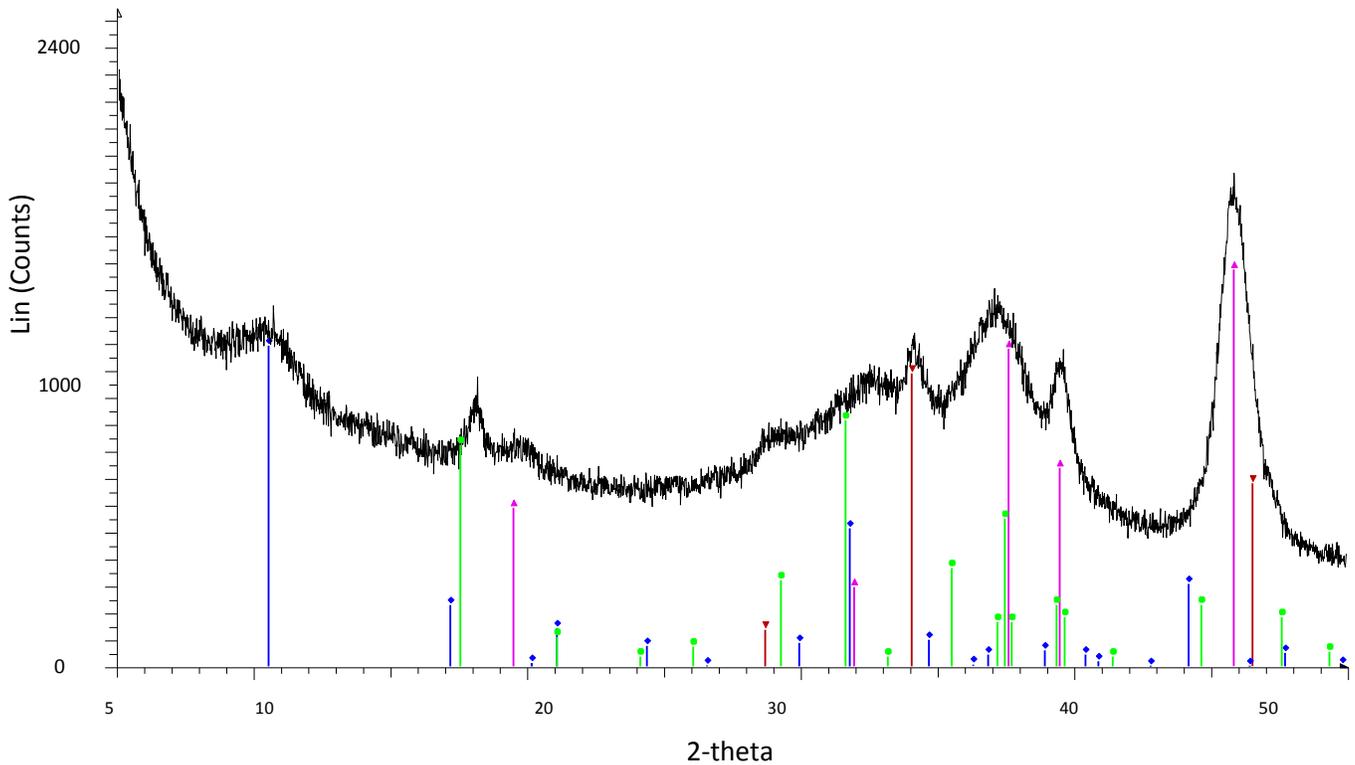
De acuerdo a los elementos presentes en la muestra, al compararla con la base de datos se encontraron las siguientes especies:

- ▲ Óxido de aluminio-  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- ◆ Silicio de sodio

A pesar de utilizar las condiciones de calcinación reportadas en la literatura para la transformación de la bohemita a la fase  $\gamma$ <sup>39</sup>, el difractograma no asegura la existencia de la fase  $\gamma$  por lo que la temperatura de calcinación se considerara de 800°C por 9 horas.

Con el objetivo de entender el comportamiento de los catalizadores en la reacción de transesterificación, se realizaron análisis de difracción de rayos X a tres catalizadores preparados por diferentes métodos: Precipitación, impregnación seca, impregnación húmeda.

❖ **Difractograma del catalizador preparado por el método de precipitación**

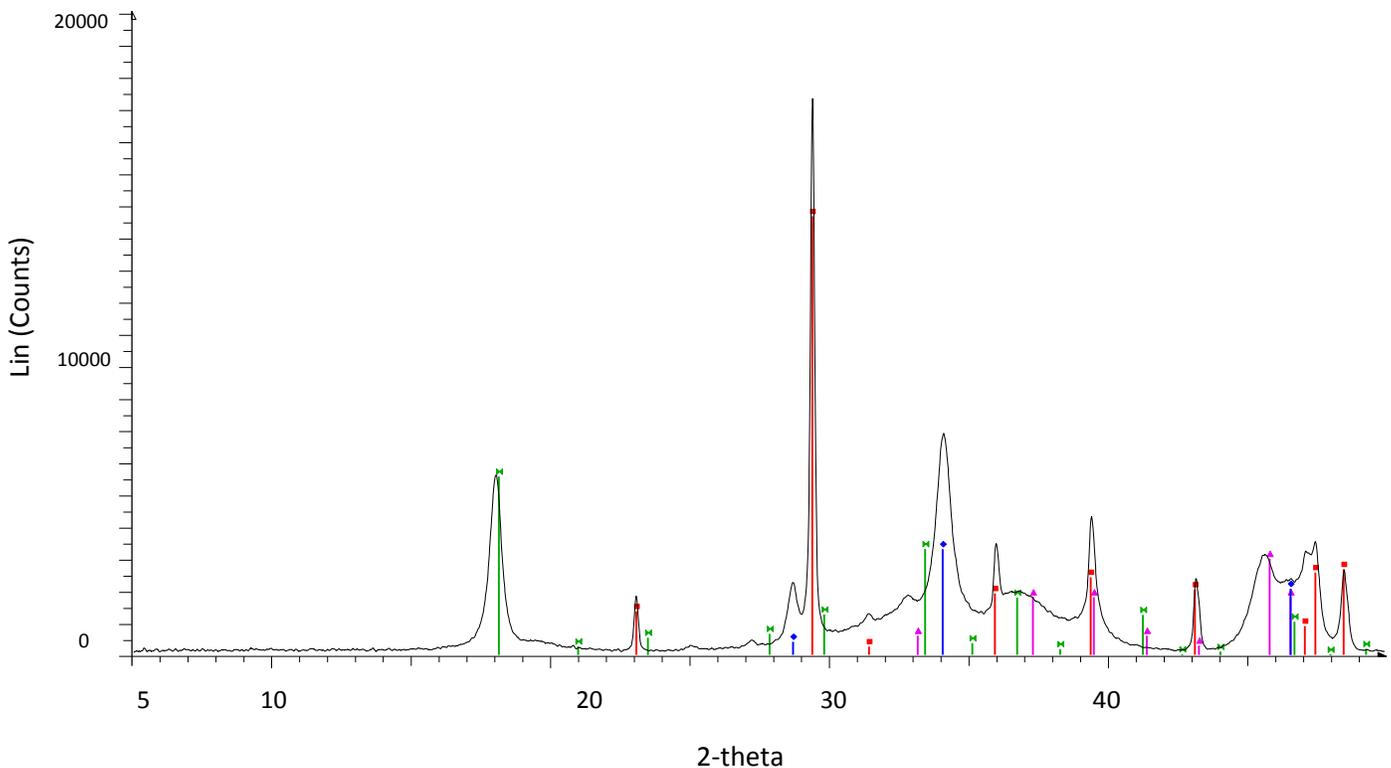


**Figura 22: Patrón de difracción de rayos X de  $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparado por el método de precipitación**

De acuerdo a los elementos presentes en la muestra, al compararla con la base de datos se encontraron las siguientes especies:

	Nombre	Formula
▲	*Gama-Óxido de aluminio	Gama- $\text{Al}_2\text{O}_3$
▼	Óxido de calcio	$\text{CaO}$
◆	Sodio silicio	$\text{Na}_{1.44}\text{Si}_{136}$
●	Sodio calcio aluminio silicato	$\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7$

❖ **Difractograma del catalizador preparado por el método de impregnación seca**

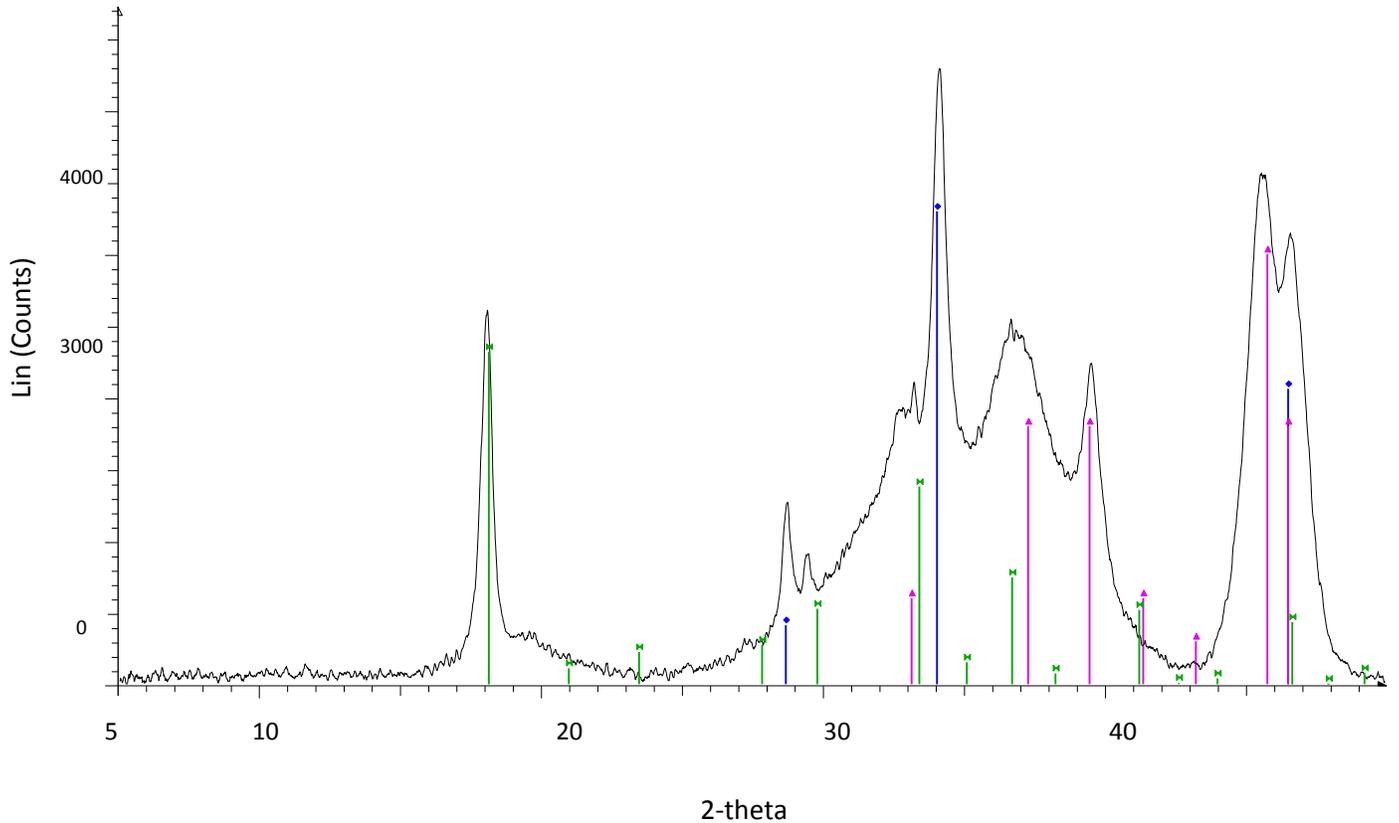


**Figura 23: Patrón de difracción de rayos X de  $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparado por el método de impregnación seca**

De acuerdo a los elementos presentes en la muestra, al compararla con la base de datos se encontraron las siguientes fases:

	Nombre	Fórmula
◆	Óxido de calcio	$\text{CaO}_4$
⊠	Syn-Mayenita	$\text{Ca}_{11.3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32.3}$
■	Calcita	$\text{CaCO}_3$
▲	Gama-Óxido de aluminio	$\text{Al}_2\text{O}_3$

❖ Difractograma del catalizador preparado por el método de impregnación húmeda



**Figura 24:** patrón de difracción de rayos X de  $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparado por el método de impregnación húmeda

De acuerdo a los elementos presentes en la muestra, al compararla con la base de datos se encontraron las siguientes fases:

	Nombre	Fórmula
	Óxido de calcio	$\text{CaO}_4$
	Syn-Mayenita	$\text{Ca}_{11.3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32.3}$
	Gama-Óxido de aluminio	$\text{Al}_2\text{O}_3$



### 3.4 COMPARACIÓN DE LA EVALUACIÓN CATALÍTICA

Los métodos y técnicas experimentales para la preparación de catalizadores son particularmente importantes, pues la composición química no es en sí misma suficiente para determinar la actividad catalítica. Las propiedades físicas tales como el área de superficie, tamaño de poro, tamaño de partícula y estructura de la misma también tienen influencia sobre la actividad. Estas propiedades quedan determinadas en buena parte por los procedimientos de preparación.

Con el objetivo de precisar los pasos para la preparación del catalizador que se usó en la transesterificación del aceite de cártamo para la obtención de biodiesel se analizan los resultados de la reacción 16, 19 y 25 que se realizaron bajo las mismas condiciones de reacción variando únicamente el método de preparación de cada catalizador.

**Tabla 19: Efecto del método de preparación del catalizador en el rendimiento de la reacción.**

RxN	catalizador	Método de preparación	Gramos de calcio (g)	Relación molar	%wt catalizador	Rendimiento (%)
1	CaO	-	1.9g	1:6	3.4%	99 %
19	CaO/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Precipitación	1.13g	1:6	6%	23.2%
16	CaO/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnación húmeda	1.13g	1:6	6%	97.5%
25	CaO/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnación seca	1.16g	1:6	6%	10.7%
	CaO/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnación húmeda secuencial	-	1:6	13.5%	91.8%
	CaO/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Precipitación secuencial	-	1:6	15%	99.9%

La precipitación secuencial demostró ser el método de preparación más efectivo debido a que alcanza un rendimiento mayor en un menor tiempo.



## Capítulo 4. Conclusiones



#### 4. CONCLUSIONES

---

- ❖ En las condiciones de reacción estudiadas, la actividad catalítica de la boehmita y gamma alúmina no es significativa en la reacción de transesterificación ya que no se obtiene un rendimiento de reacción significativo.
- ❖ El precursor de alúmina que se recomienda es el Dispal 10F4 debido a que se consigue un mayor rendimiento (97.5%) comparada con los precursores 18HT y 18N4-80 que alcanzan un 92.8% y 90.5% respectivamente.
- ❖ El método para soportar el CaO sobre alúmina tiene un efecto directo en el rendimiento de la reacción, dependiendo de la metodología de preparación se forman diferentes especies que determinan el comportamiento del catalizador en la reacción de transesterificación.
- ❖ El método adecuado para soportar el CaO en gamma alúmina es la precipitación secuencial, ya que se puede depositar una mayor cantidad de calcio en el soporte obteniendo hasta un 99.9% de rendimiento en cuatro horas de reacción.
- ❖ Debido al efecto negativo de la transferencia de masa en la transesterificación de ésteres metílicos, el incremento de la relación molar alcohol:aceite tiene un impacto significativo en el rendimiento de la reacción, se seleccionó una relación molar 1:6 como parámetro óptimo.



# BIBLIOGRAFÍA

A decorative graphic consisting of several overlapping rectangular shapes in shades of gray and black, positioned to the right of the title box.



## BIBLIOGRAFÍA

---

1. Granados ML, Poves MDZ, Alonso DM, et al. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Appl Catal B Environ*. 2007;73(3-4):317-326. doi:10.1016/j.apcatb.2006.12.017.
2. Demirbas A. Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide. *Energy Convers Manag*. 2007;48(3):937-941. doi:10.1016/j.enconman.2006.08.004.
3. Zabeti M, Mohd W, Wan A, Aroua MK. Activity of solid catalysts for biodiesel production : A review. *Fuel Process Technol*. 2009;90(6):770-777. doi:10.1016/j.fuproc.2009.03.010.
4. Yan S, Lu H, Liang B. Supported CaO catalysts used in the transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production. *Energy and Fuels*. 2008;22(1):646-651. doi:10.1021/ef070105o.
5. Fernandez-Linares L, Montiel-Montoya J, Millan-Oropeza A, Badillo-Corona J. Producción de biodiesel y bioetanol: ¿Una alternativa sustentable a la crisis energética? *Ra Ximhai*. 2012;8:101-115.
6. Default @ [www.energia.gob.mx](http://www.energia.gob.mx).  
<http://www.energia.gob.mx/portal/Default.aspx?id=2927>.
7. UNE-EN 14103\_CONTENIDO ÉSTER.PDF.
8. Smith S. Biodiesel Analysis for Inorganic Contaminants Using the Optima 8000 ICP-OES with Flat Plate Plasma Technology.
9. Cao P, Dubé M a., Tremblay AY. High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor. *Biomass and Bioenergy*. 2008;32(11):1028-1036. doi:10.1016/j.biombioe.2008.01.020.
10. Vujicic D, Comic D, Zarubica a., Micic R, Boskovic G. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. *Fuel*. 2010;89(8):2054-2061. doi:10.1016/j.fuel.2009.11.043.
11. Lee D-W, Park Y-M, Lee K-Y. Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis. *Catal Surv from Asia*. 2009;13(2):63-77. doi:10.1007/s10563-009-9068-6.
12. Verziu M, Coman SM, Richards R, Parvulescu VI. Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts. *Catal Today*. 2011;167(1):64-70. doi:10.1016/j.cattod.2010.12.031.
13. Verziu M, Florea M, Simon S, et al. Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous alumina supported alkaline fluorides — Evidences of the nature of the active site and catalytic performances. *J Catal*. 2009;263(1):56-66. doi:10.1016/j.jcat.2009.01.012.
14. Liu X, He H, Wang Y, Zhu S, Piao X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*. 2008;87(2):216-221. doi:10.1016/j.fuel.2007.04.013.



15. Zhu H, Wu Z, Chen Y, et al. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. *Chinese J Catal.* 2006;27(5):391-396. doi:10.1016/S1872-2067(06)60024-7.
  16. Tang Y, Gu X, Chen G. 99 % yield biodiesel production from rapeseed oil using benzyl bromide-CaO catalyst. *Environ Chem Lett.* 2013;11:203-208. doi:10.1007/s10311-013-0403-9.
  17. Zabeti M, Daud WMAW, Aroua MK. Optimization of the activity of CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for biodiesel production using response surface methodology. *Appl Catal A Gen.* 2009;366(1):154-159. doi:10.1016/j.apcata.2009.06.047.
  18. Tonetto GM, Marchetti JM. Transesterification of soybean oil over Me/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me = Na, Ba, Ca, and K) catalysts and monolith K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-cordierite. *Top Catal.* 2010;53(7491):755-762. doi:10.1007/s11244-010-9459-y.
  19. Luz Martínez S, Romero R, López JC, Romero A, Sánchez Mendieta V, Natividad R. Preparation and characterization of CaO nanoparticles/NaX zeolite catalysts for the transesterification of sunflower oil. *Ind Eng Chem Res.* 2011;50(5):2665-2670. doi:10.1021/ie1006867.
  20. Xie W, Zhao L. Production of biodiesel by transesterification of soybean oil using calcium supported tin oxides as heterogeneous catalysts. *Energy Convers Manag.* 2013;76:55-62. doi:10.1016/j.enconman.2013.07.027.
  21. Samart C, Chaiya C, Reubroycharoen P. Biodiesel production by methanolysis of soybean oil using calcium supported on mesoporous silica catalyst. *Energy Convers Manag.* 2010;51(7):1428-1431. doi:10.1016/j.enconman.2010.01.017.
  22. D'Cruz A, Kulkarni MG, Meher LC, Dalai AK. Synthesis of biodiesel from canola oil using heterogeneous base catalyst. *JAACS, J Am Oil Chem Soc.* 2007;84:937-943. doi:10.1007/s11746-007-1121-x.
  23. Chen YH, Huang YH, Lin RH, et al. Biodiesel production in a rotating packed bed using K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid catalyst. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2011;42(6):937-944. doi:10.1016/j.jtice.2011.05.007.
  24. aceites-grasas1 @ www.scientificpsychic.com.  
<http://www.scientificpsychic.com/fitness/aceites-grasas1.html>.
  25. Vicente Pardal ACD. Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales : nuevos métodos de síntesis. 2012:307.  
[http://dehesa.unex.es:8080/xmlui/bitstream/handle/10662/326/TDUJEX\\_2012\\_Pardal.pdf?sequence=1](http://dehesa.unex.es:8080/xmlui/bitstream/handle/10662/326/TDUJEX_2012_Pardal.pdf?sequence=1).
  26. Alenezi R, Santos RCD, Raymahasay S, Leeke G a. Improved biodiesel manufacture at low temperature and short reaction time. *Renew Energy.* 2013;53:242-248. doi:10.1016/j.renene.2012.11.019.
  27. Universidad Nacional Autonoma de Mexico. Hoja de seguridad metanol. 2012:1-4.
-



<http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/9metanol.pdf>.

28. Okullo A, Temu AK, Ntalikwa JW. Transesterification Reaction Kinetics of Jatropha Oil for Biodiesel Production. 2006:221-227.
  29. Likozar B, Levec J. Effect of process conditions on equilibrium, reaction kinetics and mass transfer for triglyceride transesterification to biodiesel: Experimental and modeling based on fatty acid composition. *Fuel Process Technol.* 2014;122:30-41. doi:10.1016/j.fuproc.2014.01.017.
  30. Komers K, Stloukal R, Machek J, Skopal F, Komersová A. Biodiesel fuel from rapeseed oil, methanol, and KOH. Analytical methods in research and production. *Lipid - Fett.* 1998;100(11):507-512. doi:10.1002/(SICI)1521-4133(199811)100:11<507::AID-LIP1507>3.0.CO;2-6.
  31. Jose S, Coustille JL, Perrin JL, et al. Transesterification Kinetics of Soybean Oil. 1986;63(10).
  32. Zu Y, Tang J, Zhu W, et al. Graphite oxide-supported CaO catalysts for transesterification of soybean oil with methanol. *Bioresour Technol.* 2011;102(19):8939-8944. doi:10.1016/j.biortech.2011.07.032.
  33. Wen L, Wang Y, Lu D, Hu S, Han H. Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil. *Fuel.* 2010;89(9):2267-2271. doi:10.1016/j.fuel.2010.01.028.
  34. Peterson CL, Cook JL, Thompson JC, Taberski JS. *Cfbp.* 2002;18(1):5-11.
  35. Huang W, Tang S, Zhao H, Tian S. Activation of commercial CaO for biodiesel production from rapeseed oil using a novel deep eutectic solvent. *Ind Eng Chem Res.* 2013;52(34):11943-11947. doi:10.1021/ie401292w.
  36. Search H, Journals C, Contact A, Iopscience M, Address IP. Investigating the optimum conditions for the formation of calcium oxide, used for CO<sub>2</sub> sequestration, by thermal decomposition of calcium acetate. 012075. doi:10.1088/1742-6596/371/1/012075.
  37. Gómez Rosales ZE. Determinación de la estabilidad de las fases cristalinas de la Alúmina. 2006:65.
  38. Sasol. DISPERAL®/DISPAL® High purity dispersible aluminas. 2003.
  39. GmbH SG. Sasol Germany GmbH.
  40. Publications O. United States Patent [ 19 ] Date of Patent : 1998:1-4.
  41. Corona Treviño L. Books @ Books.Google.Com.Mx. 2005:144. [http://books.google.com.mx/books?id=eRPmmpaGUiOC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.mx/books?id=eRPmmpaGUiOC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false).
  42. [www.FreeLibros.me](http://www.FreeLibros.me).
-



43. espectrometra\_de\_absorción\_atómica @ www.espectrometria.com.  
[http://www.espectrometria.com/espectrometra\\_de\\_absorción\\_atómica](http://www.espectrometria.com/espectrometra_de_absorción_atómica).
44. Propiedades de ácidos grasos.



# ANEXOS



---



ANEXO 1: PARÁMETROS Y CONDICIONES DE REACCIÓN

Tabla	RxN	Tipo de Boehmita	Catalizador	Gramos de Calcio	Peso catalizador (g)	Peso Aceite (g)	Peso metanol (g)	Relación Aceite:metaol	%wt	Rpm X100	Temperatura (°C)	Tiempo Horas	Rendimiento (%)
8	1	-	CaO	1.9	2.721	80.32	17.76	1:6	3.4%	9	55°C	5	99.0%
	2	-	CaO	1.9	2.720	81.02	26.54	1:9	3.4%	9	55°C	5	94.3%
	3	-	CaO	1.9	2.723	80.10	35.34	1:12	3.4%	9	55°C	5	94.8%
9	4	-	Acetato de calcio	0.55	2.429	80.64	35.26	1:12	3%	9	56°C	5	0.5%
	5	-	Acetato de calcio	1.1	4.84	80.05	35.67	1:12	6%	9	56°C	5	1.1%
	6	-	Acetato de calcio	1.67	7.35	81.57	34.51	1:12	9%	9	56°C	5	10.4%
	7	-	Acetato de calcio	6.46	28.4	80.62	35.5	1:12	35%	9	56°C	5	45.1%
10	8	18HT	Sin tratamiento	0	4.893	81.25	17.65	1:6	6%	9	55°C	5	1.1%
	9	18N4-80	Sin tratamiento	0	4.789	80.57	17.89	1:6	6%	9	55°C	5	1.2%
	10	10F4	Sin tratamiento	0	4.763	80.02	17.45	1:6	6%	9	55°C	5	1.4%
11	11	18HT	Calcinado	0	4.823	81.24	17.53	1:6	6%	9	55°C	5	1.2%
	12	18N4-80	Calcinado	0	4.799	80.58	16.69	1:6	6%	9	55°C	5	1.3%
	13	10F4	Calcinado	0	4.820	81.43	17.98	1:6	6%	9	55°C	5	2.6%
12	14	18HT	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.13	4.901	81.02	17.71	1:6	6%	9	55°C	5	92.8%
	15	18N4-80	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.13	4.94	80.10	17.56	1:6	6%	9	55°C	5	90.5%
	16	10F4	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.13	4.978	81.08	17.73	1:6	6%	9	55°C	5	97.5%
13	17	10F4	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> urea	1.36	7.51	30.02	16.66	1:15	9%	9	55°C	5	7.4%
	18	10F4	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> urea	1.36	3.063	25.81	14.9	1:15	12%	9	55°C	5	9.6%
	19	10F4	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> urea	1.13	4.803	80.23	18.37	1:6	6%	9	55°C	5	23.2%
14	20	10F4	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.13	4.827	80.26	35.90	1:12	6%	9	55°C	5	85%
15	21	18HT	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2.56	80.52	44.86	1:15	3%	9	55°C	5	3.9%
	22	18N4-80	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5.45	81.74	44.37	1:15	7%	9	55°C	5	4.4%



	23	10F4	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	5.30	80.23	44.53	1:15	7%	9	55°C	5	<b>3.4%</b>
	24	10F4	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	5.64	80.25	52.69	1:18	7%	9	55°C	5	<b>4.3%</b>
	25	10F4	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.16	4.75	80.03	17.65	1:6	6%	9	55°C	5	<b>10.7%</b>
17	26	Monolitos	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	10.79	80.32	17.45	1:6	13.5%	9	55°C	4	<b>21.8%</b>
	27	Monolitos	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	11.89	81.13	17.96	1:6	15%	9	55°C	4	<b>99.9%</b>

**Tabla 20: Resumen de variables de estudio de las reacciones**

## ANEXO 2: DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR DEL ACEITE DE CÁRTAMO

En base a la bibliografía consultada<sup>44</sup>, se determinaron los moles de cinco ácidos grasos presentes en el aceite de cártamo.

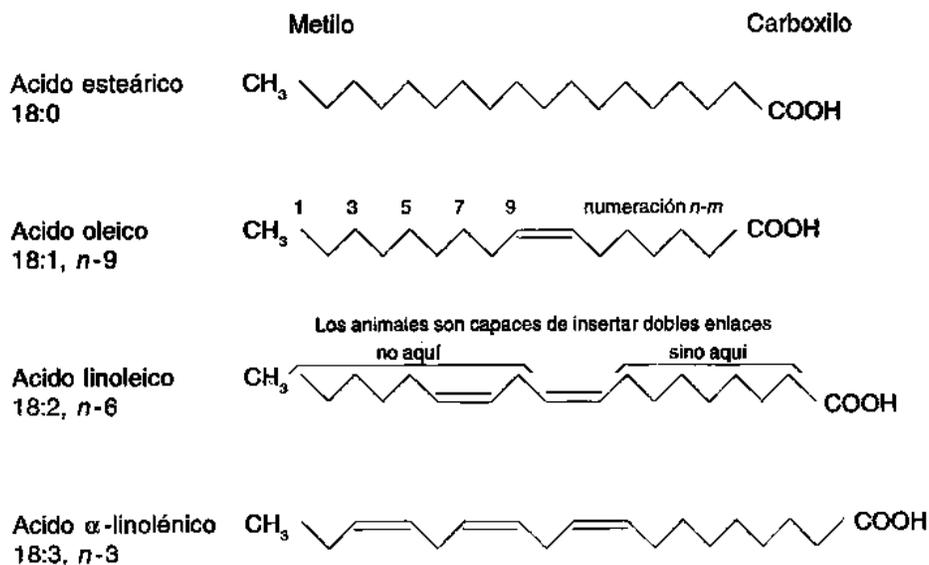


Figura 25: Estructura de ácidos grasos

Nota: se usó una base de 100 gramos de aceite para el cálculo.

PM Ácidos Grasos ( g/mol)	Fracción Masas de ácidos grasos (100g base de aceite)				
	Palmítico	Esteárico	oleico	linoleico w6	alfa-linoleico
	256.4	284.48	282	278.43	278.43
Cártamo (g)	7	2	13	78	0
MOLES	0.027	0.007	0.046	0.280	0.000

Por lo tanto, los moles totales en 100 g de aceite son:

$$(0.027+0.007+0.046+0.280+0)=0.3605\text{moles}$$

Determinación de la fracción molar de cada ácido graso presente:

Fracción Molar				
Palmítico	Esteárico	oleico	linoleico w6	alfa-linoleico
0.076	0.019	0.128	0.777	0.000

El peso molecular de la mezcla de ácidos grasos es:

$$(0.076*256.4\text{g/mol})+(0.019*284.48\text{g/mol})+(0.128*282\text{g/mol})+(0.777*278.43\text{ g/mol})+(0*278.43\text{ g/mol})=277.34\text{ g/mol}$$

Debido a la estructura molecular del ácido graso, para calcular el peso molecular del aceite se debe considerar tres veces el peso molecular de la mezcla de ácidos grasos y el peso molecular de la estructura de glicerina (3 carbonos y 5 hidrógenos) :

$$\text{PM aceite: } (3)(277.34\text{g/mol})+41.07\text{g/mol}= 873.08 \text{ g/mol}$$

**ANEXO 3: DETALLE DE IMPREGNACIÓN SECUENCIAL EN MONOLITOS**

Impregnación secuencial de monolitos							
Impregnación húmeda secuencial				Precipitación			
<b>Ciclo 1</b>							
Peso inicial de los cubos							
Crisol 1		Crisol 2		Crisol 3		Crisol 4	
Peso Small: 1.452 g	Peso Big: 2.166 g	Peso Small: 2.231 g	Peso Big: 3.997 g	Peso Small: 1.279 g	Peso Big: 4.277g	Peso Small: 1.797 g	Peso Big: 2.387 g
Calcinación de cubos							
Temperatura: 800°C Tiempo: 9 horas Rampa: 2°C/min				Temperatura: 800°C Tiempo: 9 horas Rampa: 2°C/min			
Peso final de los cubos							
Crisol 1		Crisol 2		Crisol 3		Crisol 4	
Peso S: 1.452 g	Peso G: 2.164 g	Peso S: 2.230 g	Peso G: 3.995 g	Peso S: 1.279 g	Peso G: 4.275 g	Peso S: 1.796 g	Peso G: 2.387 g
							
<b>Ciclo 2</b>							
Impregnación húmeda secuencial				Precipitación			
Agua desionizada: 50 mL Acetato de calcio: 10.014 g Agitación: 4 horas				Urea: 10.162 g Agua desionizada: 50 mL Acetato de calcio: 10.003 g Agitación: 4 horas			
Secar por 7 días 80°C				Secar por 7 días 80°C			
Peso de los cubos							
Crisol 1		Crisol 2		Crisol 3		Crisol 4	
Peso S: 1.468g	Peso G: 2.507g	Peso S: 2.813g	Peso G: 4.300g	Peso S: 2.039g	Peso G: 7.054g	Peso S: 3.415g	Peso G: 3.479g

Calcinación Temperatura: 800°C Tiempo: 9horas Rampa:2°C/min				Calcinación Temperatura: 800°C Tiempo: 9horas Rampa:2°C/min			
<b>Crisol 1</b>		<b>Crisol 2</b>		<b>Crisol 3</b>		<b>Crisol 4</b>	
Peso S: 1.459g	Peso G: 2.415g	Peso S: 2.313g	Peso G: 4.300g	Peso S: 1.535g	Peso G: 4.386g	Peso S: 2.397g	Peso G: 2.492g
							
<b>Ciclo 3</b>							
<b>Impregnación húmeda secuencial</b>				<b>Precipitación</b>			
Agua desionizada: 50mL Acetato de calcio:10.007g Agitación: 4 horas				Urea:10.164gr Agua desionizada:50mL Acetato de calcio: 10.010g Agitación: 4 horas			
Secar por 7 días 80°C Se dejaron secar en el horno, etiquetados y tapados				Secar por 7 días 80°C Se dejaron secar en el horno, etiquetados y tapados			
<b>Crisol 1</b>		<b>Crisol 2</b>		<b>Crisol 3</b>		<b>Crisol 4</b>	
Peso S: 1.549g	Peso G: 2.561g	Peso S: 2.880g	Peso G: 4.444g	Peso S: 3.430g	Peso G: 8.198g	Peso S: 4.144g	Peso G: 4.609g
Calcinación Temperatura: 800°C Tiempo: 9 horas Rampa:2°C/min				Calcinación Temperatura: 800°C Tiempo: 9 horas Rampa:2°C/min			
<b>Crisol 1</b>		<b>Crisol 2</b>		<b>Crisol 3</b>		<b>Crisol 4</b>	
Peso S: 1.463 g	Peso G: 2.430g	Peso S: 2.417g	Peso G: 4.359g	Peso S: 1.719g	Peso G: 4.569g	Peso S: 2.633g	Peso G: 2.671g
<b>Ciclo 4</b>							
<b>Impregnación húmeda secuencial</b>				<b>Precipitación</b>			
Agua desionizada: 50mL Acetato de calcio: 10.007g Agitación: 4 horas				Urea: 10.168gr Agua desionizada: 50mL Acetato de calcio: 10.019 g Agitación: 4 horas			
Secar por 7 días 80°C Se dejaron secar en el horno, etiquetados y tapados				Secar por 7 días 80°C Se dejaron secar en el horno, etiquetados y tapados			
<b>Crisol 1</b>		<b>Crisol 2</b>		<b>Crisol 3</b>		<b>Crisol 4</b>	



Peso S: 1.656 g	Peso G: 2.582g	Peso S: 2.996g	Peso G: 4.470g	Peso S: 4.043g	Peso G: 6.133g	Peso S: 5.075g	Peso G: 5.085g
Calcinación Temperatura:800°C Tiempo: 9horas Rampa: 2°C/min				Calcinación Temperatura:800°C Tiempo: 9horas Rampa: 2°C/min			
<b>Crisol 1</b>		<b>Crisol 2</b>		<b>Crisol 3</b>		<b>Crisol 4</b>	
Peso S: 1.484g	Peso G: 2.451g	Peso S: 2.431g	Peso G: 4.427g	Peso S: 1.540g	Peso G: 4.684g	Peso S: 2.654g	Peso G: 3.013g

